

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

AGNĖ BANKAUSKAITĖ

**HIDROTALCITO HIDROTERMINĖ SINTEZĖ,
SAVYBĖS IR PANAUDOJIMAS**

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2014, Kaunas

Disertacija rengta 2010–2014 metais Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Silikatų technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos valstybinis mokslo ir studijų fondas bei Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Kęstutis Baltakys (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

TURINYS

IVADAS	5
1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ	8
1.1 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų klasifikacija ir apibūdinimas	8
1.2 Hidrotalcitui giminingos struktūros junginių hidroterminė sintezė.....	11
1.3 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų terminis stabilumas.....	15
1.4 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas jonų mainų procesuose.....	20
1.5 Hidrotalcito adsorbcinės savybės	21
1.6 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas heterogeninėje katalizėje...	24
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA	29
2.1 Naudotos medžiagos.....	29
2.2 Tyrimų metodika	29
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	35
3.1 Žaliavų prigimties ir jų Mg/Al molinio santykio įtaka hidrotalcito kristalizacijai	35
3.1.1 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymas 4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O – Al(OH) ₃ – H ₂ O sistemoje.....	35
3.1.2 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymas 4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O – γ-Al ₂ O ₃ – H ₂ O sistemoje.....	38
3.1.3 Hidrotalcito susidarymas Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O – Al(OH) ₃ – H ₂ O sistemoje.....	41
3.1.4 Hidrotalcito susidarymas Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O – γ-Al ₂ O ₃ – H ₂ O sistemoje.....	45
3.2 Hidroterminės sintezės sąlygų įtaka hidrotalcito susidarymui 130 – 170 °C temperatūrų intervale.....	48
3.3 NaOH ir KOH įtaka hidrotalcito susidarymui 130–170 °C temperatūrų intervale.....	54
3.4 NaOH ir KOH įtaka hidrotalcito savitojo paviršiaus ploto parametrui.....	60
3.5 Hidrotalcito terminis stabilumas ir struktūros ypatybės 800–1000 °C temperatūrų intervale.....	65
3.6 Hidrotalcito su įsiterpusiais Na ⁺ jonais kristalų struktūros patikslinimas, taikant Rietveld ir Le Bail profilių sulginimų metodą.....	70
3.7 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas.....	73
3.7.1 Hidrotalcito taikymas cinko jonų chemisorbcijai vandeninėje terpėje..	74
3.7.2 Hidrotalcito panaudojimas pereinamųjų metalų jonų chemisorbcijai vandeninėje terpėje.....	81
3.7.3 Hidrotalcito taikymas naujos kartos katalizatorių gamybai	88
IŠVADOS	93
LITERATŪROS SĄRAŠAS	94
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS	108
PRIEDAI	111

SIMBOLIAI IR SANTRUMPOS

SDH – sluoksniuoti dvigubi hidroksidai
HTs – hidrotalcitui giminingos struktūros junginiai
HT – hidrotalcitas
K – kieta medžiaga
Hd – hidroksidai
C – karbonatai
Cl – halogenidai
S – sulfatai
RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė
FT-IR – infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė
VTA – vienalaikė terminė analizė
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
TGA – termogravimetrinė analizė
DTA – diferencinė terminė analizė
MS – masių spektroskopija
AAS – atominė adsorbcinė spektrinė analizė
 S_{BET} – savitojo paviršiaus ploto tyrimas, taikant Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodą
SEM – skenuojamoji elektroninė mikroskopija
EDS – energijos dispersijos rentgeno spektrometrija
V – vanduo
Grynas mišinys – mišinys sudarytas iš $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ir $Al(OH)_3$ ar $\gamma-Al_2O_3$

IVADAS

Temos aktualumas

Pastaraisiais metais vis plačiau tyrinėjami sluoksniuoti dvigubi hidroksidai, nes iškaitinti šie junginiai dėl savo unikalių savybių taikomi organinėje ir neorganinėje sintezėje, medicinos bei biotechnologijos pramonėje. Hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) priklauso sluoksniuotų dvigubų hidroksidų junginių grupei, kurie yra apibūdinami bendra formule $[Me_{1-x}^{2+}Me_x^{3+}(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, čia: Me^{2+} ir Me^{3+} yra divalentių ir trivalentių metalų katijonai, o A^{n-} yra n -valentis anijonas.

Šiuo metu įprasta daugiastadijinė hidrotalcito sintezė, t. y. pirmą stadiją – bendras nusodinimas: suspensija intensyviai maišoma 1 ar 3 valandas, palaikoma fiksuota pH vertė ($7 < pH < 13,2$); tikslinis produktas nuo kitų reagentų (Na_2SO_4 , $NaCl$, NH_4Cl ir t. t.) yra atskiriamas, taikant įvairius metodus (praplovimą, centrifugavimą ar ultrafiltravimą) bei sunaudojamas didelis vandens kiekis (kartais 10 ar net 100 kartų daugiau nei sveria pats produktas). Antrosios stadijos metu atliekamas pradinių medžiagų iškaitinimas (dažniausiai naudojama, kai pradinės medžiagos yra nitratai) bei neretai papildomai taikomas degimo-hidratacijos metodas ar hidroterminis apdorojimas. Tačiau literatūroje paskelbti tik fragmentiški duomenys apie hidrotalcito hidroterminę sintezę, kurios metu keičiant sąlygas (Mg/Al santykį, izoterminio išlaikymo temperatūrą ir trukmę), galima valdyti sintezės produktų kristalų dydį, kristališkumą, kristalų formą, mineralinės sudėties pastovumą, įterpti aktyvius komponentus, organinius/neorganinius jonus, kurie turi mažą molekulinę trauką šiai junginių grupei. Žinoma, kad šarminių metalų junginiai skatina hidrotalcito susidarymą bendro nusodinimo metu, tačiau duomenų apie pastarųjų įtaką hidrotalcito formavimuisi bei savitojo paviršiaus ploto parametrų kitimui hidroterminėmis sąlygomis rasti nepavyko. Be to, mokslinėje literatūroje paskelbta mažai rezultatų apie šarminių metalų junginių įtaką mišrių metalų oksidų susidarymui ir savybėms kietafazinio sukepimo metu bei aktyviųjų komponentų įterpimui į minėtų junginių struktūrą tiek hidroterminės sintezės, tiek chemisorbcijos metodais.

Todėl svarbu, nustačius palankiausias hidroterminės sintezės sąlygas (temperatūrą, pradines žaliavas ir t. t.) parinkti mažiau sudėtingą hidrotalcito susidarymo būdą, ištirti jo savybes ir panaudojimo katalizatorių nešiklių – mišrių metalų oksidų – gamyboje galimybes.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti hidroterminės sintezės sąlygų, žaliavų prigimties ir priedų įtaką hidrotalcito susidarymui ir savybėms bei pasiūlyti racionalias jo taikymo sritis.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti žaliavų prigimties, pradinio mišinio Mg/Al molinio santykio įtaką hidrotalcito savybėms ir susidarymui hidroterminėmis sąlygomis.
2. Išnagrinėti NaOH ir KOH įtaką hidroterminių reakcijų metu susidarančių tarpinių junginių sekai ir produktų savybėms.
3. Ištirti sintetinių modifikuotų hidrotalcitų terminio apdorojimo sąlygų įtaką mišrių metalų oksidų susidarymui.
4. Pritaikyti modifikuotus hidrotalcitus pereinamųjų metalų jonų chemisorbcijai.
5. Įvertinti hidrotalcito taikymą naujos kartos katalizatorių gamyboje.

Mokslinis naujumas

Nustatyta, kad hidroterminės sintezės sąlygomis hidrotalcito susidarymą lemia žaliavų prigimtis, pradinio mišinio Mg/Al molinis santykis, NaOH ir KOH priedų kiekis bei hidroterminės sintezės temperatūra ir trukmė. Nustatyta, kad chemisorbcijos metodas yra tinkamas aktyviųjų komponentų imobilizavimui iš jų druskų tirpalų į sintetinius hidrotalcitus.

Praktinė vertė

Pasiūlyta principinė mišrių metalų oksidų gavimo technologija, apjungianti žemose temperatūrose vykdomus hidroterminės sintezės (< 200 °C) ir kietafazijos sukepimo (800–1000 °C) procesus.

Darbo aprobavimas ir publikavimas

Disertacinio darbo tema paskelbtos 5 mokslinės publikacijos: 4 leidiniuose su citavimo indeksu įtrauktuose į Thomson Reuters Web of Science duomenų bazę: 2 publikacijos Science of Sintering, viena Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, viena Desalination and Water Treatment; likusi – kitame referuojamame leidinyje, įtrauktame į tarptautines duomenų bases.

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai paskelbti šešiuose pranešimuose, dalyvaujant keturiuose tarptautinėse mokslinėse konferencijose: tarptautinis kongresas „Medžiagotyra ir aplinkosauga (CIEM2010)“ (Alžyras, 2010); „5-oji Baltijos šalių silikatinių medžiagų konferencija“ (Latvija, 2011); „14-toji konferencija-mokykla: šiuolaikinės medžiagos ir technologijos“ (Palanga, 2012); „Antroji Centrinės ir Rytų Europos konferencija: terminė analizė ir kalorimetrija (CEEC-TAC2)“ (Vilnius; 2013) bei dvejose respublikinėse mokslinėse konferencijose: „15-oji jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“ Aplinkos apsaugos inžinerija“ (2012) ir „Doktorantų stažuotės (DS) užsienio mokslo centruose“ (2013).

Doktorantūros studijų metu dalyvauta nacionalinės kompleksinės programos „Medžiagų aukštosios technologijos kūrimas, tyrimas ir taikymas (VP1-3.1-ŠMM-08-K-01-014)“, mokslininkų grupių „Oksidinių ir silikatinių medžiagų

energiją tausojanti sintezės technologija (MIP 025/2014)“ bei „Studentų mokslinės veiklos skatinimas“ (stažuotė atlikta Rygos Technikos Universitete, Silikatinų Medžiagų Institute, Latvijoje; mokslinis konsultantas – Prof. Gundars Mezinskis) projektuose, kuriuos finansavo Lietuvos Mokslo Taryba.

Darbo apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūrinių duomenų analizė, metodinė dalis, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, 161 literatūros šaltinių sąrašas, 5 publikacijų disertacijos tema ir 6 pranešimų mokslinių konferencijų medžiagoje sąrašas bei 3 priedai. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 110 puslapiuose, įskaitant 12 lentelių ir 58 paveikslus.

Ginamieji disertacijos teiginiai

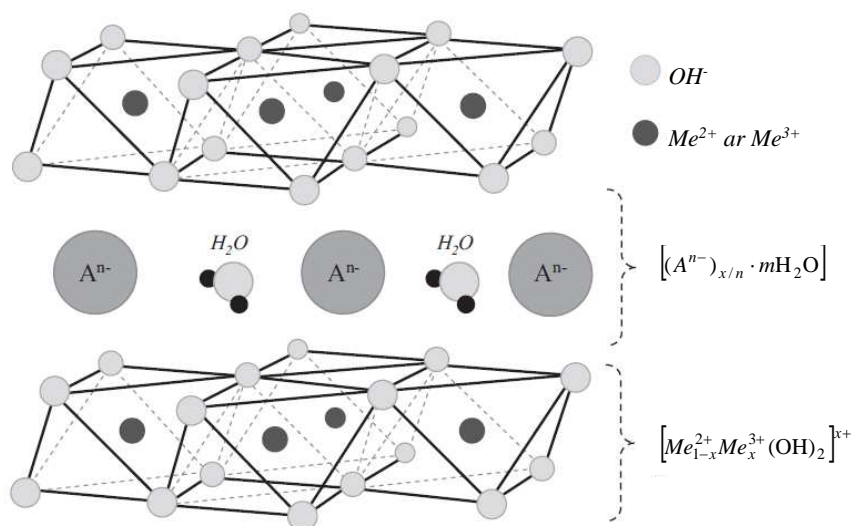
1. Mažinant pradiniame mišinyje Mg/Al molinį santykį iki 2 bei naudojant NaOH ir KOH priedus, galima sumažinti hidrotalcito hidroterminės sintezės temperatūrą ir/ar trukmę.
2. Mišrių metalų oksidų kietafazinio sukepimo sąlygos bei produktų paviršiaus mikrostruktūros parametrai priklauso nuo modifikuotų hidrotalcitų cheminės sudėties.

1. LITERATŪRINIŲ DUOMENŲ ANALIZĖ

1.1 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų klasifikacija ir apibūdinimas

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai (SDH) arba kitaip hidrotalcitui giminingsos struktūros junginiai (HTs) yra apibūdinami bendra formule $[Me_{1-x}^{2+}Me_x^{3+}(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, čia: Me^{2+} (pavyzdžiui, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) ir Me^{3+} (pavyzdžiui, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} ir kt.) yra divalenčių ir trivalenčių metalų katijonai, o A^{n-} (pavyzdžiui, CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , OH^- ir kt.) yra n -valentis anijonas. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad grynai SDH susidaro, kai x vertė kinta nuo 0,20 iki 0,33 [1–4]. Tačiau kartu su pastaraisiais junginiais sintezės metu gali išsikristalinti: bemitas (α - $AlOOH$), kai $x > 0,34$; hidromagnezitas ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$), kai $0,11 < x < 0,20$; ar $Mg(OH)_2$ bei hidromagnezito mišinys ($x < 0,11$) [5].

Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų struktūroje teigiamą krūvį turintys metalų hidroksidiniai sluoksniai $[Me_{1-x}^{2+}Me_x^{3+}(OH)_2]^{x+}$ tarpusavyje susijungia per anijonus (A^{n-})_{x/n} bei vandens molekules (1.1 pav.).



1.1 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų erdvinė kristalų gardelė [6]

Pagrindinis minėtų junginių grupės mineralas yra hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) – aliuminio ir magnio hidroksikarbonato hidratas, kurį pirmasis detaliai ištyrinėjo E. Manasse. Pastarojo junginio struktūra labai panaši į brusito, $Mg(OH)_2$, kurioje Mg^{2+} jonai oktaedriškai susijungę su hidroksilo grupėmis. Šie gretimi oktaedrai tarpusavyje susijungia per briaunas ir sudaro sluoksningą struktūrą (tai struktūra, kurioje galima išskirti periodiškai pasikartojančius atomų (molekulių, jonų) sluoksnius). Kadangi hidrotalcite dalis Mg^{2+} jonų yra pakeisti Al^{3+}

jonais, pagrindiniams sluoksniams yra būdingas teigiamas krūvis, kurį kompensuoja į tarp sluoksnių įsiterpę karbonato anijonai bei vandens molekulės [2, 5, 6].

S. Zaneva ir T. Stanimirova [7] pasiūlė šią sluoksniuotų dvigubų hidroksidų mineralinę klasifikaciją (1.1 lent.).

1.1 lentelė. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų mineralinė klasifikacija (pagal S. Zaneva ir T. Stanimirova, (2004) [7])

Mineralo atradimo metai	Mineralas	Politipas ¹	Cheminė formulė	Pagal junginių grupę:				
				H. Strunz, 1941	F. W. Chuhorov ir kt., 1967	I. Kostov, 1993	R. Gaines ir kt., 1997	H. Strunz, 2004
1842	Hidrotalcitas	3R	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	C	Hd	C	C	C
1865	Piroauritas	3R	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	Hd	Hd	C	C	C
1866	Vodvarditas	3R	Cu ₅ Al ₂ (OH) ₁₂ SO ₄ ·2·4H ₂ O	S	-	-	S	S
1900	Sjogrenitas*	2H	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	Hd	Hd	C	C	C
1910	Stichtitas	3R	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	C	Hd	C	C	C
1934	Hidrokalumitas	2M	Ca ₈ Al ₄ (OH) ₂₄ (CO ₃ , Cl, OH) ₃ ·11H ₂ O	Hd	Hd	Hd	Hd	Hd
1940	Manaseitas*	2H	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	Hd	C	C	C
1941	Barbertonitas*	2H	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	Hd	C	C	C
1956	Honesitas	3R	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ SO ₄ ·nH ₂ O	-	-	S	S	S
1957	Takovitas	3R	Ni ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	Hd	Hd	C	C
1967	Iovaitas	3R	Mg ₅ Fe(OH) ₁₂ Cl·2H ₂ O	-	-	Hd	Hd	Hd
1967	Revesitas	3R	Ni ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	C	C	C
1975	Meiksneritas	3R	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ (OH) ₂ ·4H ₂ O	-	-	Hd	Hd	Hd
1979	Desaultelsitas	3R	Mg ₆ Mn ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	C	C	C
1980	Komblainitas	6R	Ni ₆ Co ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	C	C
1982	Chlormagaluminitas	2H	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (Cl, CO ₃)·4H ₂ O	-	-	C	Cl	C
1992	Karesitas	3R	Fe ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	C	C
1995	Cinko vodvarditas	3R	Zn ₅ Al ₂ (OH) ₁₂ SO ₄ ·2·4H ₂ O	-	-	-	S	S
1996	Kuzelitas	6R	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ SO ₄ ·6H ₂ O	-	-	-	Hd	Hd
1997	Kuintinitas-2H	2H	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	C	C
1997	Kuintinitas-3T	3T	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	C	C
1997	Zakagnaitas	2H	Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·4H ₂ O	-	-	-	C	C
1998	Charmaritas-2H	2H	Mn ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·3H ₂ O	-	-	-	C	C
1998	Charmaritas-2T	2T	Mn ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ ·3H ₂ O	-	-	-	C	C
2000	Vodalitas	3R	Mg ₆ Cr ₂ (OH) ₁₆ Cl ₂ ·4H ₂ O	-	-	-	Hd	Hd

pastaba: * – nuo 2012 m. Tarptautinės Mineralogų Asociacijos nutarimu buvo atsisakyta šių mineralų pavadinimų, nes pastarųjų cheminė sudėtis yra artima kitiems mineralams: manaseito į hidrotalcito; sjogrenito į piroaurito; barbertonito į stichtito [9].

¹Politipas – giminingos struktūros, kurių susidarymas priklauso nuo kristalų augimo mechanizmo. Skaičius, esantis prie raidės, nurodo pasikartojančių pagrindinių sluoksnių kiekį, o raidė – kristalų sistemą (H – heksagoninė, M – monoklininė, R – romboedrinė, T – trigoninė). Pavyzdžiui, 3R nurodo, kad kristalų gerdelę sudaro trys pagrindiniai sluoksniai su romboedrine singonija.

Gamtoje paplitę SDH grupės junginiai sudaro dvi polimorfines atmainas – romboedrinę bei heksagoninę. Romboedrinėje singonijoje kristalų gardelės parametras c sudaro keturi pagrindiniai sluoksniai. Tuo tarpu, esant heksagoninei kristalografinei sistemai, minėtas parametras c apima tik tris sluoksnius [8].

Kaip matyti iš 1.1 lentelės, keičiant divalenčius ir trivalenčius metalų katijonus bei įterpian skirtingus anijonus, galima susintetinti įvairios cheminės sudėties sluoksniuotus dvigubus hidroksidus. Anijonų pasirinkimą lemia pagrindinių sluoksnių krūvis bei tarp sluoksnyje esančių vandens molekulių kiekis. Galima įterpti divalenčius (pavyzdžiui, CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) arba vienvalenčius (pavyzdžiui, Cl^- , NO_3^- ar OH^-) anijonus. Kai tarp sluoksnyje vyrauja didesnio krūvio anijonai, tarp teigiamą krūvį turinčių metalų hidroksidinių sluoksnių ir tarp sluoksnyje esančių anijonų bei vandens molekulių susidaro stipresnis ryšys, ko pasekoje, susiformuoja stabilesnis sluoksniuotas dvigubas hidroksidas. Todėl teigiama, kad sintezės metu SDH, kurių tarp sluoksnyje dominuoja divalenčiai anijonai, susidaro sparčiau nei tų, kurių tarp sluoksnyje vyrauja vienvalenčiai anijonai [5].

Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų įvairovė ir gausus į jų kristalų gardelę galinčių įsiterpti pašalinių cheminių elementų kiekis apsunkina struktūros ir savybių tyrimą. Taigi, ne visų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų struktūros iširtos bei aiškios, todėl jų klasifikacija nuolat tobulinama. S. J. Mills ir kiti [9] gamtoje randamus SDH susiskirtė į 9 svarbiausias junginių grupes:

1. *Hidrotalcito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: hidrotalcitas, piroauritas, stichitas, meiksnertitas, iovaitas, droninoitas (*angl.* droninoite, $\text{Ni}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), vodalitas, desaultelsitas, takovitas, revesitas ir jamboritas (*angl.* jamborite, $\text{Ni}_6^{2+}\text{Ni}_2^{3+}(\text{OH})_{16}\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).
2. *Kuintinito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: kuintinitas, charmaritas, karesitas, zakagnaitas, chlormagaluminitas, komblainitas.
3. *Faugerito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: faugeritas (*angl.* fougèrite, $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12}[\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), treburdenitas (*angl.* tréburdenite, $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_2(\text{OH})_{10}[\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), mosbaueritas (*angl.* mössbaureite, $\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_4(\text{OH})_8[\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).
4. *Vodvardito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: vodvarditas, cinko vodvarditas, honestas.
5. *Glaukokerinito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: glaukokerinitas (*angl.* glaucocerinite, $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $x < 0,5$, $n > 3x/2$), hidrovodvarditas (*angl.* hydrowoodwardite, $(\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $x < 0,5$, $n > 3x/2$), karboiditas (*angl.* carrboydite, $(\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x)(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $x < 0,5$, $n > 3x/2$), hidrohonestas (*angl.* hydrohonestite, $(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+})(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $x < 0,5$, $n > 3x/2$), mountkeititas (*angl.* mountkeithite, $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+})(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $x < 0,5$, $n > 3x/2$), cinko kaluminitas (*angl.* zincaluminite, $(\text{Zn}, \text{Al})_9(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

6. *Vermlandito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: vermlanditas (*angl.* wermlandite, $Mg_7Al_2(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$), Šigaitas (*angl.* shigaite, $Mn_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$), nikišeritas (*angl.* nikischerite, $Fe_6^{2+}Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$), motukoreaitas (*angl.* motukoreaite, $Mg_6Al_3(OH)_{18}[Ca(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$), natrio glaukokerinitas (*angl.* natroglaucocerinite, $Zn_6Al_3(OH)_{18}[Na(H_2O)_6][SO_4]_2 \cdot 6H_2O$), karkchevskiitas (*angl.* karchevskyite, $Mg_{18}Al_9(OH)_{54}Sr_2(CO_3)_9(H_2O)_6(H_3O)_5$).
7. *Kualstibito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: kualstibitas (*angl.* cualstibite, $Cu_2Al(OH)_6[Sb(OH)_6]$), cinko kalstibitas (*angl.* zincalstibite, $Zn_2Al(OH)_6[Sb(OH)_6]$), omsitas (*angl.* omsite, $Ni_2Fe^{3+}(OH)_6[Sb(OH)_6]$).
8. *Hidrokaluminito junginių grupė*, kuriai priklauso šie mineralai: hidrokaluminitas, kuzelitas.
9. *Kiti junginiai* – tai koalingitas (*angl.* coalingite, $Mg_{10}Fe_2^{3+}(OH)_{24}[CO_3] \cdot 2H_2O$), brugnatelitas (*angl.* brugnatellite, $Mg_6Fe^{3+}CO_3(OH)_{13} \cdot 4H_2O$) ir muskoksitas (*angl.* muskoxite, $Mg_7(Fe^{3+})_4(OH)_{26} \cdot H_2O$).

Atsirandant naujoms taikymo sritims, susintetinama vis daugiau skirtingos cheminės sudėties sluoksniuotų dvigubų hidroksidų, į kurių struktūrą įterpiami ne tik įvairūs kintamo valentingumo katijonai, neorganiniai ar organiniai anijonai, bet ir sukuriamos kompozitinės medžiagos, kurių taikymo sritis lemia unikalios SDH savybės, o pastarasis – sintezės būdas.

1.2 Hidrotalcitui giminingos struktūros junginių hidroterminė sintezė

HTs gavimui yra naudojami įvairūs sintezės metodai: bendro nusodinimo [10–14], jonų mainų [15, 16], struktūros atstatymo [17–19], zolių-gelių [20, 21] ir t. t. Pastaraisiais metais, siekiant valdyti susidarančių produktų savybes (kristalų formą ir dydį, savitojo paviršiaus plotą, pašalinių jonų įterpimą ir t. t.), pradėti taikyti daugiastadijinės sintezės metodai, apjungiantys įprastinius HTs gavimo būdus ir hidroterminę sintezę [22–30].

1953 m. D. M. Roy su kolegomis pirmieji susintetino HTs hidroterminėmis sąlygomis, CO_2 bei N_2O_5 dujų aplinkoje, tyrinėdami $MgO-Al_2O_3-H_2O$ sistemos pusiausvyrą [31].

G. Mascolo ir O. Marino [32] susintetino hidrotalcitui giminingos struktūros junginį, į kurio tarp sluoksnių yra įsiterpusios hidroksilo grupės, naudodami vienstadijinį sintezės būdą, kaitindami $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 7 dienas magnio oksido ir aliuminio hidroksido gelio vandeninę suspensiją, kai šių junginių molinis santykis ($Mg/(Mg+Al)$) kito nuo 0,09 iki 0,95.

S. Miyata [22] susintetino hidrotalcitą naudodamas daugiastadijinį sintezės metodą: I stadija – bendras nusodinimas, II stadija – hidroterminis apdorojimas ($150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$; 24 h). Mokslininkas naudojo šias pradines medžiagas: $MgCl_2$, $AlCl_3$,

NaOH, Na₂CO₃, kai molinis santykis (Al/(Al + Mg)) kito nuo 0,2 iki 0,33. Autorius nustatė, kad kristalų matmenys gerokai padidėja per pirmąsias 10 valandų (150 °C) ir, tęsiant sintezę (180 °C; 24 h), beveik nekinta, tačiau aukštesnėje nei 200 °C temperatūroje – pradeda mažėti. Didžiausi kristalai (161,6–165,3 nm) gauti 180–200 °C temperatūrų intervale. Autorius teigia, kad sintezės metu susidarė ir kiti produktai: bemitas, hidromagnezitas, ir hidromagnezito bei Mg(OH)₂ mišinys.

F. Kovanda ir kiti [23] susintetino hidrotalcitą naudodami daugiastadijinę sintezę: bendrą nusodinimą ir hidroterminę sintezę (120–200 °C; 2–18 h). Mokslininkai naudojo šias pradines žaliavas: MgSO₄·7H₂O, Al₂(SO₄)₃·18H₂O, Na₂CO₃ ir NaOH (palaikyti šarminei terpei), kai Mg/Al molinis santykis buvo lygus 2. Hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas bei kristalų matmenys ženkliai didėjo, didinant hidroterminės sintezės temperatūrą ir ilginant jos trukmę. Mokslininkai teigia, kad per pirmąsias 2–4 valandas sintezės trukmės įtaka mažai pastebima ir pagrindinis veiksnys, sąlygojantis junginių kristalizaciją, buvo sintezės temperatūra. Jei 120 °C temperatūroje per kelias valandas nepavyko ženkliai padidinti HT kristalų struktūros tvarkingumo, tai 160 °C ir aukštesnėse temperatūrose, susidarė produktas, kuriam yra būdingi stambesni kristalai. Tuo tarpu, 200 °C temperatūroje po 18 h gautų kristalų dydis siekė 25 nm. Pažymėtina, kad hidroterminės sintezės metu, ilginant sintezės trukmę bei didinant temperatūrą (160–200 °C), mažėjo savitojo paviršiaus plotas bei spartėjo kristalų augimas.

Q. Tao ir kiti [24] susintetino hidrotalcitą naudodami daugiastadijinę sintezės metodą: I stadija – bendras nusodinimas, II stadija – degimo-hidratacijos metodas, III stadija – hidroterminė sintezė, kai izoterminio išlaikymo temperatūros buvo šios: 110, 140, 160, 180, 200 °C, o trukmės – 12, 24, 36, 48, 72 valandų. Mokslininkai naudojo Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, NaOH, Na₂CO₃ ir NaHCO₃, kai Mg/Al molinis santykis buvo lygus 2. Nustatyta, kad padidinus hidroterminio apdoravimo temperatūrą nuo 160 iki 180 °C ir pailginus sintezės trukmę iki 48 valandų, susidarė didesni plokštelių formos hidrotalcito kristalai. Šiose temperatūrose, ilginant reakcijos trukmę, kristalų matmenys mažėjo, o produktuose susidarė amorfinės struktūros priemaišų (metalų oksidų). Ta pati tendencija pastebėta ir 200 °C temperatūroje. Autoriai, remdamiesi TG/DTA gautais duomenimis, teigia, kad 160–180 °C temperatūrų intervale, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra 48 valandos, susidaro termiškai stabilesni junginiai.

L. Hickey ir kiti [25] susintetino hidrotalcitą bendro nusodinimo bei hidroterminės sintezės metodais (150 °C; 7 dienos). Mokslininkai naudojo šias pradines žaliavas: NaOH, Na₂CO₃, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O. Pirmasis bandinys buvo įdėtas į karšto vandens vonią (70 °C) ir paliktas 7 dienoms; antrasis – hidroterminiškai apdorotas 7 dienas 150 °C temperatūroje, o trečiasis – paliktas 7 dienoms tefloniniuose tigliuose (70 °C). Autoriai nustatė, kad didesniu kristalų struktūros tvarkumu pasižymi hidrotalcitas, gautas tik papildomai bendro nusodinimo metodu susintetintus junginius apdorojus hidrotermiškai (2 bandinys). Be to, mokslininkai teigė, kad visuose bandiniuose kartu su HT (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O) susidarė ir NaNO₃.

M. M. Rao ir kiti [26] susintetino hidrotalcitą naudodami hidroterminę sintezę (180 °C; 2 h) ir karbamido hidrolizę (karbamido hidrolizė – tai bendro nusodinimo metodo atmaina, kai nusodinimo agentu yra naudojamas karbamidas). Pažymėtina, kad karbamido hidrolizė spartėja, didinant reakcijos terpės temperatūrą. Pastarojo junginio hidrolizės metu susidaro šarminė terpė, tai pagrindinė sąlyga, norint iš suspensijos nusodinti hidrotalcitą. Hidrotalcitai su skirtingais Mg/Al moliniais santykiais 0,5; 1; 2; 3; 5 ir 7 buvo paruošti sumaišius $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ir karbamido tirpalus. Kai Mg/Al molinis santykis buvo 0,5, sintezės produktuose be hidrotalcito identifikuotas ir bemitas. Tuo tarpu, kai Mg/Al moliniai santykiai atitiko 3 ir 5, kartu su hidrotalcitu susidarė ir MgCO_3 . Gryną hidrotalcitą sėkmingai susintetinti pavyko, kai Mg/Al moliniai santykiai buvo 1 ir 2.

J. Oh su bendraautoriais [27] hidrotalcito sintezei naudojo 2 skirtingus metodus: (1) bendro nusodinimo metodą kartu su karbamido hidrolize, nusodinant HT iš $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mišinio, ir (2) hidroterminę sintezę, naudojant tuos pačius nitratų tirpalus, kurie prieš sintezę buvo nutitruoti NaOH tirpalu (šarminėi terpei palaikyti). Pradinių medžiagų Mg/Al/karbamido molinis santykis buvo lygus 2:1:9,9. Remiantis rentgeno spinduliuotės difrakcine analize, nustatyta, kad sintezės produktai pasižymėjo dideliu kristalų struktūros tvarkumu. Autoriai pastebėjo, kad bendro nusodinimo metodu susidariusių kristalų dydį (0,9–2,2 ir 1,2–4,5 μm) galima valdyti, keičiant išlaikymo trukmę (6–69 h) bei metalų jonų koncentraciją. Pažymėtina, kad nanomatmenų hidrotalcitas buvo gautas tik hidroterminės sintezės metu. Autoriai pabrėžia, kad, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę (12–72 h) bei didinant sintezės temperatūrą (100–180 °C), gaunami stambesni hidrotalcito kristalai (85–340 nm).

S. K. Sharma ir kiti [28] susintetino hidrotalcitą naudodami daugiastadijinį sintezės metodą: I stadija – bendro nusodinimo metodas, II stadija – hidroterminė sintezė (70–140 °C; 0–11 h). Mokslininkai naudojo šias pradines medžiagas: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH ir Na_2CO_3 , kai Mg/Al molinis santykis kito nuo 2 iki 3,5. Nustatyta, kad jau po 2–6 sintezės valandų produkto kristališkumas ženkliai padidėjo. Tačiau, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, hidrotalcito kristalizaciją labiausiai įtakojo sintezės temperatūra. 70 °C temperatūroje pastarojo junginio kristališkumas buvo lygus 56 %, 110 °C – 82 % ir 140 °C – 100 %, kai Mg/Al = 2. Ta pati tendencija pastebėta ir kintant magnio ir aliuminio moliniui santykiui nuo 2,5 iki 3,5. Autoriai pažymi, kad kristalitų matmenys didėjo, didėjant hidroterminio apdorojimo temperatūrai bei ilgėjant sintezės trukmei.

L. Liao ir kiti [29] sėkmingai hidrotalcitą susintetino, taikydami tik hidroterminę sintezę (100–180 °C; 36 h). Naudotos šios pradinės medžiagos: gamtinis brusitas, $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH ir NaHCO_3 . Autoriai pastebėjo, kad hidroterminė sintezė turi teigiamą įtaką hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumui: didėjant izoterminio išlaikymo temperatūrai, didėjo ir HT kristalų struktūros tvarkumas. Po 36 h hidroterminio apdorojimo 100 °C temperatūroje, nustatyta, kad sintezės produktuose kartu su HT susidaro ir MgCO_3 bei lieka nesureagavusių Mg ir Al komponentą turinčių žaliavų.

Z. P. Xu ir G. Q. Lu [30] daugiastadijinės sintezės metodu susintetino hidrotalcitus su įvairiais anijonais tarp sluoksnyje: I stadija – pradinių žaliavų degimas ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$ iškaitino $660\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 h), II stadija – hidroterminė sintezė ($110\text{ }^\circ\text{C}$; 5 ir 10 dienos). Mokslininkai norėdami gauti su įvairiais anijonais (OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- ir kt.) įterptus hidrotalcitus į pradinių medžiagų suspensiją atitinkamai įpylė tik vandens, Na_2CO_3 ir NaHCO_3 tirpalų bei NaCl tirpalo. Autoriai siūlo tokį reakcijų mechanizmą: iš pradžių MgO ir Al_2O_3 reiktų hidratuoti į $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esant neutraliomis sąlygomis ($\text{pH} = 7$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ greitai disocijuoja į Mg^{2+} ir OH^- , ko pasekoje, pastarieji jonai nusėda ant $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ paviršiaus ir sąlyčio paviršiuje pradeda formuotis Mg/Al sluoksniuoto dvigubo hidroksido kristalizacijos centrai. Toks pat reakcijos mechanizmas vyksta tirpale $\text{Al}(\text{OH})_3$ jonizuojantis į $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Tęsiant hidroterminę sintezę ir vykstant metalų jonų difuzijai, sąlyčio paviršiuje pradeda kristalizuotis Mg/Al SDH. Mokslininkai teigia, kad sluoksniuotų dvigubų hidroksidų su įvairiais įsiterpusiais anijonais susidarymui didžiausią įtaką turi pradinė skystosios terpės pH vertė. Kai ji yra neutrali, kartu su pastaraisiais junginiais susidaro ir $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tuo tarpu, naudojant HCO_3^- ar CO_3^{2-} anijonų turinčius tirpalus ($\text{pH} < 7$), sintezės produktuose kartu su hidrotalcitu buvo identifikuotas ir nesureagavęs MgO .

Nors HTs sintezei plačiausiai taikoma daugiastadijinė sintezė, tačiau, lyginant tik su hidroterminė sinteze, ji turi nemažai trūkumų (1.2 lent.).

Proceso pradžioje paruošiami divalenčio ir trivalenčio metalų druskų tirpalai, kurių Mg/Al molinis santykis dažniausiai yra lygus 2 ir 3 (1.2 lent., a). Sekančiuose etapuose, norint, kad susidarytų hidrotalcito nuosėdos, padidinama reakcijos terpės pH , įmaišant NaHCO_3 ar NH_4HCO_3 , kurie taip pat yra ir karbonato grupės šaltinis (1.2 lent., c). Keičiant pH vertę, temperatūrą ir maišymo intensyvumą (maišoma 1–3 val.), galima valdyti susidariusių produktų dalelių dydį bei formą. Tuo tarpu, taikant centrifugavimą, dializę ar ultrafiltravimą, eliminuojami pašaliniai jonai (nagrinėjamu atveju – Na^+) (1.2 lent., f). Sekančiuose etapuose yra naudojama hidroterminė sintezė (norint gauti tam tikro dydžio daleles bei užtikrinti geresnį dalelių pasiskirstymą) bei medžiagos išpurškimas džiovykloje ar liofilizacija (išvengiama dalelių aglomeracijos) (1.2 lent., h, i).

1.2 lentelė. Daugiastadijinės sintezės etapai (pagal R. Salomão ir kiti, (2011) [6])

Daugiastadijinės sintezės etapai	Pastabos
a) Reakcijos terpė yra sudaroma iš divalenčio metalo druskos (pavyzdžiui, 6MgCl_2) ir trivalenčio metalo druskos tirpalų (pavyzdžiui, 2AlCl_3) ↓	Mg/Al = 2 ar 3 (esant didesniai Mg^{2+} ar Al^{3+} kiekiui, sintezės produktuose kartu su hidrotalcitu susidaro $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ar $\text{Al}(\text{OH})_3$)
b) $6\text{Mg}^{2+}_{(\text{Aq.})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{Aq.})} + 18\text{Cl}^{-}_{(\text{Aq.})} + n\text{H}_2\text{O}$ ↓	pH ≤ 7
c) Didinama reakcijos terpės pH (pavyzdžiui, įmaišoma NaHCO_3) ↓	(CO_3^{2-}) anijonai gali būti keičiami kitais anijonais (pavyzdžiui, F^- , Cl^- bei organiniais anijonais)
d) $6\text{Mg}^{2+}_{(\text{Aq.})} + 2\text{Al}^{3+}_{(\text{Aq.})} + 18\text{Cl}^{-}_{(\text{Aq.})} + m\text{Na}^{+}_{(\text{Aq.})} + m(\text{CO}_3^{2-})_{(\text{Aq.})} + m\text{OH}^-$ ↓	pH ~ 10-12
e) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (nuosėdos) + 18NaCl (ištirpęs) ↓	pH ~ 10-12 (gaunama hidrotalcito suspensija)
f) Medžiagų atskirimas (pavyzdžiui, centrifugacija) ↓	Lieka nemažas kiekis NaCl tirpalo
g) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ↓	Gaunamos mažo kristališkumo dalelės
h) Hidroterminis apdorojimas ir džiovinimas (liofilizacija ar šaldymas) ↓	Norint gauti tam tikro dydžio daleles bei užtikrinti geresnį dalelių pasiskirstymą, dalelės nėra linkusios aglomeruotis ar sukibti
i) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (išdžiovintas)	Galutinis produktas

Taigi, daugiastadijinė sintezė – tai sudėtingas, brangus ir ilgai trunkantis procesas, turintis nemažai trūkumų: neretai pradinės žaliavos turi būti papildomai apdorojamos; kontroliuojama reakcijos terpės pH; nuosėdos su produktu praplaunamos, kad pašalinti priemaišas, be to, sunku valdyti produktų kristalų tvarkumą ir savybes.

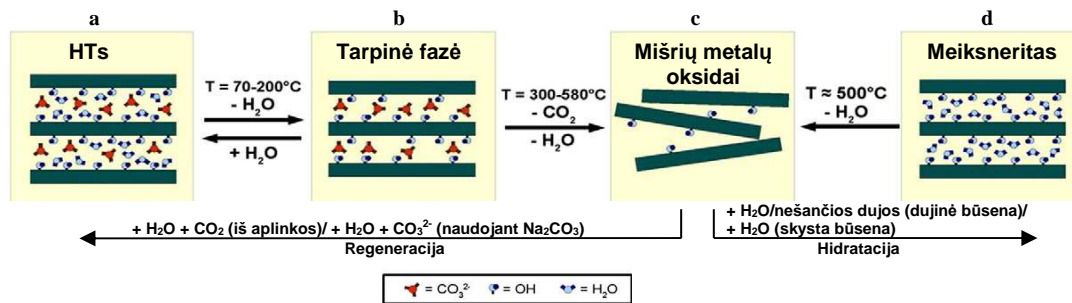
1.3 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų terminis stabilumas

Visiškai ar dalinai iškaitintų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų taikymui yra atlikta nemažai tyrimų, susijusių su jų terminiu stabilumu [2, 3, 5, 33, 34]. SDH grupės junginiams yra būdingi du pagrindiniai terminiai virsmai [5, 35–39] (1.2 pav.):

1. 70–200 °C temperatūrų intervale vyksta tiek adsorbcinio, tiek esančio tarp sluoksnyje vandens pasišalinimas, susidarant tarpinei fazei.

2. 300–580 °C temperatūrų intervale vyksta pagrindinių sluoksnių skilimas bei tarp sluoksnyje esančių anijonų pašalinimas, ko pasekoje, yra visiškai suardoma pastarųjų junginių struktūra, susidarant mišriems metalų oksidams, kuriems yra būdingas *atminties efektas* (angl. memory effect) [35–40].

Regeneracijos procesas, kai, iškaitinus SDH, susidarę mišrūs metalų oksidai geba kambario temperatūroje atstatyti sluoksninę struktūrą yra vadinamas *atminties efektu* [2, 35–40]. Priklausomai nuo regeneracijos proceso metu sudaromos terpės/aplinkos, į SDH kristalų gardelės struktūrą gali įsiterpti karbonato (CO_2 prisotintas vanduo/metalų karbonatų tirpalai) arba kiti anijonai (metalų druskų tirpalai, pavyzdžiui, NaCl , jei norima įterpti Cl^-) [30, 35]. Pažymėtina, kad divalenčiai anijonai yra labiau linkę terptis į SDH struktūrą nei vienvalenčiai [5, 16]. Pastarieji pagal molekulinę trauką sluoksniuotiems dvigubiems hidroksidams yra išdėstomi mažėjančia tvarka taip: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$, o divalenčiai – $\text{CO}_3^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ [5, 16, 41]. Todėl, norint į iškaitintų SDH struktūrą įterpti kitus anijonus (ne CO_3^{2-}), reikia sudaryti inertinę aplinką. Šiam tikslui yra naudojamos azoto ar helio dujos [2, 35]. Tačiau šis sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymo procesas yra gana sudėtingas, neretai įterpiant anijonus tuo pačiu metu susidaro ir amorfinės struktūros priemonės [2].



1.2 pav. Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų terminio skilimo schema [35]

Autoriai [35] pažymi, kad daugelis mokslininkų, nagrinėjančių sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, neteisingai vartoja terminus „regeneracija“, „rehidratacija“ bei „hidratacija“. Jų teigimu *rehidratacija* – tai grįžtamas dehidratacijos procesas, kai tarpinė fazė persigrupuoja į pradinį HTs (1.2 pav., a, b), o *hidratacija* – tai meiksnerito susidarymas, paveikus mišrius metalų oksidus vandens garais arba vandenine terpe abiem atvejais naudojant azoto dujas, t. y. proceso metu mišrūs metalų oksidai nepersigrupuoja į pradinį HTs, o susidaro naujas junginys – meiksneritas (1.2 pav., d). Tuo tarpu *regeneracijos* procesas įvardijamas kaip mišriųjų metalų oksidų, susidariusių po hidrotalcito degimo (tarp sluoksnyje vyrauja CO_3^{2-}), gebėjimu atstatyti HT sluoksninę struktūrą, kai pastarieji yra veikiami CO_2 prisotintu vandeniu ar metalų karbonatų tirpalais (1.2 pav., a, b, c) [35].

Pažymėtina, kad tiek degimo temperatūra, tiek sluoksniuotų dvigubų hidroksidų cheminė sudėtis turi lemiamą įtaką regeneracijos procesui [2]. Degant aukštesnėje nei 900 °C temperatūroje, negrįžtamos reakcijos metu susidaro špinelis

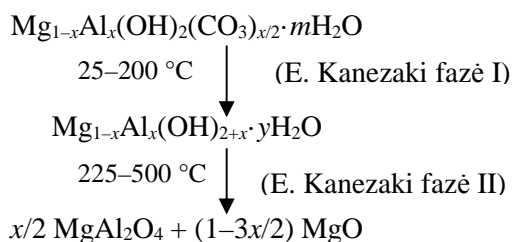
[5, 36, 37–39]. Didėjant šio junginio kiekiui, gebėjimas regeneruotis mažėja [5, 36, 37–39].

Pažymėtina, kad sluoksniuotų dvigubų hidroksidų terminis stabilumas priklauso nuo pagrindiniuose sluoksniuose esančių katijonų bei į tarp sluoksnių įsiterpusių anijonų cheminės prigimties, SDH kristalų struktūros tvarkumo ir degimo aplinkos (redukcinė, inertinė, oksidacinė) [36]. Pakeitus Mg^{2+} ar Al^{3+} pereinamųjų metalų katijonais, tokiais kaip Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ga^{3+} , ar Fe^{3+} , SDH terminis stabilumas sumažėja [38, 42–46], o didinant aliuminio jonų turinčio junginio kiekį – padidėja [47]. Tuo tarpu, anijonų cheminė prigimtis ženkliai įtakoja terminį stabilumą. Į Mg/Al SDH struktūrą įterpus tetraborato anijonus, pastarieji skyla aukštesnėje nei $500\text{ }^{\circ}C$ temperatūroje, o nitrato anijonai iš struktūros pašalinami $350\text{--}450\text{ }^{\circ}C$ temperatūrų intervale [48]. Tyrinėjant Zn/Al sluoksniuotų dvigubų hidroksidų su įsiterpusiais sulfato, karbonato, chloro bei nitrato anijonais terminį stabilumą, nustatyta, kad pagal aktyvacijos energiją, reikalingą pagrindiniams sluoksniams suardyti, mažėjančia tvarka pastarieji junginiai išdėstomi taip: $ZnAlCO_3\text{-HT} > ZnAlSO_4\text{-HT} > ZnAlCl\text{-HT} > ZnAlNO_3\text{-HT}$ [49]. Pažymėtina, kad chloro anijonai, esantys SDH tarp sluoksnyje skyla $450\text{--}600\text{ }^{\circ}C$ temperatūrų intervale, o sulfatai – aukštesnėje nei $800\text{ }^{\circ}C$ temperatūroje [49–51]. Remiantis terminės analizės metodais, nustatyta, kad hidroterminės sintezės metu susidarantiems didesnio kristalų struktūros tvarkumo Ni/Cr bei Ni/Al SDH būdingi terminiai virsmai persilenka į žemesniųjų temperatūrų pusę nei tų sluoksniuotų dvigubų hidroksidų, kurie buvo susintetinti bendro nusodinimo metodu [42]. Be to, SDH degimo metu be mišrių metalų oksidų gali susidaryti ir kiti junginiai: ne tik atitinkamų metalų špineliai (pavyzdžiui, $MgAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$) bet ir metalų oksidai (pavyzdžiui, MgO , CuO) bei metalų oksidų mišiniai (pavyzdžiui, $2CuO \cdot MgO$) [42–51].

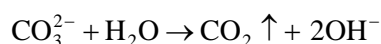
Nustatyta [36, 42, 52], kad lemiamos įtakos degimo metu susidantiems junginiams turi ir degimo aplinka. Gauti rezultatai parodė, kad ore pagrindiniai Mg/Cr ir Ni/Cr SDH sluoksniams atitinkamai yra suardomi 733 ir $674\text{ }^{\circ}C$ temperatūrose, o inertinėje aplinkoje – 673 ir $640\text{ }^{\circ}C$ temperatūrose. Tačiau pastebėta, kad azoto dujų aplinkoje Cr^{3+} oksidacija į Cr^{4+} nevyksta [52]. Galutinių produktų, susidariusių iškaitinus Mg/Cr ir Ni/Cr SDH, t. y. špinelio bei divalenčio metalo oksido junginių, susidarymas identifikuotas $\geq 900\text{ }^{\circ}C$ temperatūroje [52].

Mokslinėje literatūroje dar nėra vieningos nuomonės apie hidrotalcito terminį stabilumą, nes daugelyje šaltinių nurodyti temperatūrų intervalai bei skilimo metu vykstantys procesai nesutampa ir dažnai prieštarauja vieni kitiems.

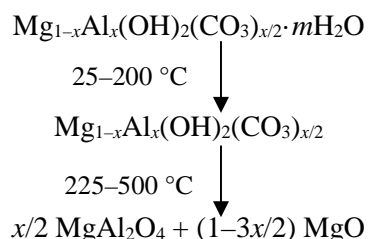
E. Kanazaki [47, 53–55] pasiūlė atsisakyti dehidracijos stadijos:



čia: $y = m - x/2$. Jis teigia, kad CO_2 pasišalina pirmoje stadijoje šios reakcijos metu:



Tačiau šis hidrotalcito daugiastadijinis skilimas prieštaravo N. S. Puttaswany ir bendraautorių [56] nustatytam mechanizmui, kuris yra vaizduojamas taip:



P. Bera ir kiti [57], remdamiesi eksperimentiniais duomenimis, paneigė E. Kanazaki pasiūlytą daugiastadijinį hidrotalcito skilimą ir įrodė, jog N. S. Puttaswany ir bendraautorių mechanizmas yra teisingas.

Tuo tarpu, S. Miyata pažymi [22], kad hidrotalcitas skyla 4 stadijomis: 170–280 °C temperatūrose, pasišalina tarp sluoksnyje esantis vanduo; 400 °C temperatūroje netenkama OH^- grupių, esančių pagrindiniuose sluoksniuose, o karbonato grupės pradeda skilti tik 500 °C temperatūroje tuo pačiu metu vykstant ir likusių OH^- grupių pasišalinimui iš pagrindinio sluoksnio. Be to, špinelis kartu su MgO ir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ susidaro 900 °C temperatūroje.

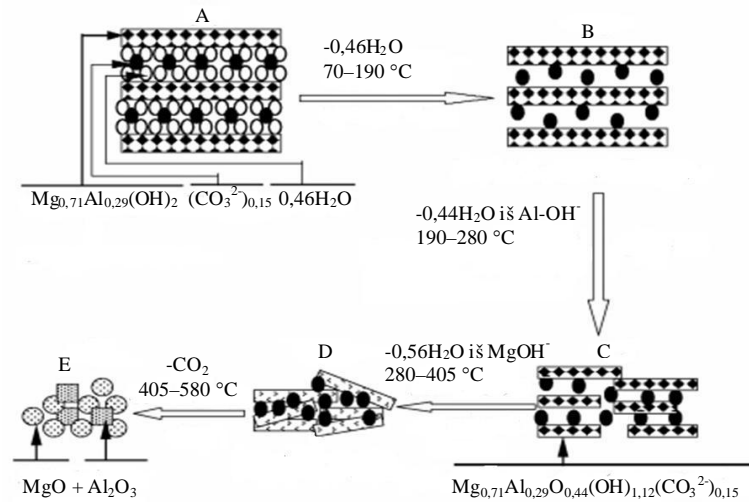
Kiti mokslininkai [58, 59] teigia, kad adsorbuoto bei tarp sluoksnyje esančio vandens pasišalinimas (iki 300 °C) yra grįžtamas ir susijęs su pagrindinio bazinio atspindžio RSDA kreivėje ($d = 0,75 \text{ nm}$) intensyvumo sumažėjimu. 350–450 °C temperatūrose suardoma sluoksninė HT struktūra, o beveik visos karbonato grupės pašalinamos 400–600 °C temperatūrų intervale.

E. Kanazaki [53] teigia, kad, kaitinant hidrotalcitą iki 300 °C temperatūros, susidaro nestabilus tarpinis junginys (d sumažėja nuo 0,75 iki 0,66 nm), kuris ore lėtai regeneruojasi į hidrotalcitą. Tuo tarpu periklazas (MgO) susidaro aukštesnėje nei 400 °C temperatūroje, o špinelis (MgAl_2O_4) – 900 °C temperatūroje [53, 58]. Kiti mokslininkai [60] teigia, kad, aukštesnėje nei 773 °C temperatūroje susidaro tik periklazas, o špinelis ir MgO – 1273–1373 °C temperatūrose.

A. Béres su bendraautoriais [61] pažymi, kad adsorbuotas ir tarp sluoksnyje esantis vanduo yra pašalinami iki 390 °C temperatūros, tuo tarpu 700–800 °C temperatūrų intervale vyksta OH^- grupių, esančių pagrindiniuose sluoksniuose, bei karbonato grupių, esančių tarp sluoksnyje, pasišalinimas, o HT kristalinė struktūra suardoma 900 °C temperatūroje, susidarant mišriems metalų oksidams.

Kiti mokslininkai [62], remdamiesi terminės analizės rezultatais, nustatė, kad OH^- grupių, esančių pagrindiniuose sluoksniuose, bei dalinis karbonato grupių,

esančių tarpsluoksnyje, pasišalinimas vyksta skirtinguose temperatūrų intervaluose atitinkamai 235–330 °C ir 330–370 °C. Tuo tarpu, likusių karbonato grupių netenkama 371–541 °C temperatūrose.



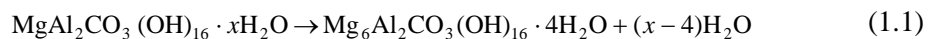
1.3 pav. Hidrotalcito terminio skilimo schema [63]

W. Yang ir kiti [63] remdamiesi RSDA, TGA/DTA, MS ir kitomis analizėmis, pasiūlė hidrotalcito terminį skilimą suskirstyti į šiuos keturis etapus (1.3 pav.):

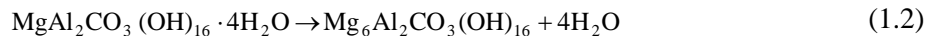
1. 70–190 °C temperatūros intervale vyksta tarpsluoksnyje esančio vandens pasišalinimas, susidarant 2 skirtingoms HT fazėms: fazė I, kurios tarplokštuminio atstumo d vertė kinta nuo 0,73 iki 0,75 nm ir fazė II ($d \sim 0,6$ nm). HT struktūra išlieka stabili (B).
2. 190–280 °C temperatūros intervale vyksta OH^- grupių, susijungusių su Al^{3+} , pasišalinimas. Šiame temperatūrų intervale fazė I pereina į fazę II (C).
3. 280–405 °C temperatūros intervale vyksta OH^- grupių, susijungusių su Mg^{2+} , pasišalinimas. HT kristalų gardelės struktūra pradeda irti (D).
4. 405–580 °C temperatūros intervale vyksta CO_3^{2-} anijonų pasišalinimas iš hidrotalcito kristalų gardelės struktūros. Minėto junginio kristalų gardelė yra suardoma, susidarant mišriems metalo oksidams (E).

Tačiau pastaraisiais metais [64–67] pasiūlytas kitas hidrotalcito terminio skilimo mechanizmas:

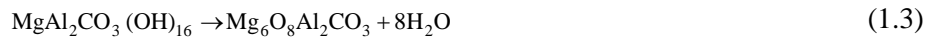
1. adsorbcinio vandens pasišalinimas (< 100 °C):



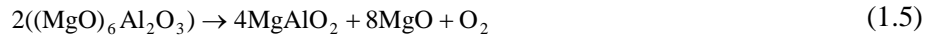
2. tarpsluoksnyje esančio vandens pasišalinimas (100–200 °C):



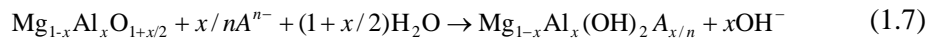
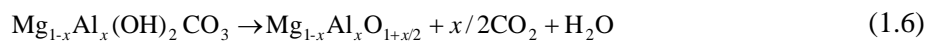
3. OH⁻ grupių, esančių pagrindiniuose sluoksniuose, bei CO₃²⁻ grupių, esančių tarp sluoksnyje, pašalinimas (200–400 °C), suardant hidrotalcito struktūrą ir susidarant mišriems metalų oksidams:



4. mišraus metalų oksido persikristalizavimas į špinelį (> 400 °C):



Autoriai [68, 69] teigia, kad, kaitinant hidrotalcitą 450–500 °C temperatūrose, susidaro mišrūs metalų oksidai, gebantys vandeninėje terpėje, kurioje yra reikiamų anijonų, atstatyti sluoksninę struktūrą pagal šį mechanizmą:



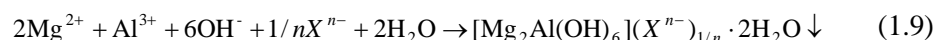
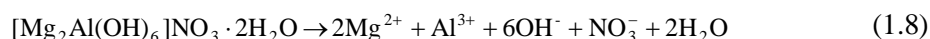
Taigi, sluoksniuotų dvigubų hidroksidų terminis stabilumas yra sudėtingas procesas, kuris priklauso ne tik nuo metalų katijonų ir įterptųjų anijonų cheminės prigimties, bet ir nuo degimo metu sudaromos aplinkos, SDH kristalų struktūros tvarkumo (pastarąjį nulemia sintezės būdas). Tačiau, varijuojant jų chemine sudėtimi (keičiant metalų katijonus ar anijonus), galima gauti skirtingų savybių junginius ir pastaruosius pritaikyti daugelyje pramonės sričių. Viena iš unikaliausių SDH savybių, kuri yra priskiriama sumaniosioms medžiagoms (sumanioji medžiaga – tai medžiaga, kurios savybės ženkliai keičiasi, kintant aplinkos sąlygoms (temperatūrai, pH, šviesai)) yra atminties efektas. Pastarasis yra plačiai taikomas tiek organinėje, tiek neorganinėje chemijoje.

1.4 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas jonų mainų procesuose

Nemaža dalis literatūrinių šaltinių teigia, kad SDH gali dalyvauti jonų mainų reakcijose, nes tarp sluoksnių sudarantys anijonai susijungę silpnais cheminiais ryšiais [70, 71–77]. Pašaliniai jonai į tarp sluoksnių gali būti įterpti tiesiogiai arba per junginių grupes, jungiančias pagrindinius struktūros sluoksnius [5]. Gana ilgai buvo manoma, kad daugelis jonų mainų reakcijų vyksta topochemiškai, remiantis prielaida, kad pradinio junginio ir produkto struktūros yra labai artimos, o vienintelis struktūrinis skirtumas, sąlygojamas jonų mainų proceso, yra tarp plokštuminio atstumo kitimas, kuris priklauso nuo įterptąjį jono spindulio [5, 78]. Tačiau yra pasiūlyta ir kitų mechanizmų: 1) dviejų pakopų procesas, kai tirpstant pradiniam sluoksniuotam dvigubam hidroksidui, antrinis SDH iškrenta nuosėdomis (D-R mechanizmas) [79]; 2) dviejų pakopų mechanizmas, susijęs su pašalinių jonų

adsorbicija ir jonų, esančių tarpsluoksnyje, desorbicija [80, 81]; 3) sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymas vyksta pagal 1-ojo laipsnio reakcijos lygtį. Tačiau šiuo metu labiausiai priimtinas yra D-R mechanizmas [5, 79].

Pagal šį mechanizmą, vykstant jonų mainų reakcijoms ir esant tam tikromis sąlygomis (temperatūra, pH ir anijonų koncentracija), pradinis SDH gali disocijuoti (1.8), o susidarę katijonai, reaguodami su skystoje terpėje esančiais jonais, iškrenta nuosėdomis (1.9). Tokį mechanizmą lemia du veiksniai: 1) įterpiami jonai pasižymi didesnėmis traukos jėgomis SDH struktūros atžvilgiu nei jonai, esantys pradinio sluoksniuoto dvigubo hidroksido tarpsluoksnyje; 2) produktas pasižymi mažesniu tirpumu, todėl susidaro termodinamiškai stabilesnės struktūros antrinis SDH [5, 79]:



Tačiau tiksliai nustatyti, kuris mechanizmas geriausiai paaiškina jonų mainus, yra labai sunku, nes: 1) anijonų mainų reakcijų greitis yra didelis, todėl kinetiniai tyrimai yra sudėtingi; 2) susidariusios tarpinės atmainos yra labai nestabilios ir greitai sureaguoja, susidarant naujai SDH atmainai; 3) pagal D-R mechanizmą, SDH disociacija vyksta kietos-skystos fazių sąlyčio paviršiuje [5, 79].

Pažymėtina, kad išdegti sluoksniuoti dvigubi hidroksidai pasižymi geresnėmis sorbcinėmis savybėmis nei sintetiniai SDH [77, 82–84]. Termiškai suaktyvintus (450–500 °C) sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, padidėja jų savitasis paviršiaus plotas bei poringumas, t. y. adsorbuojami jonai lengviau įterpiami, atsistatant sluoksninei struktūrai. Tačiau ypač svarbu nustatyti optimalias degimo sąlygas: temperatūra turi būti pakankamai aukšta, kad pašalinti beveik visas SDH tarpsluoksnyje esančias karbonato grupes, nes pastarosios gali trukdyti įsiterpti adsorbuojamiems jonams dėl didesnės molekulinės traukos; tačiau ne aukštesnė nei 800 °C, nes susidarant špineliui nebeatsistato SDH struktūra ir adsorbcinės savybės blogėja [77].

1.5 Hidrotalcito adsorbcinės savybės

Daugelis dažniausiai naudojamų adsorbentų (ceolilai, aliuminio sulfatas, aktyvuotas aliuminis, trikalcio fosfatas, aktyvuota anglis ir kt.) yra gana brangūs bei jautrūs skystosios terpės pH pokyčiams. Todėl stengiamasi susintetinti patvaresnius ir ekonomiškai patrauklius junginius. Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai yra ne tik pigesni, bet ir pasižymi unikaliomis savybėmis. Įterpiant divalenčius ir trivalenčius metalų katijonus bei skirtingus anijonus (organinius ar neorganinius), galima susintetinti įvairios cheminės sudėties SDH [5, 42, 48, 50, 51], be to jie pasižymi atminties efektu [35–40]. Dėl šių savybių sluoksniuoti dvigubi hidroksidai yra plačiai naudojami sunkiųjų metalų katijonų ir ypač kenksmingų anijonų šalinimui įvairiose pramonės šakose [70–87].

H. Wang ir kiti [70] tyrė hidrotalcitų jonų mainų gebą F⁻ jonams. Dalis hidroterminėmis sąlygomis (80 ir 130 °C, 24 h) susintetintų hidrotalcitų buvo

papildomai iškaitinti 3 h 500 °C temperatūroje. Autoriai teigia, kad svarbiausi veiksniai, nulėmę F⁻ jonų adsorbciją, buvo hidroterminės sintezės temperatūra bei hidrotalcitų kristalų struktūros tvarkumas. Nustatyta, kad geriausia adsorbicine geba pasižymėjo iškaitinti bandiniai, o jonų mainų reakcijos truko tik 15 min. Be to, didinant izoterminio išlaikymo temperatūrą, vis daugiau fluoro jonų buvo įterpiama į hidrotalcitų kristalų struktūrą. Mokslininkai pažymi, kad geriausia adsorbicine geba pasižymėjo hidrotalcitas, susintetintas 130 °C temperatūroje, nes fluoro jonų koncentracija skystoje terpėje sumažėjo nuo 5 mg/l iki 1 mg/l.

T. Kameda su bendraautoriais [71] ištyrė iškaitinto (500 °C, 1 h) hidrotalcito adsorbicinę gebą chloro jonams. Buvo naudoti šie Cl⁻ anijonų turintys tirpalai: NaCl, HCl, MgCl₂, AlCl₃, CaCl₂ ir NH₄Cl. Autoriai nustatė, kad jonų mainų reakcijos spartėjo, didinant adsorbento kiekį tirpaluose. Net 95 % visų chloro jonų buvo įterpti į iškaitinto hidrotalcito kristalų struktūrą, naudojant HCl, MgCl₂, AlCl₃ ir NH₄Cl tirpalus. Tuo tarpu, naudojant NaCl ir CaCl₂ tirpalus – tik 80 ir 90 %, nes dėl ženkliai padidėjusios OH⁻ jonų koncentracijos skystoje terpėje (pH = 12,8) vyksta anijonų (OH⁻ ir Cl⁻) konkurencija terpiantis į minėto junginio kristalų struktūrą.

L. Lv ir kiti [74] taip pat ištyrė iškaitinto (500 °C, 3 h) hidrotalcito jonų mainų gebą Cl⁻ anijonams (naudotas NaCl tirpalas). Nustatyta, kad iškaitinto hidrotalcito adsorbicinė geba yra lygi 149,5 mg/g bei labai artima teoriškai apskaičiuotam Cl⁻ jonų kiekiui (168 mg/g). Taip pat autoriai palygino tyrimo metu gautus rezultatus su kitų mokslininkų darbais, kuriuose Cl⁻ jonų adsorbcijai buvo naudojami kiti adsorbentai: 1) Fe₂O₃·Al₂O₃·xH₂O adsorbicinė talpa siekė tik 70 mg/g; 2) silpnai rūgštinių ir bazinių dervų – 85,2 mg/g; 3) Mg ir Al oksidų (Mg/Al = 2) – 109,3 mg/g; 4) Mg ir Al oksidų (Mg/Al = 3) – 102,6 mg/g.

L. Lv su bendraautoriais [75] ištyrė hidrotalcitų jonų mainų gebą Br⁻ jonams. Hidrotalcitai susitetinti, naudojant bendrą nusodinimo metodą. Dalis bandinių buvo iškaitinti per 3 h 200, 500, 600 ir 800 °C temperatūrose. Nustatyta, kad didinant iškaitinimo temperatūrą nuo 200 iki 500 °C, gautų bandinių adsorbcijos geba bromo jonams didėja. Tačiau terminis apdorojimas aukštesnėje temperatūroje (> 500 °C) mažina bandinių adsorbicinę gebą. Daugiausiai bromido anijonų (94 mg/g; pradinė bromido jonų koncentracija yra lygi 100 mg/l) įterpiama į 500 °C temperatūroje iškaitinto hidrotalcito kristalų struktūrą. Kai hidrotalcitas kaitinamas iki 200 °C, jis netenka adsorbuoto vandens bei mažos dalies tarp sluoksnyje esančių karbonato grupių, todėl bromido jonų adsorbcija siekia vos 30,8 mg/g. Didinant degimo temperatūrą iki 500 °C, netenkama daugiau karbonato grupių, sluoksninė struktūra yra suardoma, susidarant mišriems metalų oksidams, ko pasekoje, padidėja savitojo paviršiaus plotas, todėl beveik visi minėti anijonai įsiterpia į hidrotalcito kristalų gardelę. Toliau kaitinant (> 500 °C) hidrotalcitą, vyksta pastarojo junginio dalinis persikristalizavimas į špinelį, šio proceso metu hidrotalcito struktūra nebegali atsistatyti, todėl stebimas ženklus adsorbicinės gebos sumažėjimas (44,2 mg/g, 600 °C; 5,1 mg/g, 800 °C).

Keletas autorių [5] pažymi, kad hidrotalcitas yra gimingesnis anijonams, pasižymintiems didesniu krūvio tankiu. Vienvalenčių jonų gimingumas pastarajam junginiui mažėjančia tvarka gali būti išdėstytas taip: OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > NO₃⁻ >

Γ^- , tuo tarpu, divivalenčiams anijonams – $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Kaip matyti, CO_3^{2-} anijonai yra labiausiai linkę įsiterpti į hidrotalcito kristalų struktūrą, todėl vykdant jonų mainus, labai sunku juos pakeisti kitais anijonais. Siekiant išvengti jonų konkurencijos, reikia naudoti tirpalus, kurių sudėtyje nėra laisvų karbonato anijonų bei sudaryti tam tikrą aplinką (dažniausiai naudojamos azoto ar helio dujos) arba iškaitinti hidrotalcitus, sumažinant minėtų anijonų koncentraciją matricoje.

Pastaraisiais metais į hidrotalcito struktūrą įterpiami vis įvairesni anijonai AsO_2^- , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} , BO_3^- , ClO_4^- bei susintetinamos kompozitinės medžiagos (įterpiami organiniai anijonai, pavyzdžiui, adipato, gliukonato, tereftalato), leidžiančios ne tik pagreitinti adsorbicijos procesą, bet ir ženkliai keisti po jonų mainų susidariusių HTs junginių savybes [77, 86–88].

Kai kuriuose literatūros šaltiniuose teigiama, kad hidrotalcitas gali būti naudojamas kaip adsorbentas sunkiesiems metalams iš vandeninių terpių šalinti [72, 73]. Didinant pH vertę, galima sudaryti tokias sąlygas, kurioms esant ant kristalų paviršiaus nusėstų metalų katijonai, tuo pačiu metu atsipalaiduojant karbonato grupėms tarpsluoksnyje. Vandeninėje terpėje, dėl teigiamo krūvio pagrindiniuose sluoksniuose, OH^- grupės yra pritraukiamos arčiau kristalų paviršiaus, susidarant metalų hidroksidams. Tuo tarpu, krūvį kompensuojančios karbonato grupės, esančios ant paviršiaus ir kristalų kraštuose gali reaguoti su metalų katijonais, susidarant netirpiems metalų karbonatams [72].

M. Park ir kiti [72] ištyrė sintetinio hidrotalcito ($\text{Mg}/\text{Al} = 3$) adsorbicijos gebą Cu^{2+} ir Pb^{2+} jonams, naudodami CuCl_2 ir PbCl_2 tirpalus. Nustatyta, kad jonų mainų reakcijos metu, adsorbuojant Cu^{2+} jonus, kristalų paviršiuje susidarė $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sluoksnis bei suiro hidrotalcito struktūra. Naudojant PbCl_2 tirpalą, HTs kristalų paviršiuje susiformavo $\text{PbCO}_3\cdot\text{PbCl}_2$ ir $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ druskos, o adsorbento struktūra išliko stabili. Autoriai pažymi, kad minėtus pereinamuosius metalus hidrotalcitas pašalina, vykstant adsorbicijai kristalų paviršiuje, t. y. paviršiuje susiformuojant metalų druskų sluoksniui.

G. Carja su bedraautorais [73] bendro nusodinimo metodu susintetino hidrotalcitus, kuriuose dalis Mg^{2+} katijonų buvo pakeista Fe^{2+} bei Cu^{2+} katijonais ir ištyrė jų struktūros savybes. Nustatyta, kad tokių hidrotalcitų kristalų struktūra pakinta. Esant Cu^{2+} katijonams, išsikristalina mezoporė medžiaga, tuo tarpu, įsiterpus Fe^{2+} katijonams – mikroporė.

Autoriai [89] tyrinėjo bendro nusodinimo metodu susintetintų Mg/Al hidrotalcitų ($\text{Mg}/\text{Al} = 2, 3$ ir $3,7$) regeneracijos mechanizmą, pastaruosius išdegus 2 h 600°C temperatūroje. Susidariusių mišrių metalų oksidų milteliai buvo įmerkti į atitinkamų metalų (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} ir Fe^{3+}) druskų tirpalus. Pažymėtina, kad, Mg/Al molinis santykis regeneruotame HTs buvo keičiamas, mišrius metalų oksidus įmerkus į Mg^{2+} ir Al^{3+} druskas. Nustatyta, kad, didėjant Mg^{2+} kiekiui sistemoje, Mg/Al santykis padidėja nuo 2 iki 3,8, o Al^{3+} jonų atveju, atvirkščiai, sumažėja nuo 3 iki 2. Tuo tarpu, nagrinėjant likusių metalų regeneracijos mechanizmą, pastebėta, kad pastarieji keičia Mg^{2+} jonus ir įsiterpia į pagrindinį naujai susidariusio HTs sluoksnį, o magnio jonai, disocijavus mišriam metalų oksidui, pereina į reakcijos terpę, t. y. struktūros atstatymo procesas vyksta pagal D-R mechanizmą [89, 90].

Pažymėtina, kad po jonų mainų HTs su įsiterpusiais toksiškais anijonais ar katijonais yra lengvai regeneruojami metalų karbonatų ar chloridų tirpaluose (Na_2CO_3 , MgCl_2), o jų adsorbcinės savybės po keletos adsorbcijos–desorbcijos ciklų beveik nepakinta [91–94].

Taigi, dėl gebėjimo adsorbuoti tiek anijonus, tiek katijonus, jonų mainų proceso metu galima keisti sluoksniuotų dvigubų hidroksidų fizikines chemines savybes – susintetinti tikslinės paskirties medžiagas, kurias galima naudoti ne tik aplinkai žalingų jonų adsorbcijai ar imobilizavimui į pastarųjų struktūrą, bet ir tokius junginius taikyti skirtingose pramonės šakose, pavyzdžiui, elektrochemijoje, biomedicinoje ar katalizėje.

1.6 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų panaudojimas heterogeninėje katalizėje

Sluoksniuoti dvigubi hidroksidai daugelyje katalizinių reakcijų gali būti naudojami [33]:

1. tik susintetinti, t. y. sintezės metu į jų struktūrą yra įterpiami įvairūs anijonai. SDH katalizinį aktyvumą lemia įterptųjų anijonų cheminė prigimtis bei vandens, esančio struktūroje, kiekis;
2. termiškai suaktyvinti, šio proceso metu susidarant mišriems metalų oksidams. Išskaitintų SDH katalizinį aktyvumą labiausiai įtakoja katijonų molinis santykis bei jų cheminė prigimtis;
3. termiškai suaktyvinti ir regeneruoti, t. y. susidarę mišrūs metalo oksidai vandeninėje terpėje, kurioje yra reikalingų anijonų, atstato sluoksniinę struktūrą. Tokių SDH katalizinį aktyvumą, taip pat kaip ir tik susintetintų, lemia įterptųjų anijonų cheminė prigimtis bei vandens, esančio struktūroje, kiekis. Dažniausiai, regeneracijos proceso metu į SDH struktūrą įterpiami OH^- anijonai, susidarant meiksneritui.

Pirmoji junginių grupė heterogeninėje katalizėje yra beveik nenaudojama, nes tik susintetinti SDH daugelyje organinių junginių reakcijų yra neaktyvūs katalizatoriai: adsorbuotas vanduo neleidžia tam tikriems organiniams komponentams pasiekti aktyvių bazinių centrų, esančių šių junginių struktūroje, todėl SDH baziškumas silpnėja [95–98].

Plačiausiai yra taikomi antros ir trečios grupės junginiai, nes išskaitinti sluoksniuoti dvigubi hidroksidai pasižymi šiomis savybėmis: a) dideliu savituoju paviršiaus plotu; b) stipriomis bazinėmis savybėmis; c) homogenišku metalo oksidų mišiniu, kurių kristalų dydis yra mažas; d) atminties efektu; e) geru terminiu stabilumu [33, 95, 96, 98–108].

Pažymėtina, kad heterogeninėje katalizėje viena iš svarbiausių sluoksniuotų dvigubų hidroksidų savybių yra jų baziškumas. Išskaitinus SDH, susidarantys mišrūs

oksidai (pavyzdžiui, MgAlO) reakcijose dalyvauja kaip aktyvūs rūgštiniai-baziniai² centrai, o išskaitinti ir regeneruoti – kaip aktyvūs baziniai centrai³ [107, 109–112].

$\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$ mišrių metalų oksidų rūgštinės-bazinės savybės priklauso nuo katijonų ir anijonų cheminės prigimties, pradinių medžiagų molinio santykio ($\text{Me}^{2+}/\text{Me}^{3+}$), degimo temperatūros ir sintezės metodo [33, 109–112]. Pakeitus Mg^{2+} katijonus Ni^{2+} , Cu^{2+} ar Zn^{2+} , sumažėja mišrių metalų baziškumas, tuo pačiu ir katalizinis aktyvumas [110, 113, 114]. Ta pati tendencija stebima ir, kai CO_3^{2-} ar OH^- anijonai, esantys SDH tarpsluoksnyje yra keičiami Cl^- ar SO_4^{2-} anijonais: išdegus pastaruosius junginius, mišrių metalų baziškumas ženkliai sumažėja [110, 113]. Autoriai [115], nagrinėdami Mg/Al SDH (Mg/Al = 0,1–9) katalizinį aktyvumą 2-propanolio dehidratacijos reakcijoje, teigia, kad katalizatoriai, kurių sudėtyje buvo daugiau Al^{3+} katijonų (Mg/Al < 1), pasižymėjo geresniu kataliziniu aktyvumu nei tie, kurių sudėtyje buvo daugiau Mg^{2+} katijonų (Mg/Al ≥ 1). Kiti mokslininkai [109], išskaitinę Mg/Al SDH skirtingose temperatūrose (673, 873, 1073 °C; 6 h) ir atlikdami analogiškus tyrimus su etaloninėmis medžiagomis ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO), nustatė, kad Mg/Al mišrių metalų oksidų baziškumas pagal degimo temperatūrą mažėjančia tvarka yra išdėstomas taip: MgO > 873 °C > 1073 °C > 673 °C. Taigi, mažiausiu baziškumu pasižymėjo 673 °C temperatūroje išdegtas Mg/Al SDH. Tuo tarpu, susintetinti zolių-gelių metodu Mg ar Ni/Al SDH ir po jų degimo susidarę mišrūs metalų oksidai pasižymėjo didesniu baziškumu nei mišrūs metalų oksidai, gauti išdegus bendro nusodinimo būdu susintetintus Mg ar Ni/Al SDH [110].

Pažymėtina, kad mišrių metalų oksidų baziškumas bei katalizinis aktyvumas taip pat gali būti keičiamas, išdegtus mišrius metalų oksidus veikiant šarminių metalų hidroksidų ar druskų tirpalais. S. Abello ir kiti [116] per 2,5 h išdegtus 723 °C temperatūroje Mg/Al mišrius metalų oksidus impregnavo LiOH, NaOH ar KOH tirpaluose; pastaruosius vėl išdegė 723 °C per 2,5 h ir regeneracijos metu atstatė susidariusių mišrių metalų oksidų struktūrą inertinėje aplinkoje – į galutinį produktą buvo įterpti OH^- anijonai. Mokslininkai nustatė, kad Li^+ , Na^+ ir K^+ kiekiui didėjant, katalizatorių baziškumas ir aktyvumas aldolinės kondensacijos metu taip pat didėjo, tačiau dalis šių šarminių katijonų perėjo į reakcijos terpę. Autoriai [117] taip pat tyrinėjo K^+ jonų įtaką lakiųjų organinių junginių oksidacijos reakcijose įterpiant pastarąjį į Co/Mn/Al mišrius metalų oksidus (500 °C; 4 h) ir nustatė, kad didžiausiu aktyvumu tolueno oksidacijoje pasižymėjo katalizatorius, kurio sudėtyje K^+ kiekis siekė 1 masės %, o etanolio oksidacijoje – iki 3 masės %. Mokslininkai ištyrė [117–120], kad šarminių metalų įterpimas ne tik padidina katalizatorių aktyvumą bei selektyvumą, bet ir stabilumą.

² SDH aktyvūs rūgštiniai – baziniai centrai, gauti išskaitinus šiuos junginius, yra $\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$ ir/ar $\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$ poros, dar kitaip vadinamos vidutinio stiprumo Lewis rūgštimis/bazėmis.

³ Aktyvūs baziniai centrai (OH^- grupės), dar kitaip vadinami Brønsted bazėmis, gaunami išskaitintus SDH regeneruojant, t. y. pirminio SDH tarpsluoksnyje esančius anijonus keičiant į OH^- anijonus.

Antrosios grupės junginiai, kaip teigiama daugelyje literatūros šaltinių [121–126], gali būti naudojami ne tik kaip katalizatoriai, bet ir kaip katalizatorių nešikliai.

Mokslininkai [121] impregnavimo metodu susintetino Co/Mg/Al/FeO SDH katalizatorius. Nustatyta, kad katalizatoriaus be aktyvaus Fe komponento savitasis paviršiaus plotas buvo lygus 84,7 m²/g. Tuo tarpu, Co/Mg/Al/FeO katalizatorių S_{BET} kito nuo 125 iki 148 m²/g. Autoriai teigia, kad pastarieji katalizatoriai pasižymėjo didesniu katalitiniu aktyvumu bioetanolio terminiam reformingui. Šiuo atveju etanolio konversija buvo artima 100 %. Mokslininkai pabrėžia, kad to priežastimi yra Co aktyvių centrų, susidariusių Mg(Al)O mišrių metalų oksidų paviršiuje, stabilumas ir didelis katalizatoriaus savitojo paviršiaus plotas.

G. Busca su bedraautorais [122] susintetino Ni/Co/Zn/Al ir Co/Zn/Al SDH katalizatorius. Nustatyta, kad mišrių metalų oksidų, esant skirtingam Ni, Co, Zn, Al moliniam santykiui, savitasis paviršiaus plotas kito nuo 18 iki 43,3 m²/g. Autoriai pažymi, kad geresniu katalitiniu aktyvumu etanolio reformingui pasižymėjo Co/Zn/Al katalizatorius. Šio proceso metu kobaltas padidina ne tik H₂ ir CO₂ selektyvumą, bet ir sumažina metano išėigą 720–870 °C temperatūrų intervale. Etanolio reformingo metu, didelis selektyvumas vandenilio atžvilgiu šiame temperatūrų intervale siejamas su stabilių nepilnai redukuotų aktyvių centrų susidarymu katalizatoriaus paviršiuje, t. y. prie pastarojo prisijungia acetato grupės. Šios grupės nepilnai redukuoto katalizatoriaus paviršiuje disocijuoja į anglies dvideginį bei vandenilį, kai tuo tarpu, esant pilnai redukuotam paviršiui, – į metaną bei CO_x. Vandens molekulės čia atlieka didžiausią vaidmenį, kadangi joms adsorbavusis, aktyvūs centrai lieka neredukuoti 420–870 °C temperatūrų intervale.

Autoriai [123], naudodami Ni/Mg/Al SDH, susintetino katalizatorius, kurių sudėtyje buvo įterpti La ir Ce aktyvūs komponentai. Nustatyta, kad pastarieji labiau skatina vandenilio išsiskyrimą etanolio reformingo metu (550 °C temperatūroje) nei Ni/Mg/Al SDH katalizatorius. Be to, pasiektas didesnis etanolio ir acetaldehido konversijos greitis. Mokslininkai teigia, kad Ce/Ni katalizatorius pasižymi geresniu katalitiniu aktyvumu, nes Ce aktyvūs centrai su mišrių metalų oksidų matrica sudaro silpnesnius ryšius, ko pasekoje, ant CeO₂ adsorbuojasi daugiau vandens molekulių, pagreitinant acetaldehido bei etanolio konversiją.

C. Gennequin ir kiti [124] susintetino Mg/Al SDH katalizatorius, impregnavimo metodu įterpiant aktyvų Co komponentą. Nustatyta, kad mišrūs metalų oksidai, susidarę iškaitinus Mg/Al hidrotalcitą 500 °C temperatūroje, pasižymėjo didžiausiu S_{BET} (214 m²/g). Tačiau, didėjant degimo temperatūrai iki 700 °C, savitasis paviršiaus plotas sumažėjo beveik 2 kartus. Nustatyta, kad papildomai aktyvavus Co katalizatorius, t. y. iškaitinus juos 500 °C temperatūroje, S_{BET} pakito nuo 94 iki 126 m²/g, o neaktyvuotų S_{BET} buvo lygus 45 m²/g. Geriausiu selektyvumu bei katalitiniu aktyvumu tolueno oksidacijos procese pasižymėjo Co katalizatorius, suaktyvintas 500 °C temperatūroje. Šio katalizatoriaus nešiklis – tai mišrūs metalų oksidai, susidarę iškaitinus Mg/Al hidrotalcitą 700 °C temperatūroje.

J. F. Kovanda su bendradarbiais [125] impregnavimo metodu susintetino Co/Mg/Mn, Co/Mg/Mn/Al, Co/Mn/Al ir Co/Mg/Al SDH katalizatorius, keičiant pradinių komponentų molinius santykius. Nustatyta, kad Co/Mg/Mn (2:2:2)

katalizatoriaus savitasis paviršiaus plotas buvo lygus 57,3 m²/g, Co/Mg/Mn/Al (2:2:1:1) – 91,7 m²/g, Co/Mn/Al (4:0,5:1,5) – 103,2 m²/g ir Co/Mg/Al (2:2:2) – 106,3 m²/g. Be to, didžiausiu aktyvumu etanolio oksidacijoje pasižymėjo Co/Mn/Al katalizatorius, kai Co/Mn/Al molinis santykis buvo lygus 4:1:1 ($S_{\text{BET}} = 92 \text{ m}^2/\text{g}$). Autoriai pažymi, kad to priežastimi yra optimalus redukuojančių komponentų kiekis.

S. Tanasoi ir kiti [126] susintetino Cu(*m*)/Mg/AlO SDH katalizatorius, iškaitindami sluoksniuotus dvigubus hidroksidus 750 °C temperatūroje oro aplinkoje per 8 h. Parametras *m* išreiškia Cu kiekį atominiais % ($m = 1\text{--}20$). Nustatyta, kad Mg/Al mišrių metalų oksidų katalizatoriaus, t. y. be aktyvaus Cu komponento, savitasis paviršiaus plotas buvo lygus 188 m²/g, o katalizatorių su Cu S_{BET} kito nuo 114 iki 169 m²/g. Autoriai pabrėžia, kad Cu(10)/Mg/AlO katalizatorius pasižymėjo geriausiu katalitiniu aktyvumu metano konversijoje. Be to, Cu/Mg/Al mišrūs metalų oksidai katalizinio proceso metu išliko stabilūs.

Pastaraisiais metais mišrių metalų oksidai kaip katalizatorių nešikliai yra naudojami ypač svarbiose pramonės srityse – biokuro [103, 105, 127–129], H₂ [121–123, 130–132] gamyboje, lakiųjų organinių junginių visiško oksidavimo reakcijose [124–126]. Gaminant biokurą, iškaitintas per 18 h 400 °C temperatūroje Mg/Al katalizatorius pasižymėjo geru katalitiniu aktyvumu trigliceridų ir metanolio esterifikacijos reakcijoje. Tiriant katalizatoriaus ilgaamžiskumą bei aktyvumą, nustatyta, kad po 50 h naudojimo šio katalizatoriaus aktyvumas sumažėjo tik 38 %, [128]. Tuo tarpu, etanolio riforminge Ni/Zn katalizatorių aktyvumas ženkliai sumažėjo po 500 min reakcijos [131]. Skaidant metaną, skirtingi Cu/Mg/Al katalizatoriai pasižymėjo geru katalitiniu stabilumu net ir po 60 h reakcijos [126].

Tačiau minėtose srityse Ni²⁺ kaip aktyvus komponentas taikomas plačiausiai, nes katalizatorių su įsiterpusiais Ni²⁺ jonais gamyba yra ženkliai pigesnė nei tų, katalizatorių, kurie yra impregnuojami tauriaisiais metalais (pavyzdžiui, Pt, Rh, Pd). Be to, katalizatoriai su įsiterpusiais Ni²⁺ jonais pasižymi ilgaamžiškumu reakcijų metu, dideliu aktyvumu ir selektyvumu suardant organiniuose junginiuose C–C ryšį. Tuo tarpu, iškaitinti SDH pasižymi smulkiadispersiškumu, kas yra labai svarbu, aktyvius komponentus įterpiant į katalizatoriaus nešiklio struktūrą [106, 108, 133, 134]. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dangos paviršiuje užnešti Ni/Mg/Al SDH mišrūs metalų oksidai ne tik pasižymi geresniu aktyvumu nei Ni/MgO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizatorius metano riforminge (160 h), bet ir šio proceso metu nesudaro pašalinis produktas (anglies monoksidas) [108].

Trečiosios grupės junginiai plačiausiai yra naudojami skystosios fazės kondensacijos reakcijose. Norint gauti aktyvų bazinį katalizatorių skystos fazės kondensacijos reakcijoms, iškaitinti SDH turi būti regeneruojami, todėl dažniausiai į pastarųjų struktūrą yra įterpiami OH⁻ anijonai [95, 135–137]. Tyrimai rodo, jog iš tikrųjų aktyvūs baziniai centrai, dalyvaujantys katalizėje, yra susidariusių HT kristalinių plokštelių briaunose, todėl reakcijose dalyvauja tik tam tikras kiekis aktyviųjų centrų [95, 135]. Nustatyta, kad kristalų matmenys turi ženkliai įtaką aktyviųjų centrų kiekiui. Kristalų dydį galima valdyti, keičiant sintezės temperatūrą [95, 135]. Be to, iškaitinti ar regeneruoti sluoksniuoti dvigubi hidroksidai yra reikšmingi ir kitose reakcijose: Meerwein–Ponndorf–Verley, Claisen–Schmidt,

Knoevenagel ir kitose grynų reagentų gamybose [138–143]. Nemaža dalis autorių teigia, kad pastarojoje srityje dažniausiai kaip katalizatoriai yra naudojami gana aktyvūs NaOH ar KOH, kurių deaktyvavimui yra naudojamos rūgštys (pavyzdžiui, fosforo rūgštis), todėl susidaro daug šalutinių produktų. Norint išspręsti taršos problemas, pradėti naudoti mišrių metalų oksidai, kurie ne tik pasižymi geru aktyvumu ir selektyvumu šiose reakcijose, bet ir yra lengvai regeneruojami, atskiriami bei gali būti naudojami keletą kartų [136, 137, 139, 141, 142].

Taigi, išskaitinti ir/ar regeneruoti sluoksniuoti dvigubi hidroksidai dėl unikalių adsorbicinių-katalizinių savybių gali būti taikomi įvairiuose heterogeninės katalizės procesuose. Pastaraisiais metais, atsižvelgiant į iškilusias ekologines problemas, rekomenduojama keisti gamybos procesus teršalų mažinimo kryptimi, todėl vis daugiau dėmesio yra skiriama šiai junginių grupei, nes pastarieji gali būti naudojami kaip katalizatoriai ar jų nešikliai, pasižymintys dideliu baziniu aktyvumu, selektyvumu, lengva regeneracija bei antriniu panaudojimu. Išskaitinti ir/ar regeneruoti SDH yra nepamainomi tiek pagrindinėse grynų cheminių reagentų, H₂ dujų bei biokuro gamybos technologijose, tiek utilizuojant ir rekuperuojant gamybos atliekas.

Naujos kartos didelio selektyvumo ir našumo adsorbentų ir katalizatorių nešiklių kūrimas bei naujų, nebrangių, paprastų metodų šio tipo medžiagoms sintetinti paieška, neabejotinai, yra svarbi ir aktuali problema.

Apibendrinant literatūrinių duomenų analizę, galima teigti, kad beveik visi šaltiniai byloja apie sudėtingą, daugiastadijinį hidrotalcito gavimą, t. y. pirma stadija – bendras nusodinimas: suspensija intensyviai maišoma 1 ar 3 valandas, palaikoma fiksuota pH vertė; tikslinis produktas nuo kitų reagentų (Na₂SO₄, NaCl, NH₄Cl ir t. t.) yra atskiriamas praplovimu, centrifugavimu ar ultrafiltravimu, sunaudojamas didelis vandens kiekis (kartais 10 ar net 100 kartų daugiau nei sveria pats produktas). Antrosios stadijos metu atliekamas pradinį medžiagų išskaitinimas (dažniausiai naudojama, kai pradinės medžiagos yra nitratai) bei neretai papildomai taikomas degimo-hidratacijos metodas ar hidroterminis apdorojimas. Ekologiniu požiūriu ši technologija nėra patraukli, nes praplovimo metu susidaro dideli kiekiai šalutinių produktų, be to, yra ilgai trunkanti ir sudėtinga. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad šarminių metalų junginiai skatina hidrotalcito susidarymą bendro nusodinimo metu, tačiau duomenų apie pastarųjų įtaką hidrotalcito formavimuisi bei savitojo paviršiaus ploto parametrų kitimui hidroterminėmis sąlygomis rasti nepavyko. Todėl, norint įvertinti modifikuotų hidrotalcitų taikymo galimybes, reikia ištirti hidroterminės sintezės sąlygų bei šarminių metalų junginių įtaką pagrindinėms hidrotalcito savybėms. Nemaža dalis autorių teigia, kad išskaitinus HTs susidaro perspektyvūs adsorbentai-katalizatoriai – įvairių atmainų mišrių metalų oksidų Me_xAl_yO_z nanodariniai, į kurių struktūrą aktyvūs komponentai dažniausiai yra įterpiami impregnavimo/chemosorbicijos metu. Tačiau literatūros šaltiniuose pasigendama išsamesnės informacijos apie šarminių metalų priedų įtaką minėtų junginių susidarymui ir savybėms kietafazinio sukepimo metu bei aktyviųjų komponentų įterpimui į mišrių metalų oksidų struktūrą chemosorbicijos būdu.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKA

2.1 Naudotos medžiagos

1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, kuris gautas $\text{Al}(\text{OH})_3$ („Stanchem“, Lenkija, grynumas 99 %, „Lach – Ner“, Čekija, grynumas > 99 %) iškaitinus 5 h 475 °C temperatūroje.
2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ („Stanchem“, Lenkija, grynumas 99 %, „Lach – Ner“, Čekija, grynumas > 99 %).
3. $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ („Sigma-Aldrich Chemie GmbH“, Vokietija, grynumas 99 %) (1 priedas).
4. $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ („Reachem“, Slovakija, grynumas 99 %; „Penta“, Čekija, sudėtyje yra 40 – 50 % MgO; „Prolabo RP (Rhône Poulenc)“, Prancūzija, sudėtyje yra 40 % MgO) (2 priedas).
5. **NaOH tirpalas**, kurio koncentracija pagal Na_2O atitinkamai lygi 5, 15 ir 25 masės %, pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje NaOH granules („Carlo Erba RP“, Italija, grynumas 97 %; „Reachem“, Slovakija, grynumas 99 %).
6. **KOH tirpalas**, kurio koncentracija pagal K_2O atitinkamai lygi 5, 15 ir 25 masės %, pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje KOH granules („Reachem“, Slovakija, grynumas 85 %).
7. **Zn(NO₃)₂ tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Zn}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Poch“, Lenkija, grynumas 99 %).
8. **Ni(NO₃)₂ tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Ni}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 98 %).
9. **Mn(NO₃)₂ tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Mn}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %).
10. **Fe(NO₃)₃ tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Fe}^{3+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %).
11. **Co(NO₃)₂ tirpalas** ($c = 0,25 \text{ g Co}^{2+}/\text{dm}^3$), kuris pagamintas ištirpinus distiliuotame vandenyje $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ granules („Chempur“, Lenkija, grynumas 99 %).
12. **Kiti gryni cheminiai reagentai** (acetonas, vandenilio chlorido rūgštis (1:1)).

2.2 Tyrimų metodika

Hidrotalcito grupės junginių sintezė

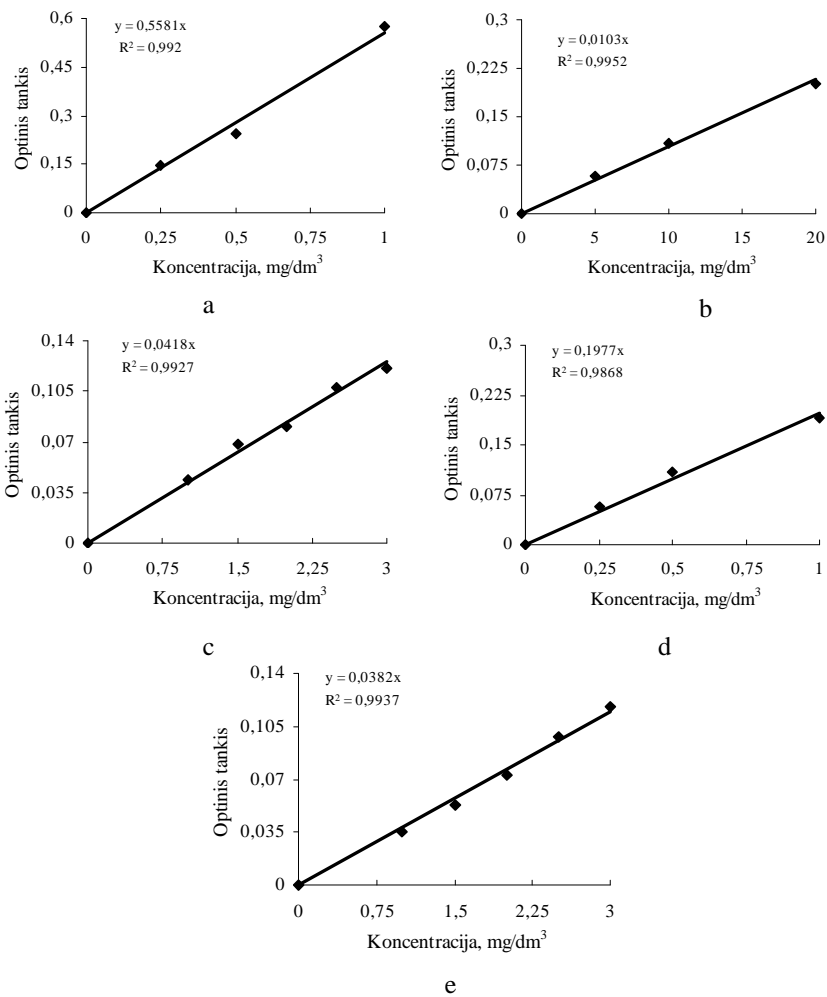
Ruošiant pradinius mišinius, kurių Mg/Al moliniai santykiai yra lygūs 2 ir 3, atsverti reikiami Mg ir Al komponentų turinčių junginių kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus, į kuriuos buvo įdėta po 5–6 porcelianinius malimo kūnus (maišymo kokybei užtikrinti). Mišiniai induose 1 h maišyti ant 30 aps./min greičiu besisukančių volų. Sausi komponentai užpilti vandeniu, ruošiant suspensijas,

kuriuose vandens/kietųjų (V/K) medžiagų santykis yra lygus 10. Tuo tarpu mišiniuose su NaOH ar KOH, reikiamas šarminių metalų hidroksidų kiekis, atitinkantis 5, 15 ir 25 % Na₂O ar K₂O nuo sausųjų medžiagų masės, įpiltas tirpalo pavidalu, o po to suspensija vandeniui praskiesta iki V/K = 10. Hidrotalcito bandinių sintezė vykdyta suspensijos nemaišant 25 ml talpos induose, pagamintuose iš politetrafluoretileno, sudėtuose į autoklavą „Parr Instruments“, argono dujų aplinkoje (10 atm), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 130 ir 200 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė 1, 4, 8, 24, 48, 72 ir 168 h. Sintezės produktai buvo praplauti acetonu, kad mažiau karbonatizuotųsi, išdžiovinti 50 ± 5 °C temperatūroje ir persijoti per sietą, kurio akučių skersmuo 80 μm.

Gryno bei su įsiterpusiais Na⁺ jonais hidrotalcito bandinių adsorbcijos geba Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ jonams

Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ jonų chemisorbcijos procesai vykdyti termostatuojamame adsorberyje, nuolat maišant 100 ml 0,25 ir 0,3 g Me^{x+} /dm³ koncentracijos Me(NO₃)_x·yH₂O (čia: Me^{x+} – Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺) tirpalus, į kuriuos buvo įbertas 1,0 g medžiagos, o chemisorbcijos trukmė 25 °C temperatūroje – 0,5; 1; 2; 3; 5; 15 ir 60 min.

Adsorbuotų Me^{x+} jonų kiekis nustatytas dviem būdais: apskaičiuojant pagal tirpalo koncentracijos sumažėjimą po 0,5; 1; 2; 3; 5; 15 ir 60 min, ir analizuojant prisotintus (po jonų mainų eksperimento) adsorbentus. Šiai analizei distiliuotu vandeniui praplauti ir išdžiovinti medžiagų mėginiai buvo tirpinami praskiestoje (1:1) vandenilio chlorido rūgštyje ir analizuojamas filtratas. Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ jonų koncentracijos tiriamuosiuose tirpaluose nustatytos atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) būdu, „Perkin Elmer“ firmos prietaisu „AAAnalyst 400“. 2.1 paveiksle pateikti gradavimo grafikai naudoti Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ jonų koncentracijoms tiriamuosiuose tirpaluose nustatyti.



2.1 pav. Gradavimo grafikai Zn²⁺ jonų (a), Ni²⁺ jonų (b), Co²⁺ jonų (c), Mn²⁺ jonų (d) ir Fe³⁺ jonų (e) koncentracijoms apskaičiuoti

Tiriamųjų Me^{x+} tirpalų pH vertės buvo išmatuotos *Scientific Instruments I.Q. 240* pH-metru, pH matavimo ribos nuo 1 iki 14,00. Tikslumas $\pm 0,01$.

Hidrotalcito bandinių savitojo paviršiaus ploto nustatymas

Sintetinių hidrotalcitų savitasis paviršiaus plotas buvo nustatytas Brunauerio, Emmeto ir Tellerio (BET) metodu. Matavimai atlikti prietaisu *Sorptometer KELVIN 1042 (Costech Instruments)*, panaudojant azoto adsorbcijos izotermę 77 K temperatūroje. Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį, naudojant N₂ adsorbcijos izotermės duomenis 0,05 < p/p₀ < 0,35 intervale:

$$\frac{1}{X\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} = \frac{C-1}{X_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{X_m C} \quad (2.1)$$

čia: X – N_2 adsorbuota masė, esant santykiniam slėgiui p/p_0 , g; X_m – N_2 adsorbuota masė vienmolekuliame sluoksnyje, g; C – BET konstanta, priklausanti nuo N_2 adsorbcijos aktyvacijos energijos vienmolekuliame sluoksnyje.

Koordinatėse $\frac{1}{X\left(\frac{p_0}{p}-1\right)} - \frac{p}{p_0}$ BET lygtis yra tiesė. Jos pokrypio kampas

abscisių ašiai lygus $S = \operatorname{tg}\alpha = \frac{C-1}{X_m \cdot C}$, ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis

yra $I = \frac{1}{X_m \cdot C}$. Šie santykiai panaudoti X_m ir C skaitmeninėms reikšmėms nustatyti:

$X_m = \frac{1}{S+I}$ ir $C = \frac{1}{I \cdot X_m}$. Tiesinė BET grafiko priklausomybė išlaikoma 0,05 – 0,35 santykinio slėgio (p/p_0) ribose. Bendras bandinio savitasis paviršiaus plotas S_t apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_t = \frac{X_M \cdot N \cdot A_{ad}}{M_a} \quad (2.2)$$

čia: N – Avogadro skaičius ($6,023 \cdot 10^{23}$); A_{ad} – adsorbato molekulės skerspjūvio plotas, m^2 (azotui $A_{ad} = 16,2 \cdot 10^{-20} m^2$); M_a – adsorbato molekulinė masė, g.

1 g medžiagos savitasis paviršiaus plotas apskaičiuojamas pagal lygtį:

$$S_{BET} = \frac{S_t}{m} \quad (2.3)$$

čia: m – hidrotalcito bandinio masė, g.

Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta „*Netzsch STA 409 PC Luxx*“ terminiu analizatoriumi. DSK, TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–1000 °C, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras.

Optinė mikroskopija

Optinės mikroskopijos analizė atlikta „ZEISS AxioImager.Z2m“ optiniu mikroskopu atspindžio šviesoje, naudojant 100 ir 200 kartų didinimą.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) atlikta, naudojant *DRON-6* ir *Philips PW 3710* difraktometrus, kurių parametrai: spinduliuotė – CuK_{α} ir grafito monochromatorius; detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^{\circ}$; intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – $0,5$ s; anodinė įtampa $U_a = 30$ kV; srovės stiprumas $I = 20$ mA ir intensyvumas žingsnyje $\tau = 1$ s.

Susidarę sintezės produktai buvo identifikuoti naudojantis PDF-4 duomenų baze [144]. Difrakcinio profilio aprašymui ir difrakcinių maksimumų integralinių intensyvumų apskaičiavimui buvo naudota *XFIT* programa ir *pseudo-Voigt* funkcija [145].

Hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ jonais RSDA kreivės viso profilio analizė buvo atlikta *GSAS+EXPGUI* programa [146, 147], remiantis Le Bail difrakcinio profilio išskaidymo [148] ir Rietveld kristalų struktūros patikslinimo [149, 150] metodais, naudojant hidrotalcito kristalinės struktūros teorinius duomenis kaip pradinį modelį, t. y. hidrotalcitui būdingus parametrus – heksagoninė kristalografinė sistema, erdvinė grupė R-3 (Nr. 148), kai kristalų gardelės parametrai yra šie: $a = 0,3054$ nm, $b = 0,3054$ nm, $c = 2,2810$ nm; $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$ [9]. Difraktometro *DRON-6* instrumentinė profilio funkcija nustatyta, užrašant $1300^{\circ}C$ temperatūroje 5 valandas iškaitinto CeO_2 etalono rentgeno spinduliuotės difrakcinį profilį. Pastarasis patikslintas pagal teorinį CeO_2 kristalų struktūros modelio difrakcinį profilį, apskaičiuotą programa *GSAS*, taikant Le Bail profilių sulyginimų metodą [146–148] (3 priedas). Perspektyvinis su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito kristalų gardelės vaizdas pavaizduotas *DRAWxtl V5.3* programos pagalba [151].

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė (FT-IR) spektrinė analizė

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė (FT-IR) spektrinė analizė atlikta spektrometru „PerkinElmer FT-IR System“. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapozone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija

Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta dviem prietaisais:

a) *JEOL-JSM-6301F*, kurio parametrai: didinimas (Mag) – 3000 ar 20000 kartų, greitinanti įtampa (ETH) – 7 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 15 mm.

b) „ZEISS EVO-50“, kurio parametrai: didinimas (Mag) – 1000 ar 100000 kartų, greitinanti įtampa (ETH) – 20 kV, darbinis atstumas tarp bandinio ir

paskutinės elektrooptinės linzės briaunos (WD) – 4,5 mm, detektorius – SE. Buvo dirbama aukšto vakuumo (HV) režime. Šiame skenuojamajame elektroniniame mikroskope įmontuotas energiją sklaidantis rentgeno spinduliuotės spektrometras, kuriuo atlikta energijos dispersijos rentgeno spektrometrija (EDS).

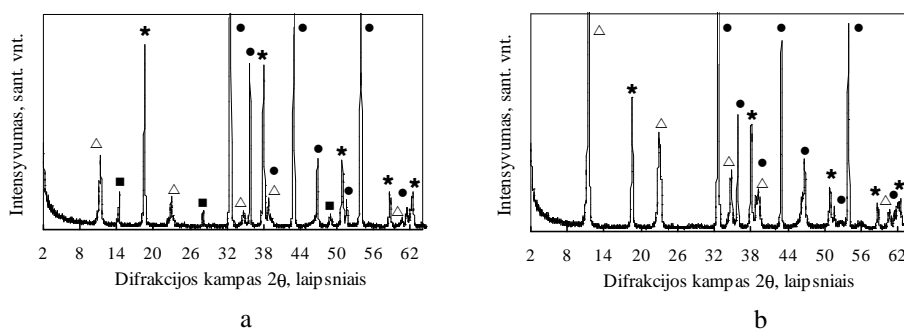
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Žaliavų prigimties ir jų Mg/Al molinio santykio įtaka hidrotalcito kristalizacijai

Daugelis 2A grupės žemės šarminių metalų junginių (karbonatai, fluoridai, oksidai ir kt.) yra mažai tirpūs vandenyje. Dažniausiai šie junginiai sudaro hidratas, kurių bendra formulė yra $MX_2 \cdot 6H_2O$ (čia: $M - Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ ir kt., o $X - Cl^-, Br^-$ ir kt.). Todėl daugelis autorių [10–21] hidrotalcito ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) sintezei naudoja magnio ir aliuminio sulfatus, chloridus, nitratus bei natrio karbonatus, kurie yra tirpūs vandenyje. Šiuo metu įprasta yra daugiastadijinė hidrotalcito sintezė: žaliavų apdorojimas; pradinių junginių gavimas degimo-hidratacijos, zolių-gelių, jonų mainų, struktūros atstatymo metodais bei terminis apdorojimas. Tačiau, naudojant daugiastadijinę pastarojo junginio sintezę, jo struktūroje įsiterpia papildomi/nepageidajami jonai (SO_4^{2-}, Cl^- ar NO_3^-), kuriems pašalinti atliekamos papildomos operacijos. Todėl, norint susintetinti sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, pirmajame tyrimų etape, kai Mg/Al molinis santykis yra lygus 3 ir 2, Mg komponentą turinčiu junginiu pasirinktas dalinai vandenyje tirpus – $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, o Al komponentą turinčiu junginiu – $Al(OH)_3$.

3.1.1 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymas $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O - Al(OH)_3 - H_2O$ sistemoje

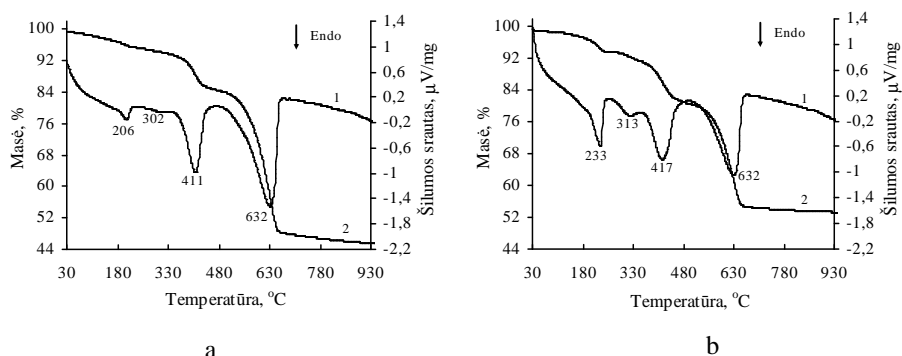
Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu nustatyta, kad $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O - Al(OH)_3 - H_2O$ sistemoje, po 4 hidroterminės sintezės valandų susidarė magnio aliuminio hidroksido hidratas, $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$, kuriam būdingi atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,777, 0,387, 0,258, 0,230 ir 0,153 nm (3.1 pav., a).



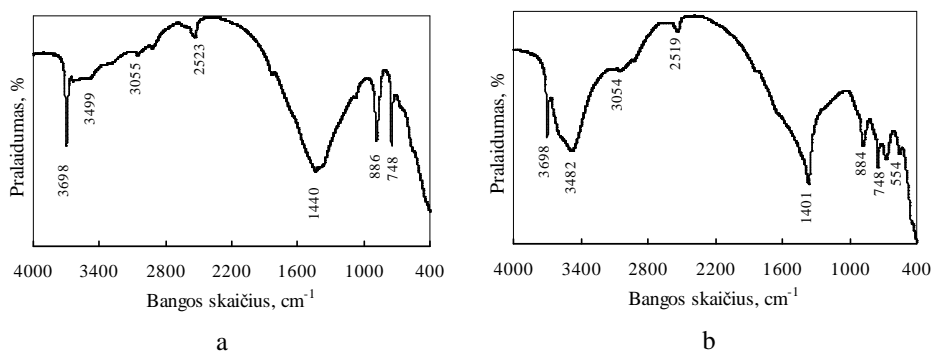
3.1 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 4, b – 24. Pradinės žaliavos $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ir $Al(OH)_3$, Mg/Al = 3. Čia: \triangle – magnio aliuminio hidroksido hidratas, \bullet – magnio karbonatas, \star – magnio hidroksidas, \blacksquare – bemitas

Pažymėtina, kad magnio karbonato hidroksido hidratas yra nepatvarus hidroterminėmis sąlygomis ir skyla į magnio karbonatą ($d - 0,275; 0,250; 0,230$;

0,210; 0,194; 0,177; 0,170; 0,151 nm) ir magnio hidroksidą ($d = 0,474; 0,236; 0,179; 0,157; 0,149$ nm) (3.1 pav., a).



3.2 pav. Sintezės produktų VTA kreivės (1 – DSK, 2 – TGA), kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 4, b – 24. Pradinės žaliavos $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}/\text{Al} = 3$



3.3 pav. Sintezės produktų FT-IR spektrai, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 4, b – 24. Pradinės žaliavos $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}/\text{Al} = 3$

Be to, kartu su pastaraisiais junginiais susidaro ir bemitas ($d = 0,613; 0,317; 0,186$ nm) – aliuminio oksido su viena vandens molekule polimorfinė atmaina (3.1 pav., a).

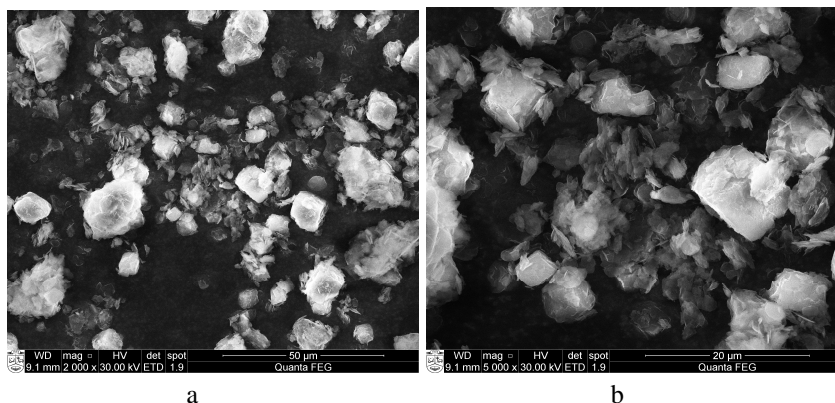
Pailginus izoterminio išlaikymo trukmę iki 24 h, padidėja magnio aliuminio hidroksido hidrato kristalų struktūros tvarkumas, nes RSDA kreivėje stebimi kur kas intensyvesni pastarajam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (3.1 pav., b). Tai akivaizdžiai matyti ir DSK kreivėje (3.2 pav., b, 2 kr.): 233 ir 313 °C temperatūrose endoterminių efektų, kurie atspindi OH^- grupių, susijungusių su Mg^{2+} ir/ar Al^{3+} jonais, pašalinimą iš $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ kristalų struktūros, šilumų vertės gerokai padidėja nei po 4 h sintezės (206 °C, 302 °C) – atitinkamai nuo 15,42 iki 77,93 $\mu\text{V}/\text{mg}$ bei nuo 3,04 iki 20,41 $\mu\text{V}/\text{mg}$ (3.2 pav., a, 2 kr.). Be to, FT-IR spektre pastebėta, kad, ilginant reakcijos trukmę, absorbcijos juostų, būdingų Mg–OH ir Al–OH ryšių virpesiams, intensyvumas 3482 ir 3054 cm^{-1} dažnių srityje ženkliai padidėja (3.3 pav., b). Tuo tarpu, žemesnių dažnių (500–600 cm^{-1}) srityje esantis

petys $\sim 554 \text{ cm}^{-1}$ identifiikuotas tik po 24 h sintezės, kuris susijęs su Al–O ryšio virpesiais, vykstančiais magnio aliuminio hidroksido hidrate.

Nustatyta, kad magnio karbonatui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas sintezės eigoje mažėja (3.1 pav., b). Tai patvirtino VTA ir FT-IR analizių rezultatai: DSK kreivėje, $632 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje endoterminio efekto (3.2 pav., b) bei absorbcijos juostų, esančių deformacinių $\text{C}-\text{O}_3^{2-}$ virpesių ($1450\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$) srityje, intensyvumai ženkliai sumažėja (3.3 pav., b).

Pažymėtina, kad, tęsiant sintezę (24 h), produktuose susidaro mažiau magnio hidroksido, o bemitas pilnai sureaguoja (3.1 pav.). Tai matyti ir FT-IR sprekte: 3698 cm^{-1} dažnių srityje absorbcijos juostos intensyvumas sumažėja beveik 2 kartus (3.3 pav., b). Tuo tarpu DSK kreivėje stebimas endoterminio efekto, atspindinčio tiek magnio hidroksido skilimą, tiek bemito dehidrataciją, persislinkimas į aukštesnių temperatūrų pusę (3.2 pav., b, 1 kr.; endoterminis efektas $417 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje).

Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos rezultatai parodė, kad sintezės produktuose vyrauja skirtingos formos kristalai: neapibrėžtos struktūros aglomeratai, kurie yra būdingi $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$; plokštelių ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) bei romboedro (MgCO_3) formos kristalai. Nustatyta, kad jų matmenys kinta $2,5\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$ intervale (3.4 pav.).



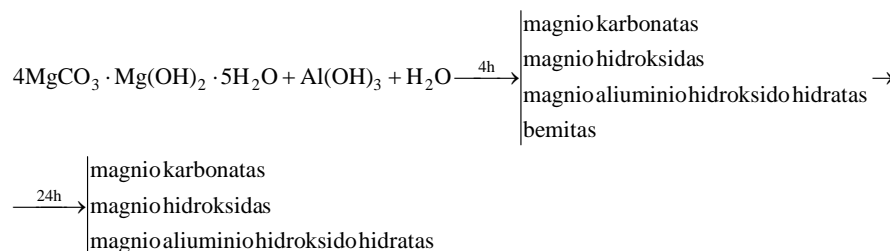
3.4 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė – 24 h, didinimas: a – 2000, b – 5000. Pradinės žaliavos $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}/\text{Al} = 3$

Gauti rezultatai parodė, kad, kai pradinių medžiagų Mg/Al molinis santykis yra lygus 3, hidroterminės sintezės metu hidrotalcitas nesusidaro, nes produktuose vyrauja $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Be to, pradinis Mg komponentą turintis junginys skyla į mažai reakingus tarpinius sintezės produktus.

Pažymėtina, kad junginių susidarymo seka bei patvarumas mažai kinta ir mišiniuose, kuriuose Mg/Al molinis santykis yra lygus 2, nes po 4 h izoterminio išlaikymo $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje sintezės produktuose susidaro magnio karbonatas, magnio hidroksidas, bemitas bei magnio aliuminio hidroksido hidratas. Pažymėtina, kad, ilginant sintezės trukmę iki 24 h, pastarajam junginiui būdingų difrakcinių

maksimumų intensyvumai padidėjo 1,5 karto, lyginant su rezultatais, gautais, kai $Mg/Al = 3$. Tuo tarpu tiek magnio karbonato, tiek magnio hidroksido difracinių maksimumų intensyvumai sumažėjo, o bemitas – išnyko. Tai patvirtino ir VTA, FT-IR bei SEM analizių rezultatai.

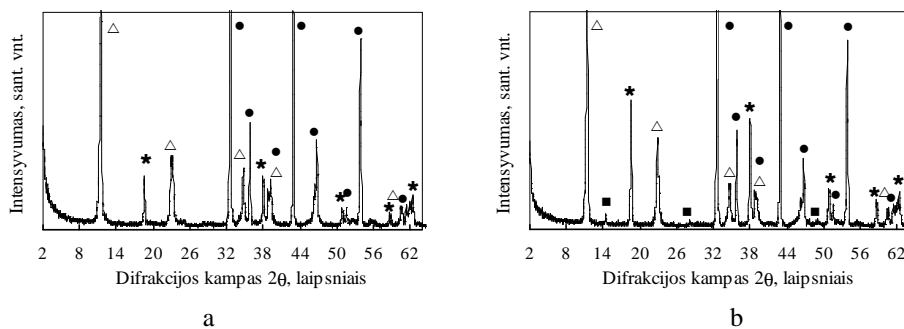
Taigi, junginių susidarymą hidroterminės sintezės metu $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O - Al(OH)_3 - H_2O$ sistemoje galima pavaizduoti taip:



Kaip matyti iš schemos, hidroterminės sintezės pradžioje pradinis Mg turintis komponentas skyla į $MgCO_3$ bei $Mg(OH)_2$. Sąveikaujant žaliavoms, susidaro bemitas bei magnio aliuminio hidroksido hidratas, kurio kristalų struktūros tvarkumas didėja, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę (24 h). Pažymėtina, kad tik dalis magnio hidroksido yra surišama į $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4,5H_2O$. Be to, susidaręs $MgCO_3$ visomis hidroterminėmis sąlygomis yra stabilus. Todėl tolimesniuose tyrimuose, norint paspartinti Mg ir Al komponentus turinčių junginių sąveiką bei sumažinti tarpinių sintezės produktų (magnio karbonato, magnio hidroksido, bemitas) kiekį, naudotas reaktingesnis Al^{3+} jonų turintis junginys – $\gamma-Al_2O_3$.

3.1.2 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų susidarymas $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O - \gamma-Al_2O_3 - H_2O$ sistemoje

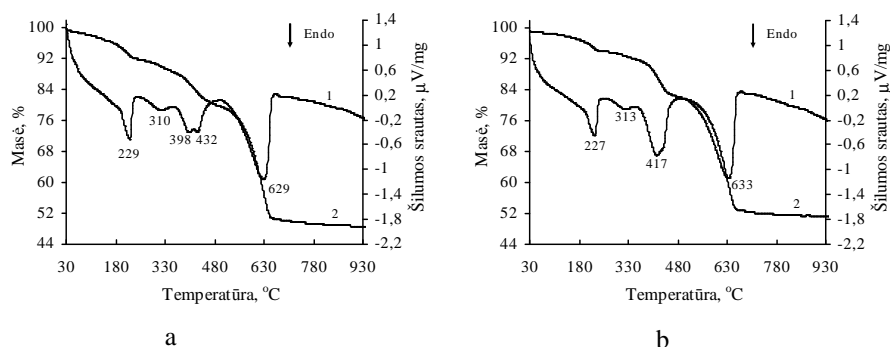
Nustatyta, kad Al komponentą turinčio junginio prigimtis turi įtakos žaliavų sąveikai hidroterminėmis sąlygomis (3.5 pav.).



3.5 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 4, b – 24. Pradinės žaliavos $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ ir $\gamma-Al_2O_3$, $Mg/Al = 3$. Čia: Δ – magnio aliuminio hidroksido hidratas, \bullet – magnio karbonatas, $*$ – magnio hidroksidas, \blacksquare – bemitas

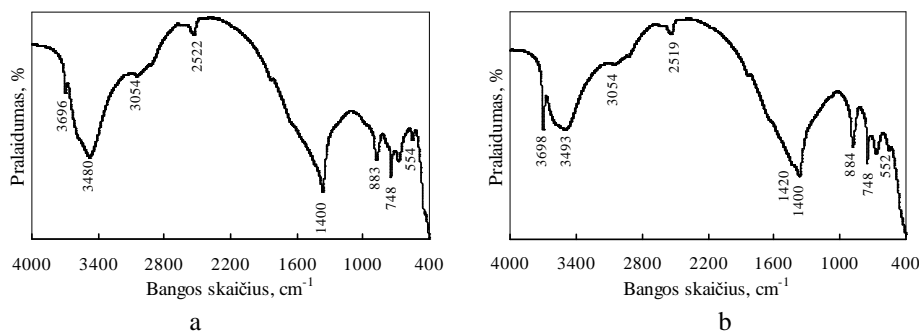
Po 4 izoterminio išlaikymo valandų sintezės produktuose gautas didesnis magnio aluminio hidroksido hidrato kristalų struktūros tvarkumas nei naudojant aluminio hidroksidą, kai Mg/Al = 3 (3.5 pav., a). Pastebėta, kad pailginus reakcijos trukmę iki 24 h, šiam junginiui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai išlieka beveik nepakitę (3.5 pav., b).

Šiuos duomenis patvirtino ir VTA rezultatai: endoterminių efektų, esančių 200–270 °C ($t_{\max} \sim 229$ ir 227 °C) ir 310–313 °C ($t_{\max} \sim 310$ ir 313 °C) temperatūrų intervale bei susijusių su OH⁻ grupių pašalinimu iš magnio aluminio hidroksido hidrato kristalų gardelės struktūros, šilumos vertės beveik nekinta (3.6 pav., 2 kr.; ~60 ir 20 μV/mg), nors FT-IR spekre stebimas šiam junginiui būdingų absorbcijos juostų intensyvumo sumažėjimas 3493, 3054 ir 552 cm⁻¹ dažnių srityje (3.7 pav., b).



3.6 pav. Sintezės produktų VTA kreivės (1 – DSK, 2 – TGA), kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 4, b – 24. Pradinės žaliavos 4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O ir γ-Al₂O₃, Mg/Al = 3

Pažymėtina, kad 3054 ir 552 cm⁻¹ dažnių srityje esančios absorbcijos juostos taip pat gali būti priskiriamos bemitui. Be to, pastarasis junginys, priešingai nei mišiniuose su aluminio hidroksidu, susidaro tik po 24 h izoterminio išlaikymo (3.5 pav., b).

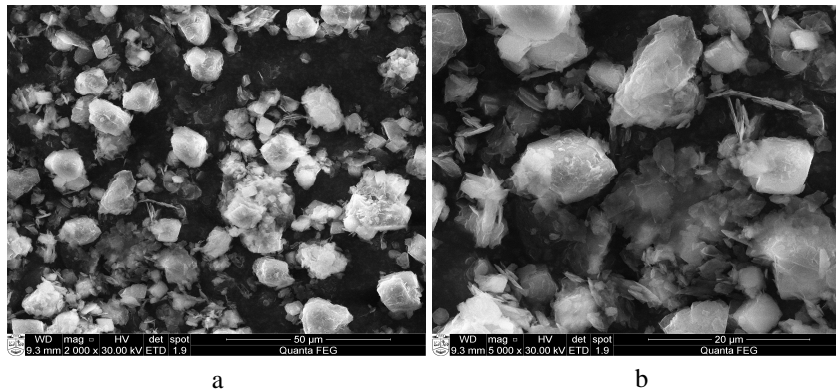


3.7 pav. Sintezės produktų FT-IR spektrai, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 4, b – 24. Pradinės žaliavos 4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O ir γ-Al₂O₃, Mg/Al = 3

Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, spartėja $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ skilimas. Apie tai byloja RSDA kreivėje identifikuotos didesnio intensyvumo smailės, būdingos šio junginio skilimo produktui – magnio hidroksidui (3.5 pav., b). Tuo tarpu FT-IR spektre matomas ženkliai intensyvesnis petys – 3696 cm^{-1} (3.7 pav., b), o DSK kreivėje $417\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje pastebėtas ryškus endoterminis efektas, atspindintis pastarojo junginio skilimą (3.6 pav., b, 1 kr.).

Nustatyta, kad magnio karbonatui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai sintezės eigoje beveik nekinta (3.5 pav., b). Tai akivaizdžiai matyti FT-IR spektre: deformacinių $\text{C}-\text{O}_3^{2-}$ ryšio virpesių srityje ($1450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$), esančių absorbcijos juostų pobūdis išlieka panašus (3.7 pav.). Be to, endoterminio efekto $633\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, atspindinčio pastarojo junginio skilimą, šilumos vertė yra apytiksliai lygi $400\text{ }\mu\text{V}/\text{mg}$ ir, tęsiant hidroterminę sintezę, nekinta (3.6 pav., b, 2 kr.).

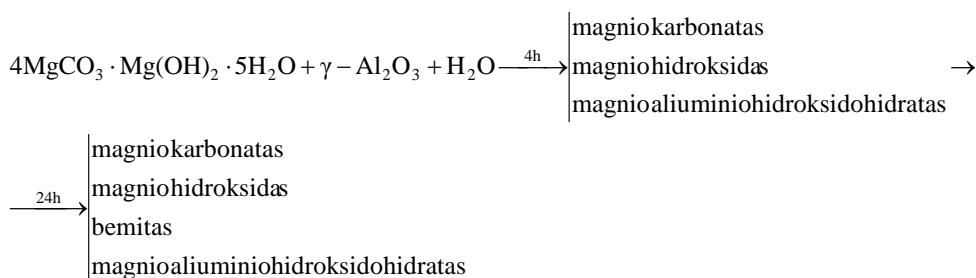
Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos nuotraukose identifikuoti panašios morfologijos kristalai kaip ir bandiniuose su $\text{Al}(\text{OH})_3$: neaiškios struktūros aglomeratai, plokštelių ir romboedrų formos kristalai, kurių matmenys kinta $2\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ intervale (3.8 pav.).



3.8 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo $200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje trukmė – 24 h, didinimas: a – 2000, b – 5000. Pradinės žaliavos $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}/\text{Al} = 3$

Nustatyta, kad, mišinyje, kuriame Mg/Al molinis santykis yra lygus 2, spartėja junginių susidarymas, nes po 24 valandų magnio aliuminio hidroksido hidratui būdingų difrakcinių smailių intensyvumai padidėjo 1,5 karto, lyginant su mišiniu, kuriame $\text{Mg}/\text{Al} = 3$. Be to, kaip ir naudojant didesnį žaliavų molinį santykį, bemitas susidaro tik po 24 h hidroterminės sintezės. Tuo tarpu magnio hidroksido bei magnio karbonato difrakcinių maksimumų intensyvumas tik neženkliai sumažėja. Šiuos rezultatus patvirtino ir VTA, FT-IR bei SEM analizių duomenys.

Taigi, junginių susidarymą hidroterminės sintezės metu $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje galima pavaizduoti taip:



Kaip matyti iš schemos, susidaro tie patys sintezės produktai, kaip ir naudojant $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 bei $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tačiau bemito formavimuisi įtakos turi sintezėje naudota Al komponentą turinti žaliava: pastarasis junginys, naudojant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, susidaro tik po 24 h sintezės.

Apibendrinant 3.1.1 ir 3.1.2 skirsniuose gautus rezultatus, galima teigti, kad magnio karbonato hidroksido hidratas kaip žaliava, turinti Mg^{2+} jonų, yra nerekomenduotina hidrotalcito hidroterminėi sintezei, nes tirtomis hidroterminėmis sintezės sąlygomis $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemose susidaręs šio junginio skilimo produktas (MgCO_3) yra mažai reaktingas bei nedalyvauja hidrotalcito formavimosi procesuose. Todėl tolimesniuose tyrimuose, norint susintetinti HT, kaip Mg komponentą turintis junginys pasirinktas $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.1.3 Hidrotalcito susidarymas $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O}$ mišinyje jau po 4 h sintezės susidarė pagrindinis sluoksniuotų dvigubų hidroksidų grupės junginys – hidrotalcitas, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.9 pav., a). RSDA kreivėje identifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,766, 0,381, 0,250, 0,229, 0,194, 0,173, 0,163, 0,153, 0,149 nm. Be to, kartu su HT susidarė magnio karbonatas ir bemitas.

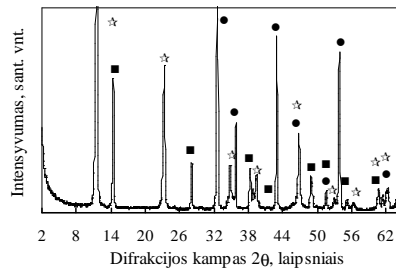
Hidrotalcito susidarymą patvirtino ir vienalaikės terminės analizės duomenys (3.9 pav., b). Po 4 izoterminio išlaikymo valandų identifikuoti terminiai virsmai sutampa su literatūros šaltiniuose [63–69] pateiktais duomenimis:

- 232 – 312 °C temperatūrose vyksta OH^- grupių, esančių tarp sluoksnyje bei pagrindiniame sluoksnyje, pašalinimas iš hidrotalcito kristalų gardelės struktūros, kuris persidengia su daugiapakopiu bemito dehidratacijos procesu. Pažymėtina, kad bemito persikristalizavimas į $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vyksta 300 – 450 °C temperatūrų intervale [152, 153].

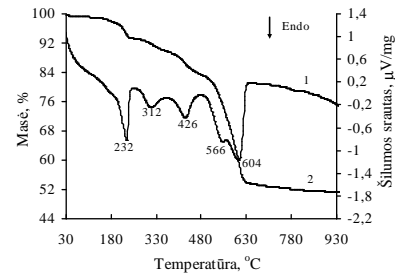
- 426 – 566 °C temperatūrose – vyksta HT daugiastadijinis dekarbonizavimas, kurio metu visiškai suardoma hidrotalcito kristalų struktūra, susidarant mišriems metalų oksidams.

- 604 °C temperatūroje identifikuotas intensyvus endoterminis efektas byloja apie magnio karbonato skilimą.

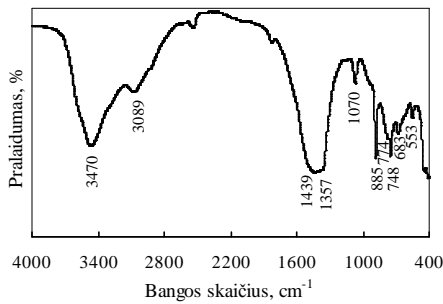
Pažymėtina, kad sluoksniuotų dvigubų hidroksidų grupę sudarančių junginių, kurių būdingieji atstumai tarp atominių plokštumų d yra artimi, kristalų struktūra yra panaši, todėl smailės dažniausiai persidengia. Todėl, remiantis tik rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės metodu, neįmanoma vienareikšmiškai nustatyti junginio prigimties. Šiuo atveju naudingos informacijos suteikia FT-IR metodas, leidžiantis identifikuoti ne tik tam tikrai medžiagai būdingą funkcinę grupę, bet ir pavienius junginius ar net reakcijos eigą.



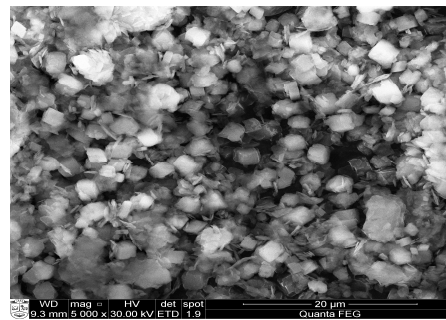
a



b



c



d

3.9 pav. Sintezės produktų RSDA (a), VTA (1 – DSK, 2 – TGA) (b) kreivės, FT-IR spektras (c) bei SEM nuotrauka (d), kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė – 4 h. Pradinės žaliavos $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ir $Al(OH)_3$, $Mg/Al = 3$. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas

FT-IR spektre identifikuoti virpesiai sutampa su literatūros šaltiniuose [33, 42, 58, 63] pateiktais duomenimis (3.9 pav., c):

- 3470 cm^{-1} dažnių srityje susiję su vandenilinio ryšio virpesiais pagrindiniuose hidrotalcito sluoksniuose, šios juostos persislinkimą į didesnę ar mažesnę pusę labiausiai įtakoja ryšys, susidarantis tarp $Mg-OH$ [42];

- 3089 cm^{-1} dažnių srityje, atspindi $\text{HO}-(\text{H})-\text{CO}_3^{2-}$ ryšio virpesius, kurie priskiriami hidrotalcitui;
- 1439, 885, 749 cm^{-1} dažnių srityje susiję su deformaciniais $\text{C}-\text{O}_3^{2-}$ ryšio virpesiais, kurie yra būdingi magnio karbonatui;
- 1357 ir 683 cm^{-1} dažnių srityje, taip pat identifikuoti $\text{C}-\text{O}_3^{2-}$ ryšio virpesiai, tačiau šioje srityje pastarieji priskiriami hidrotalcitui;
- 1070 cm^{-1} dažnių srityje, atspindi $\text{Al}-\text{O}$ ryšio virpesius, kurie yra būdingi bemitui;
- 774, 553 cm^{-1} dažnių srityje susiję su $\text{Al}-\text{O}$ ryšio virpesiais, kurie priskiriami tiek bemitui, tiek hidrotalcitui.

Nustatyta, kad hidroterminėmis sintezės sąlygomis monoklininė bazinio karbonato kristalografinė sistema persigrupuoja į tvarkingesnę romboedrinę sistemą (3.1 lent.). Tai akivaizdžiai matyti iš skenuojamosios elektroninės mikroskopijos rezultatų: po 4 izoterminio išlaikymo valandų sintezės produktuose vyrauja romboedrinės formos kristalai. Tuo tarpu, bemitui yra būdingos netaisyklingos formos plokštelės, o HT – heksagoninės formos plokštelės (3.9 pav., d).

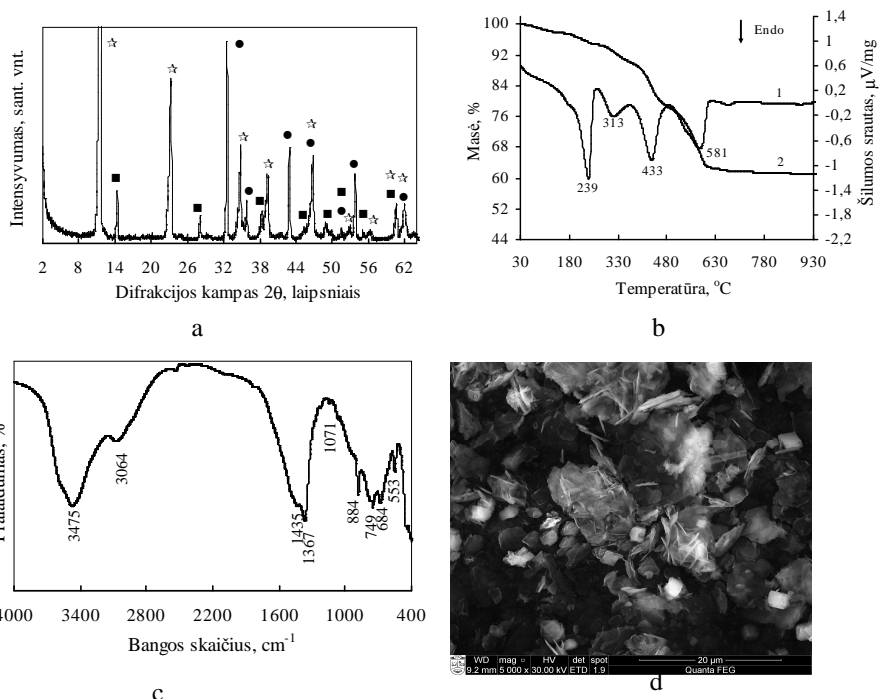
3.1 lentelė. Mg komponentą turinčių junginių kristalografinės sistemos ir erdvinės kristalų gardelės parametrai, remiantis PDF-4 duomenų baze

Junginys	Kristalografinė sistema	Erdvinė grupė	Erdvinės kristalo gardelės parametrai, nm		
			a	b	c
$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF Nr. 70-361)	Monoklininė	P21/c (Nr. 14)	10,1050	8,9540	8,3780
MgCO_3 (PDF Nr. 8-479)	Trigoninė (romboedrinė)	R-3c (Nr. 167)	4,6332	-	15,0150

Pastebėta, kad, ilginant sintezės trukmę (72 h), mišinyje su $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ susidaręs magnio karbonatas yra kur kas reaktingesnis nei naudojant dalinai vandenyje tirpų magnio karbonato hidroksido hidratą (3.10 pav., a). Be to, RSDA kreivėje gerokai sumažėja bemitito difracinių maksimumų intensyvumas (3.10 pav., a).

Tai akivaizdžiai matyti iš SEM analizės nuotraukų, nes magnio karbonatui ir bemitui būdingų kristalų susidaro vis mažiau ir ryškėja heksagoninės formos HT plokštelių struktūra (3.10 pav., d). Tuo tarpu DSK kreivėje stebimas magnio karbonato skilimo temperatūros pažemėjimas iki 581 $^{\circ}\text{C}$, susijęs su mažesniu pastarojo junginio kiekiu bandinyje bei persidengiantis su tuo pačiu metu vykstančiu daugiastadijiniu hidrotalcito dekarbonizavimu (3.10 pav., b).

Gautus rezultatus patvirtina ir FT-IR spindulių spektroskopijos duomenys: 1435, 749 ir 884 cm^{-1} dažnių srityje stebimos mažesnio intensyvumo absorbcijos juostos, atspindinčios deformacinius $\text{C}-\text{O}_3^{2-}$ svyravimus (3.10 pav., c). Pažymėtina, kad 1070 cm^{-1} dažnių srityje, matomas tik petys, būdingas bemitui (3.10 pav., c).

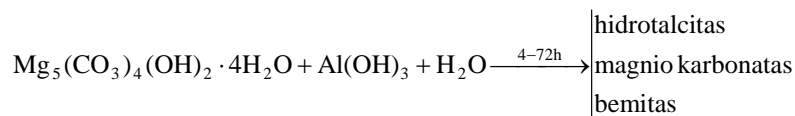


3.10 pav. Sintezės produktų RSDA (a), VTA (1 – DSK, 2 – TGA) (b) kreivės, FT-IR spektras (c) bei SEM nuotrauka (d), kai 200 °C temperatūroje trukmė – 72 h. Pradinės žaliavos $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ir $Al(OH)_3$, $Mg/Al = 3$. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas

Taigi, hidroterminės sintezės metu su hidrotalcitu susidaro ir tarpiniai junginiai – magnio karbonatas ir bemitas. Todėl norint paspartinti šių junginių sąveiką, *sumažintas žaliavų molinis santykis* ($Mg/Al = 2$).

Kaip ir tikėtasi, jau po 4 izoterminio išlaikymo valandų gautas didesnis hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas nei mišiniuose, kuriuose $Mg/Al = 3$. Nustatyta, kad, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę iki 72 h, hidrotalcitui būdingų difracinių maksimumų intensyvumai padidėja ~2 kartus, o procesų šilumos vertės – ~1,2 karto. Tačiau kartu su pastaruoju junginiu susidarė ir tarpiniai junginiai – magnio karbonatas bei bemitas. RSDA duomenis patvirtino ir VTA, FT-IR bei SEM analizių rezultatai.

Pažymėtina, kad junginių susidarymą hidroterminės sintezės metu $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O - Al(OH)_3 - H_2O$ sistemoje galima pavaizduoti taip:



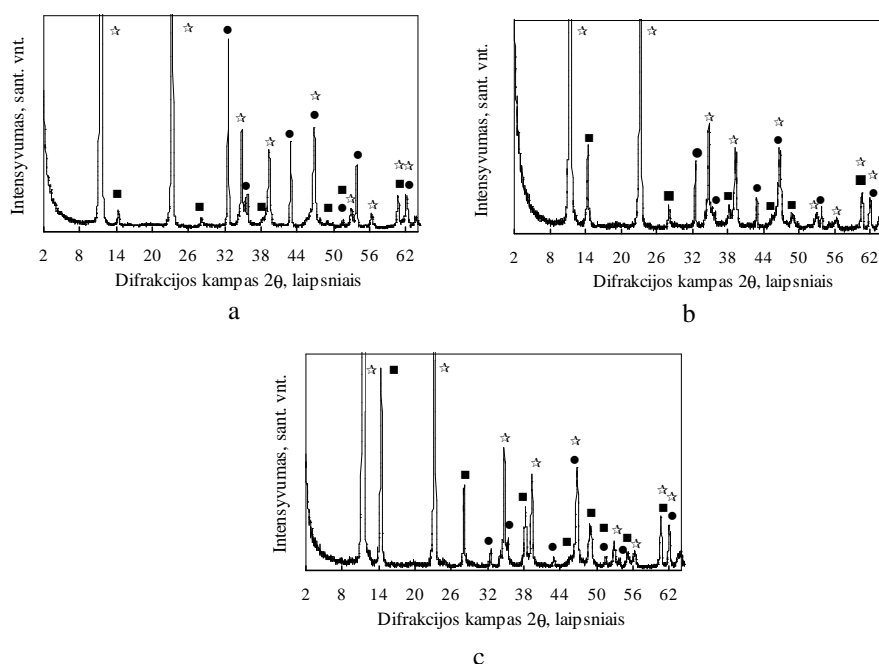
Kaip matyti iš schemos, hidroterminės sintezės metu pradinis Mg turintis komponentas skyla į $MgCO_3$. Sąveikaujant žaliavoms, formuojasi pagrindinis

sluoksniuotų dvigubų hidroksidų grupės junginys – hidrotalcitas. Tačiau tik dalis magnio karbonato bei aliuminio hidroksido yra surišama į pastarojo junginio kristalų struktūrą, nes kartu su hidrotalcitu susidaro MgCO_3 ir bemitas.

3.1.4 Hidrotalcito susidarymas $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – H_2O sistemoje

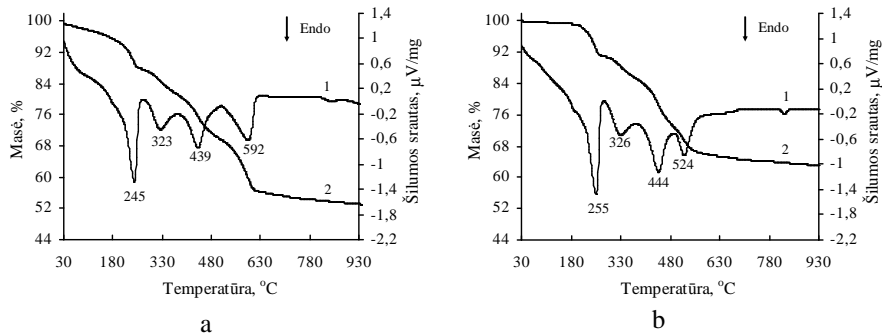
3.1.2 skirsnyje gauti rezultatai parodė, kad $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ jau sintezės pradžioje skatina tarpinių junginių susidarymą. Todėl norint padidinti hidrotalcito išeigą bei sutrumpinti hidroterminės sintezės trukmę, tolimesniuose tyrimuose pradinį aliuminio komponentą turinčiu junginiu pasirinktas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kaip ir tikėtasi, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – H_2O sistemoje, hidrotalcito susidarymas gerokai paspartėja, nes jau po 1 h gautas 2,2 karto didesnis šio junginio kristalų struktūros tvarkumas nei naudojant $\text{Al}(\text{OH})_3$, kai $\text{Mg}/\text{Al} = 2$ (3.11 pav., a). Tai akivaizdžiai matyti DSK kreivėje: 245, 323 ir 439 °C temperatūrose endoterminių efektų šilumos vertės ženkliai padidėja: atitinkamai nuo 104,2 iki 164,5 $\mu\text{V}/\text{mg}$, nuo 48,6 iki 66,6 $\mu\text{V}/\text{mg}$ bei nuo 66,7 iki 109,3 $\mu\text{V}/\text{mg}$ (3.12 pav., a, 2 kr.). Be to, naudojant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hidrotalcito struktūros suardymas, persidengiantis su magnio karbonato skilimu, identifikuotas 592 °C temperatūroje (3.12 pav., a). Tuo tarpu FT-IR spektre, 3467, 3064, 1366, 778, 684 ir 552 cm^{-1} dažnių srityje, absorbcijos juostų intensyvumas padidėja (3.13 pav., a).

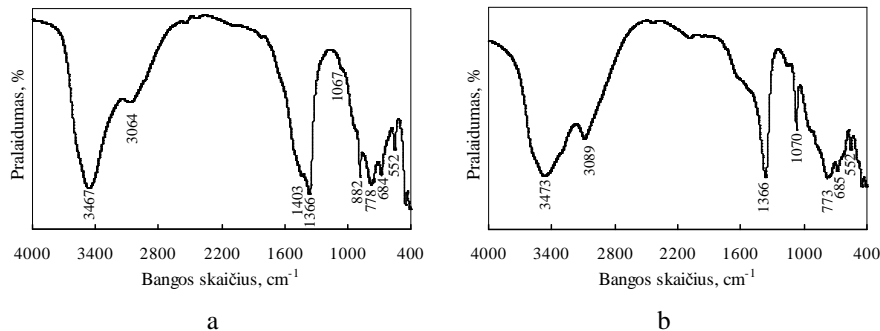


3.11 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 1, b – 4, c – 72. Pradinės žaliavos $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}/\text{Al} = 2$. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas

Pastebėta, kad, tęsiant hidroterminę sintezę iki 72 h, hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas nežekliai padidėja, lyginant su rezultatais gautais po vienos izoterminio išlaikymo valandos (3.11 pav., c). Be to, DSK kreivėje, 255 ir 444 °C temperatūrose, endoterminių efektų, susijusių tiek su OH⁻ grupių pašalinimu iš pastarojo junginio bei daugiastadijiniu dekarbonizavimu, šilumos vertės atitinkamai pakinta: nuo 104,2 iki 189,6 μV/mg (3.12 pav., a; 245 °C) ir nuo 109,3 iki 113,7 μV/mg (3.12 pav., a; 439 °C). Pažymėtina, kad terminio virsmo 326 °C temperatūroje, atspindinčio tiek hidrotalcito, tiek bemito dehidrataciją, šilumos vertė yra apytiksliai lygi 66,0 μV/mg (3.12 pav., b). Tuo tarpu FT-IR spektre absorbcijos juostos, būdingos HT, kinta nežekliai (3.13 pav., b; 3473, 3089, 1366, 773, 685 ir 552 cm⁻¹).



3.12 pav. Sintezės produktų VTA kreivės (1 – DSK, 2 – TGA), kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 1, b – 72. Pradinės žaliavos Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O ir γ-Al₂O₃, Mg/Al = 2

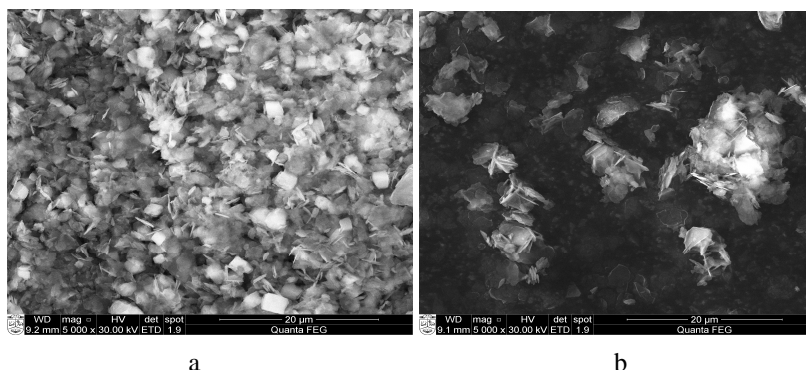


3.13 pav. Sintezės produktų FT-IR spektrai, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė, h: a – 1, b – 72. Pradinės žaliavos Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O ir γ-Al₂O₃, Mg/Al = 2

Nustatyta, kad, esant pakankamai ilgai sintezės trukmei, beveik pilnai sureaguoja magnio karbonatas (3.11 pav., c). Tai akivaizdžiai matyti FT-IR spektre: pastarajam junginiui būdingos absorbcijos juostos ~1403, 882 cm⁻¹ dažnių srityje, atspindinčios deformacinius C–O₃²⁻ svyravimus, išnyksta (3.13 pav., b).

Tuo tarpu bemito difrakcinių maksimumų intensyvumas padidėja apie 9 kartus, lyginant su rezultatais, gautais po 1 h sintezės (3.11 pav., c). Tai patvirtina ir FT-IR analizės duomenys: absorcijos juostos, būdingos Al–O ryšio virpesiams 1070 cm^{-1} dažnių srityje intensyvumas ženkliai padidėja (3.13 pav., b).

SEM analizės duomenys parodė, kad po 1 izoterminio išlaikymo valandos produktuose vyrauja trijų morfologijų kristalų sancaupos: heksagoninės formos hidrotalcito plokštelės, romdoedro formos magnio karbonato ir netaisyklingos formos bemito plokštelės (3.14 pav., a). Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, vyksta rekristalizacijos procesai: po 72 h lieka daug mažiau smulkių plokštelių ir pradeda ryškėti hidrotalcito kristalų struktūra (3.14 pav., b). Tuo tarpu sintezės produktuose dominuoja apie $4\text{ }\mu\text{m}$ matmenų dalelės.

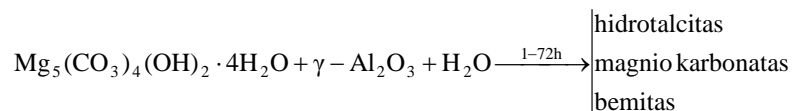


3.14 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje trukmė, h: a – 1, b – 72. Pradinės žaliavos $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}/\text{Al} = 2:1$

Norint įvertinti Mg/Al molinio santykio įtaką hidrotalcito susidarymui hidroterminėmis sąlygomis, *pradinių medžiagų molinis santykis buvo padidintas iki 3*.

Nustatyta, kad jau po 4 h sintezės hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas sumažėja 1,6 karto nei naudojant mažesnę žaliavų molinį santykį, kai izoterminio išlaikymo $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ trukmė yra 1 h. Be to, kartu su pastaruoju junginiu susidarė ir bemitas bei magnio karbonatas. Tęsiant sintezę (72 h), pastebėta, kad hidrotalcito difrakcinių maksimumų intensyvumas kinta neženkliai, o bemito – padidėja beveik 6 kartus. Tuo tarpu magnio karbonatui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, šiek tiek sumažėja. Gautus rezultatus patvirtino ir VTA, FT-IR bei SEM analizių duomenys.

Taigi, junginių susidarymą hidroterminės sintezės metu $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemoje galima pavaizduoti taip:

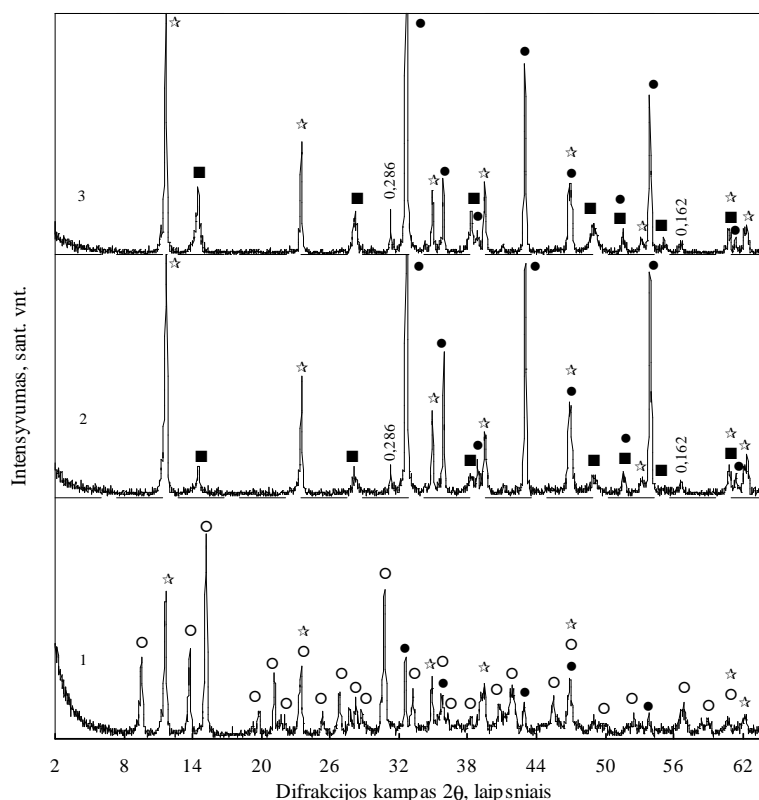


Kaip matyti iš schemos, hidroterminės sintezės metu sintezės produktuose dominuoja hidrotalcitas. Tačiau kartu su pastaruoju junginiu susidaro ir maži kiekiai magnio karbonato bei bemitito.

Apibendrinant 3.1.3 ir 3.1.4 skirsniuose gautus rezultatus galima teigti, kad tiek pradiniai Mg ir Al komponentą turintys junginiai, tiek žaliavų molinis santykis turi įtakos pagrindinio sintezės produkto formavimosi procesams hidroterminėmis sintezės sąlygomis. Nustatyta, kad palankiausios šio junginio hidroterminės sintezės sąlygos $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ir $\gamma-Al_2O_3$ mišiniuose yra: izoterminio išlaikymo temperatūra – 200 °C, trukmė – 1 h, pradinio mišinio molinis santykis – $Mg/Al = 2$. Norint įvertinti hidroterminės sintezės sąlygų įtaką hidrotalcito kristalizacijai, izoterminis apdorojimas vykdytas 130–170 °C temperatūrų intervale.

3.2 Hidroterminės sintezės sąlygų įtaka hidrotalcito susidarymui 130–170 °C temperatūrų intervale

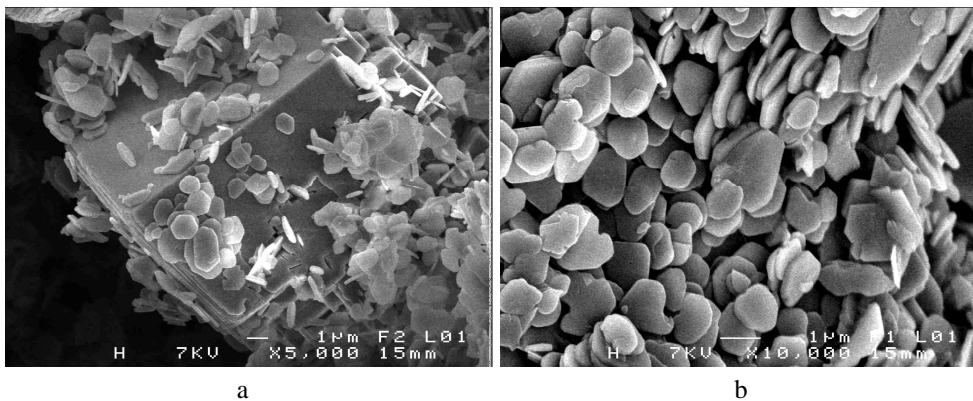
Nustatyta, kad $Mg_5(CO_3)_4 \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O - \gamma-Al_2O_3 - H_2O$ sistemoje, kai izoterminio išlaikymo temperatūra yra 170 °C, sąveika tarp pradinių Mg ir Al komponentus turinčių junginių vyksta lėtai, nes net po 8 h nesureaguoja Mg komponentą turinti žaliava – hidromagnezitas ($d - 0,921; 0,641; 0,581; 0,291; 0,216$ nm) (3.15 pav., 1 kr.). Tuo tarpu, hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas sumažėja beveik 2 kartus, lyginant su rezultatais, gautais 200 °C temperatūroje. Be to, produktuose kartu su pastaraisiais junginiais susidaro ir magnio karbonatas (3.15 pav., 1 kr.).



3.15 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 170 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 48; 3 – 168. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ○ – hidromagnezitas, ■ – bemitas

Ženklos hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumo padidėjimas pastebėtas tik po 24 hidroterminės sintezės valandų, o magnio karbonato difracinių smailių intensyvumai neženkliai sumažėjo (3.15 pav.). Pailginus hidroterminės sintezės trukmę iki 48 h, rentgenogramoje identifikuoti difraciniai maksimumai būdingi bemitui, kurių intensyvumas, tęsiant izoterminį išlaikymą (168 h), padidėjo beveik 2 kartus (3.15 pav., 2 ir 3 kr.).

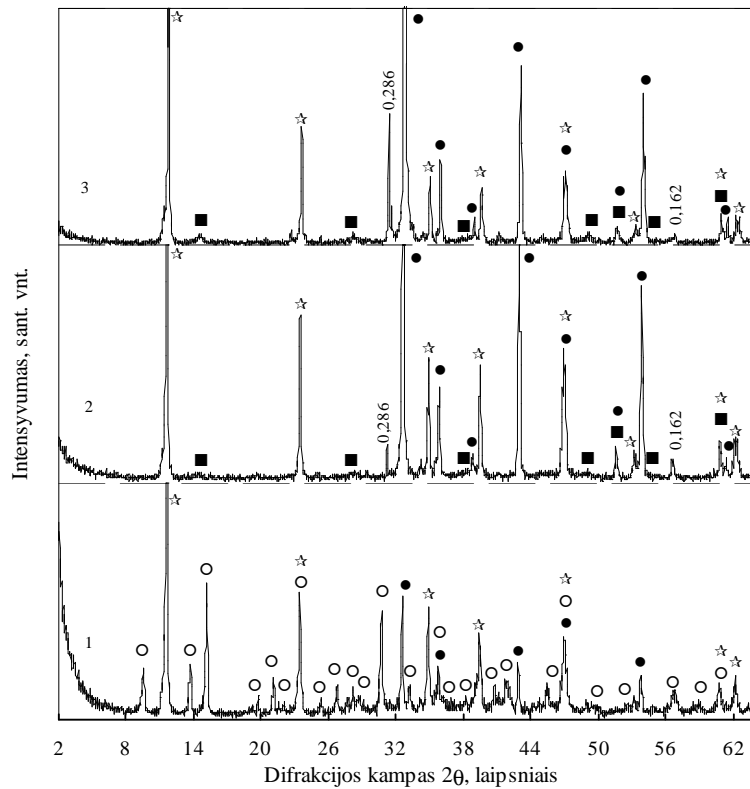
Pažymėtina, kad RSDA kreivėje taipogi pastebėti izoterminio išlaikymo metu susidarę neidentifikuoti junginiai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,286 ir 0,162 nm (3.15 pav., 2 ir 3 kr.).



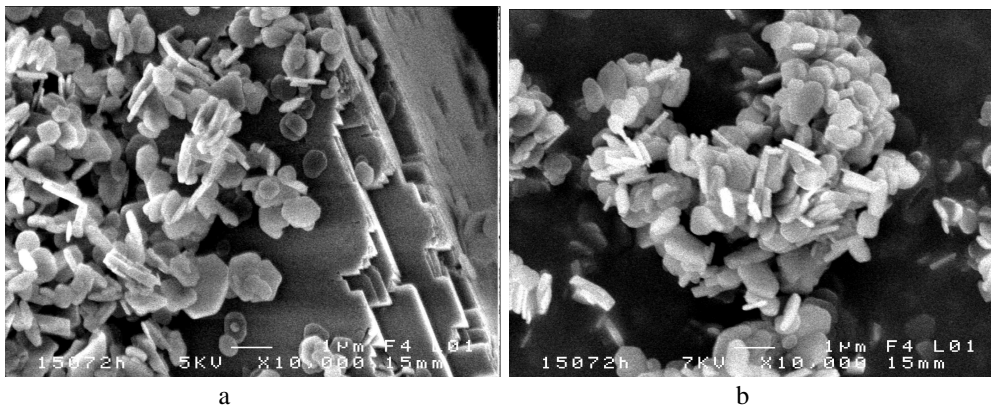
3.16 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo 170 °C temperatūroje trukmė yra 72 h, didinimas: a – 5000, b – 10000

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės rezultatus patvirtino ir SEM analizės duomenys (3.16 pav.). Nustatyta, kad po 72 izoterminio išlaikymo valandų, kaip ir esant 200 °C temperatūrai, vyrauja trijų morfologijų kristalų sandara: neapibrėžtos heksagoninės formos hidrotalcito plokštelės, magnio karbonatui būdingi romboedrų formos kristalai bei bemitui būdingos plokštelės (3.16 pav., b).

Kaip ir tikėtasi, 150 °C temperatūroje sąveika tarp žaliavų dar labiau sulėtėja, nes rentgenogramoje net ir po 24 izoterminio išlaikymo valandų identifikuoti hidromagnezitimui būdingi difrakciniai maksimumai (3.17 pav., 1 kr.). Be to, po 72 h susidaro ir bemito kristalų užuomazgos. Tačiau kartu stebimas ženklus hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumo padidėjimas, lyginant su rezultatais, gautais 170 °C temperatūroje (3.17 pav., 2 kr.). Tuo tarpu magnio karbonatui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumas beveik nekinta net ir pailginus sintezės trukmę iki savaitės. Įdomu tai, kad neidentifikuotos difrakcinės smailės intensyvumas padidėja beveik 3 kartus ($d = 0,286$ nm) (3.17 pav., 3 kr.).



3.17 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 24; 2 – 72; 3 – 168. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ○ – hidromagnezitas, ■ – bemitas

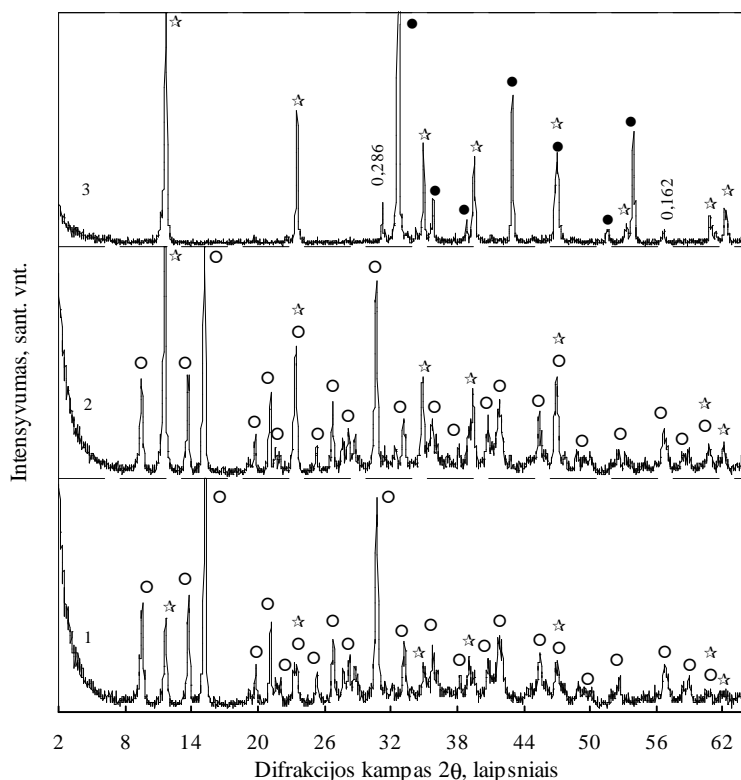


3.18 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje trukmė yra 72 h, didinimas: a, b – 10000

SEM nuotraukose matyti neapibrėžtos heksagoninės formos hidrotalcitui būdingos plokštelės bei romboedro formos magnio karbonato kristalai (3.18 pav.).

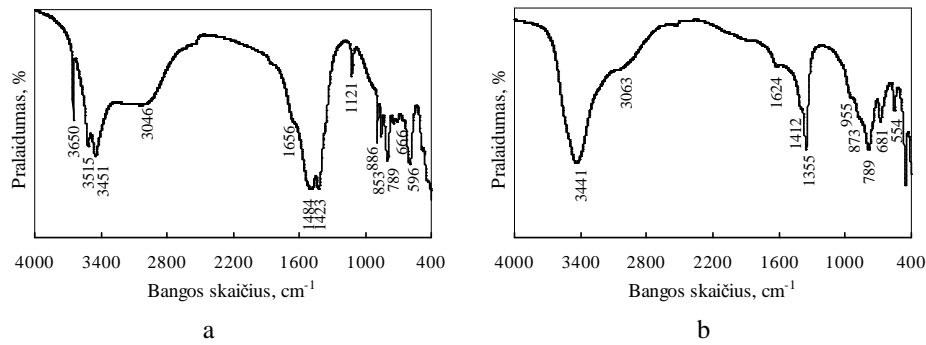
Dėl sintezės produktuose susidariusio mažo bemito kiekio, pastarojo junginio plokštelės nebuvo identifikuotos. Pažymėtina, kad, esant žemesnei temperatūrai, susidaro mažesnių matmenų hidrotalcito kristalai, o magnio karbonatui būdingo romboedro paviršius yra intensyviai ardomas (3.18 pav.).

Dar labiau sumažinus izoterminio išlaikymo temperatūrą (130 °C) žaliavos pilnai sureaguoja tik po savaitės hidroterminės sintezės, susidarant magnio karbonatui ir mažesniam hidrotalcito kristalų tvarkumui (3.19 pav.). Be to, rentgenogramoje pastebėti izoterminio išlaikymo metu susidarę neidentifikuoti junginiai ($d = 0,286; 0,162$ nm) (3.19 pav., 3 kr.). Tačiau visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis 130 °C temperatūroje sintezės produktuose neišsikristalina bemitas.

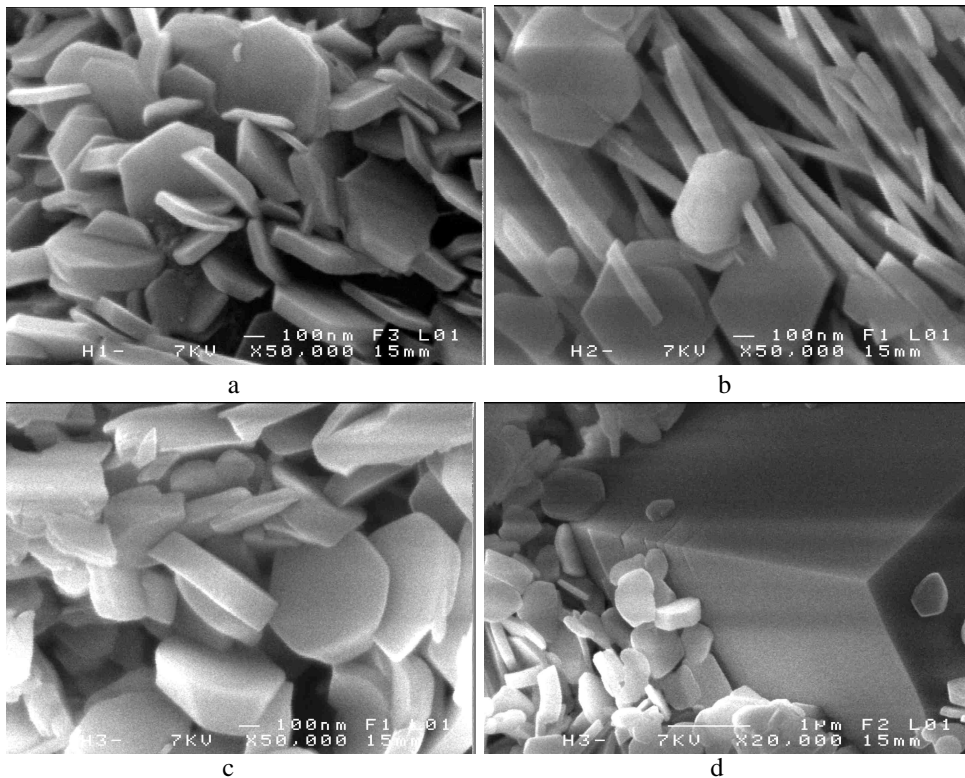


3.19 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 72; 3 – 168. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ○ – hidromagnezitas

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenis patvirtino ir FT-IR spektroskopijos rezultatai (3.20 pav.). Po 8 izoterminio išlaikymo valandų identifikuotos intensyvios hidromagnezito būdingos absorbcijos juostos: 3650 cm^{-1} dažnių srityje, –OH ryšių virpesiai; H–O–H virpesiai 3515 ir 3451 cm^{-1} ; CO_3^{2-} ryšio virpesiai $1484, 1423, 1121, 886, 853$ ir 789 cm^{-1} dažnių srityje; bei Mg–O absorbcijos juosta, esanti 596 cm^{-1} srityje (3.20 pav., a).



3.20 pav. Sintezės produktų FT-IR spektrai, kai izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė, h: a – 8; b – 168



3.21 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė, h: a – 8; b – 72; c, d – 168

Tuo tarpu po 168 izoterminio išlaikymo valandų FT-IR spektre išryškėja hidrotalcitui charakteringos absorbcijos juostos: –OH ryšių virpesiai 3441 cm^{-1} srytyje; virpesiai, būdingi $\text{HO}-(\text{H})-\text{CO}_3^{2-}$ ryšiui, 3063 cm^{-1} ; deformaciniai H–O–H ryšio virpesiai 1624 cm^{-1} srityje; CO_3^{2-} ryšio virpesiai 1355, 955, ir 681 cm^{-1} dažnių srityje bei absorbcijos juostos 789, 554 cm^{-1} , atspindinčios Al–O

ryšio virpesius. Be to, CO_3^{2-} ryšio virpesius charakterizuojančios mažesnio intensyvumo absorbcijos juostos, būdingos išsikristalinusiam magnio karbonatui, stebimos 1412 ir 873 cm^{-1} dažnių srityje (3.20 pav., b).

Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos duomenys parodė, kad sintezės produktuose susidaro 3 morfologijų kristalai, t. y. hidrotalcitui būdingos heksagoninės plokštelės, hidromagnezitui būdingos plokštelės bei romboedrų formos kristalai, kurie priskiriami magnio karbonatui (3.21 pav.). Nustatyta, kad po 8 izoterminio išlaikymo valandų produktuose heksagoninės plokštelės dar tik pradeda formuotis ir tęsiant sintezę (72 h) išryškėja jų kristalų struktūra, t. y. susidaro mažų matmenų heksagoninės formos kristalai. Ilginant hidroterminės sintezės trukmę iki 168 h, pastarųjų matmenys didėja iki $500 - 600 \text{ nm}$ (3.21 pav., c).

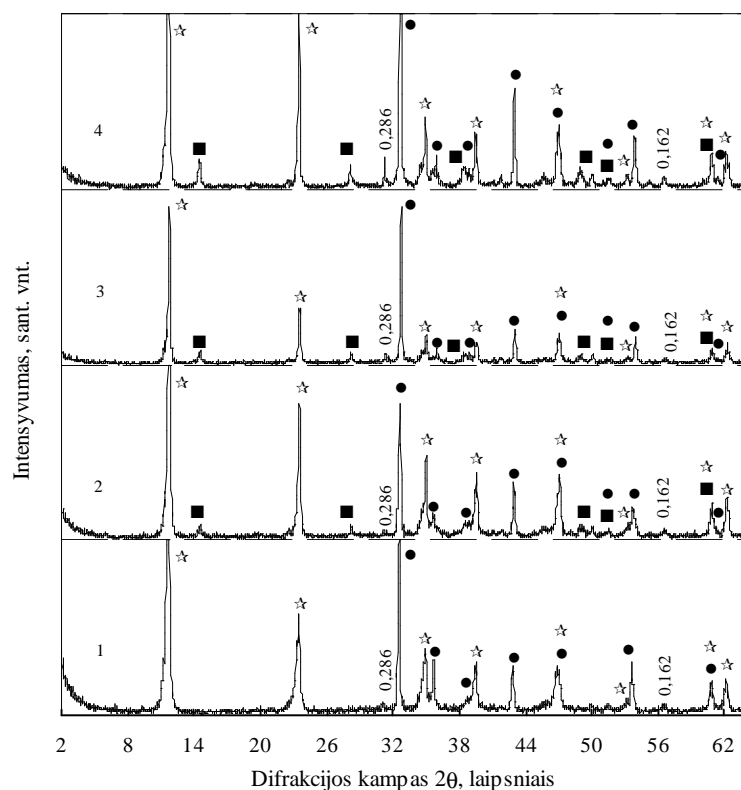
Taigi, gauti rezultatai parodė, kad grynoje sistemoje hidroterminės sintezės sąlygos turi ženkliai įtaką hidrotalcito susidarymui. Temperatūrai mažėjant nuo 170 iki $130 \text{ }^\circ\text{C}$, sąveika tarp pradinio Mg ir Al turinčių junginių vyksta vis lėčiau. Be to, keičiasi ir hidroterminės sintezės metu susidariusių tarpinių junginių seka: 170 ir $150 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje kartu su hidrotalcitu bei magnio karbonatu formuojasi ir bemitas, kuris, esant žemesnei temperatūrai, nesusidaro.

Apibendrinant 3.1 ir 3.2 poskyriuose pateiktus duomenis, galima teigti, kad palankiausias hidroterminės sintezės sąlygos grynuose mišiniuose yra: izoterminio išlaikymo temperatūra – $200 \text{ }^\circ\text{C}$, izoterminio išlaikymo trukmė – 1 h, Mg/Al molinis santykis – 2, žaliavos – $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3 NaOH ir KOH įtaka hidrotalcito susidarymui $130\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale

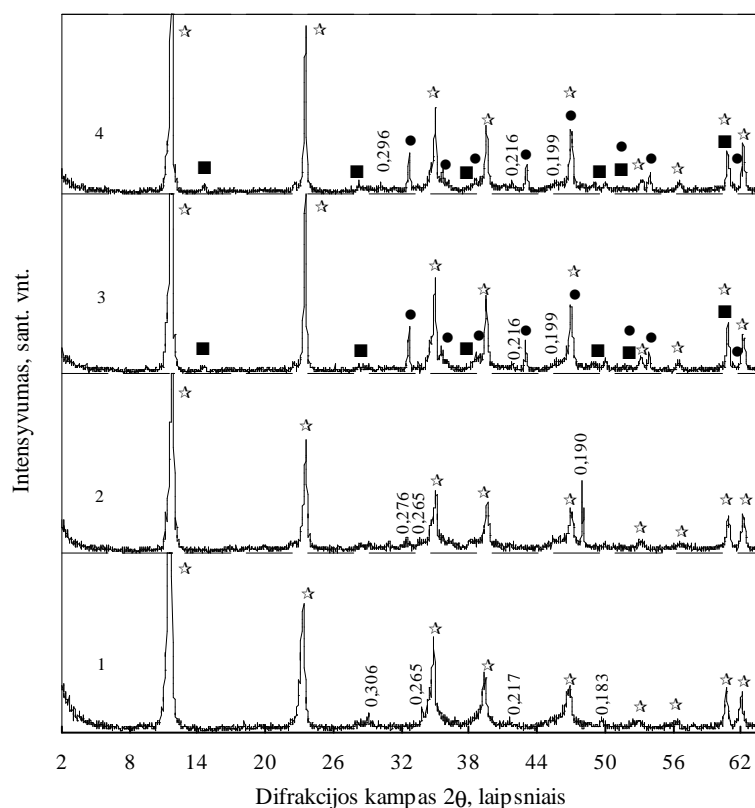
Žinoma, kad daugelis cheminių reakcijų, tame tarpe ir sluoksniuotų dvigubų hidroksidų junginių, suintensyvėja į mišinį įmaišant šarminių metalų hidroksidų tirpalus. Hidrotalcitas, taikant bendrą nusodinimo metodą, iškrenta į nuosėdas tik, kai pH vertė kinta nuo 7 iki 13,2 [6, 10–14]. Tačiau duomenų apie šarminių metalų hidroksidų tirpalų įtaką hidrotalcito susidarymui hidroterminio apdorojimo metu literatūroje rasti nepavyko. Todėl ištirta NaOH ir KOH įtaka hidrotalcito kristalizacijai $130\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale.

Nustatyta, kad NaOH ir KOH turi teigiamos įtakos hidrotalcito susidarymui $170 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, nes jau po 8 valandų, ženkliai padidėja hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas, lyginant su rezultatais, gautais gryname mišinyje (3.22 pav., 1 kr.). Apie spartesnę pradinio Mg komponentą turinčio junginio sureagavimą byloja ir intensyvūs magnio karbonatui būdingi difrakciniai maksimumai. Be to, ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, RSDA kreivėse pastebėti ir bemito pėdsakai (3.22 pav., 3 ir 4 kr.). Tačiau hidroterminio apdorojimo metu susidaro ir neidentifikuoti junginiai ($d - 0,286; 0,162 \text{ nm}$) (3.22 pav.). Pažymėtina, kad KOH stabdo HT formavimąsi, nes į pradinį mišinį įmaišius 5 % minėto priedo hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas yra 2 kartus mažesnis nei naudojant 5 % NaOH priedą (3.22 pav., 4 kr.).



3.22 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai į pradinį mišinį įmaišyta 5 % NaOH (1, 2 kr.) ar 5 % KOH (3, 4 kr.), o izoterminio išlaikymo 170 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 72. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas

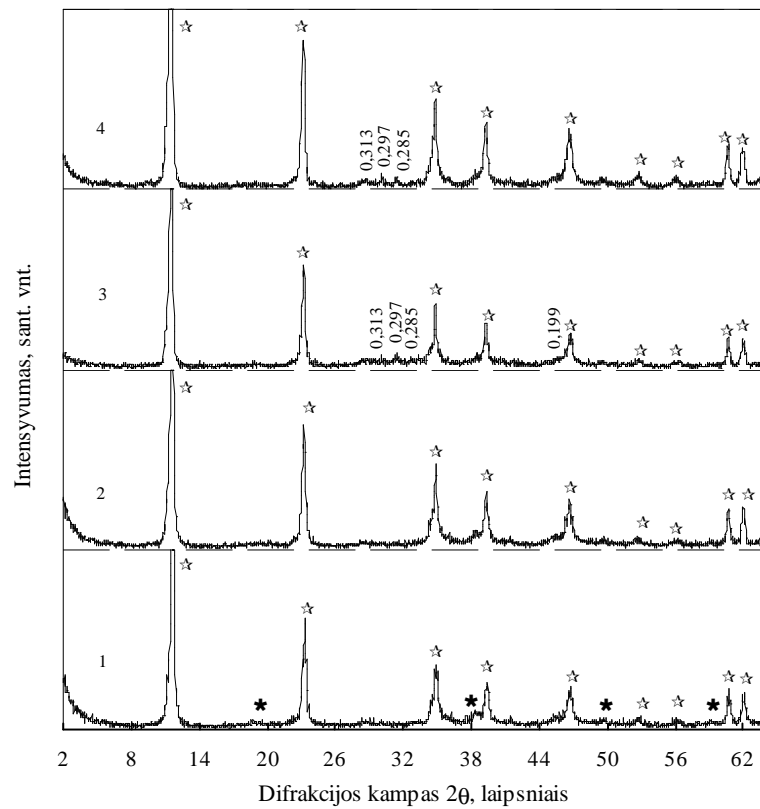
Nustatyta, kad didinant šarminių hidroksidų kiekį pradiniame mišinyje, izoterminio išlaikymo metu pakinta tarpinių junginių susidarymo seka. Ištirta, kad jau po 8 h sintezės, mišiniuose su 15 % NaOH, vyrauja hidrotalcitas (3.23 pav., 1 kr.). Be to, RSDA kreivėje identifikuoti difrakciniai maksimumai, kurie nepriskirtini PDF-4 duomenų bazėje esantiems etalonams ($d = 0,306; 0,265; 0,217; 0,183$ nm). Tęsiant sintezę (24 h), hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas beveik nekinta, o RSDA kreivėje išryškėja neidentifikuotiems junginiams priskiriamos smailės ($d = 0,276; 0,190$ nm) (3.23 pav., 2 kr.). Tuo tarpu į pradinį mišinį įmaišius 15 % KOH, jau po 48 izoterminio išlaikymo valandų, be pagrindinio sintezės produkto susidaro ir magnio karbonatas bei bemitas. Taip pat stebimi ir neidentifikuoti junginiai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,296; 0,216 ir 0,199 nm (3.23 pav., 3 ir 4 kr.).



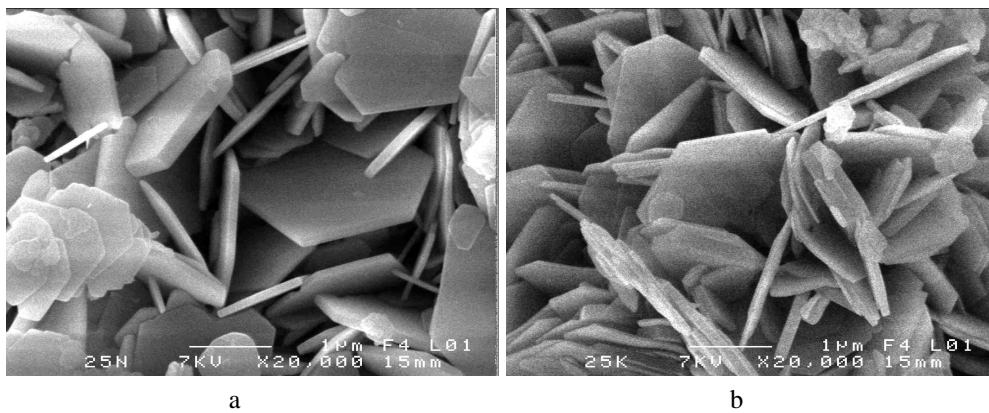
3.23 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai į pradinį mišinį įmaišyta 15 % NaOH (1, 2 kr.) ar 15 % KOH (3, 4 kr.), o izoterminio išlaikymo 170 °C temperatūroje trukmė, h: 1 – 8; 2 – 24; 3 – 48; 4 – 168. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas

Ta pati tendencija pastebėta ir padidinus priedų koncentraciją iki 25 % (3.24 pav.). Naudojant NaOH, sintezės pradžioje kartu su hidrotalcitu susidaro ir magnio hidroksidas ($d = 0,477; 0,236; 0,179; 0,157$) (3.24 pav., 1 kr.). Tuo tarpu mišiniuose su 25 % KOH, be hidrotalcito, RSDA kreivėje stebimos ir difrakcinės smailės būdingos neidentifikuoties junginiams ($d = 0,313; 0,297; 0,285$ nm) (3.24 pav., 3 ir 4 kr.). Iširta, kad ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę (24 h), hidrotalcitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai didėja (3.24 pav., 2 ir 4 kr.).

RSDA rezultatus patvirtino skenuojamosios elektroninės mikroskopijos analizės duomenys (3.25 pav.). Nustatyta, kad po 72 izoterminio išlaikymo valandų sintezės produktuose vyrauja heksagoninės formos hidrotalcito plokštelės, kurių matmenys kinta 2 – 4 μm intervale. Tačiau pastebėta, kad mišiniuose su 25 % NaOH, susidaro stambesni hidrotalcito kristalai.



3.24 pav. Sintezės produktų RSDA kreivės, kai į pradinį mišinį įmaišyta 25 % NaOH (1, 2 kr.) ar 25 % KOH (3, 4 kr.), o izoterminio išlaikymo 170 °C temperatūroje trukmė, h: 1, 3 – 8; 2, 4 – 24. Čia: ☆ – hidrotalcitas, * – magnio hidroksidas



3.25 pav. Sintezės produktų SEM nuotraukos, kai į pradinį mišinį įmaišyta 25 % NaOH (a) ar 25 % KOH (b), o izoterminio išlaikymo 170 °C temperatūroje trukmė yra 72 h, didinimas: a, b – 20000

NaOH kiekis, %	25	Magnio hidroksidas				
	15		Magnio karbonatas			
	5		Hidrotalcitas su įsiterpusiais	Na ⁺ jonais		
				Bemitas		
		Hidromagnezitas	Magnio karbonatas			
		8	24	48	72	168

Izoterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje trukmė, h
a

KOH kiekis, %	25	Hidrotalcitas	su įsiterpusiais	K ⁺ jonais		
	15	Hidromagnezitas		Magnio karbonatas		
	5		Hidrotalcitas su įsiterpusiais	K ⁺ jonais		
				Bemitas		
		Hidromagnezitas	Magnio karbonatas			
		8	24	48	72	168

Izoterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje trukmė, h
b

NaOH kiekis, %	25	Magnio hidroksidas				
	15	Magnio hidroksidas	Hidrotalcitas	su įsiterpusiais	Na ⁺ jonais	
	5					
		Hidromagnezitas	Magnio karbonatas			
		8	24	48	72	168

Izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė, h
c

KOH kiekis, %	25	Magnio hidroksidas	Hidrotalcitas	su įsiterpusiais	K ⁺ jonais	
	15	Hidromagnezitas		Magnio karbonatas		
	5		Hidrotalcitas	su įsiterpusiais	K ⁺ jonais	
				Magnio karbonatas		
		Hidromagnezitas				
		8	24	48	72	168

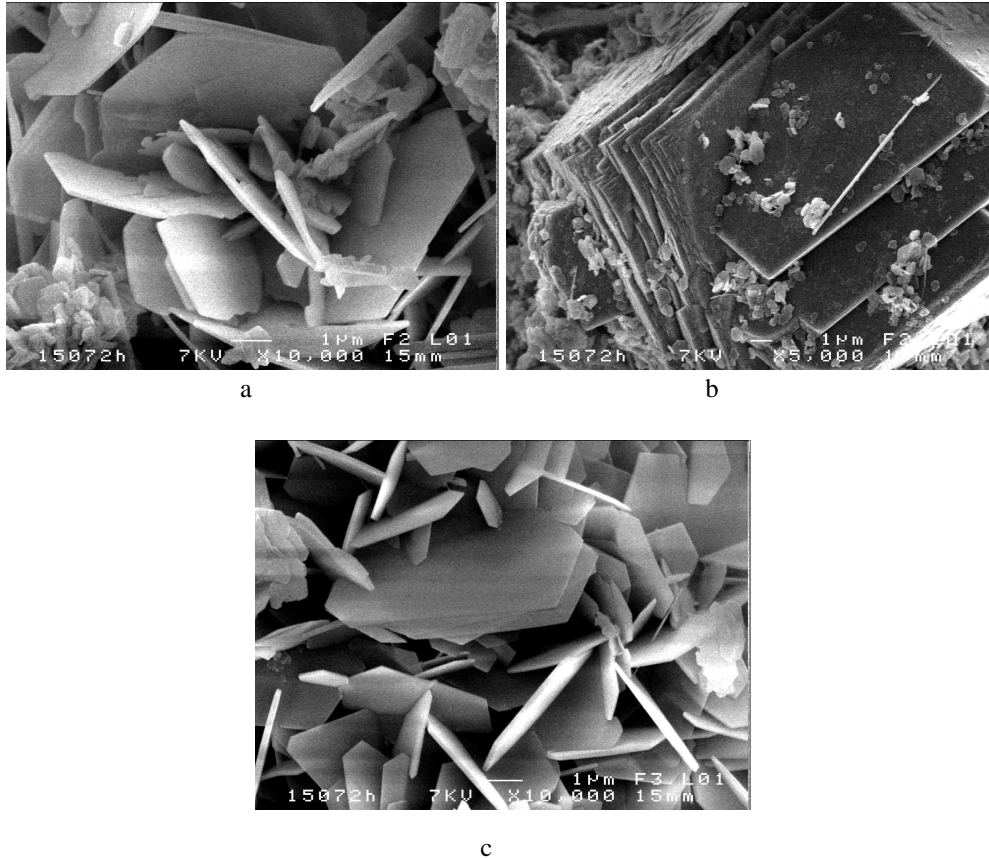
Izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė, h
d

3.26 pav. Junginių susidarymo $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O - \gamma-Al_2O_3 - NaOH/KOH - H_2O$ sistemose priklausomybė nuo NaOH (a, c) ar KOH (b, d) kiekio, izoterminio išlaikymo trukmės ir temperatūros

Junginių susidarymo ir jų egzistavimo trukmės, esant skirtingam priedų kiekiui bei izoterminio išlaikymo temperatūrai pateiktos 3.26 paveiksle.

Nustatyta, kad, esant 150 °C hidroterminės sintezės temperatūrai tik didesnė NaOH ir KOH koncentracija skatina ne tik žaliavų, bet ir tarpinių junginių sureagavimą hidroterminio apdorojimo metu, nes į pradinis mišinius įmaišius 5 % šarminių metalų hidroksidų, formuojasi tie patys junginiai: hidromagnezitas, hidrotalcitas, magnio karbonatas bei bemitas (3.26 pav., a, b).

Pastebėta, kad po 72 h sintezės produktuose dominuoja 3 morfologijų kristalai: hidrotalcito heksagoninės formos plokštelės, romboedro formos kristalai būdingi magnio karbonatui bei bemitas plokštelės (3.27 pav., a, b).



3.27 pav. Sintezių produktų SEM nuotraukos, kai į pradinį mišinį įmaišyta 5 % (a, b) ir 15 % NaOH (c), o izoterminio išlaikymo 150 °C temperatūroje trukmė yra 72 h, didinimas: a, c – 10000, b – 5000

Ištirta, kad mišiniuose su 15 % NaOH priedu, po 8 izoterminio išlaikymo valandų, produktuose susidaro hidrotalcitas ir magnio karbonatas, kuris pilnai sureaguoja tik po savaitės hidroterminės sintezės (3.26 pav., a). Tuo tarpu mišiniuose su 15 % KOH priedu sąveika tarp pradinių Mg ir Al komponentą turinčių junginių vyksta šiek tiek lėčiau, nes sintezės pradžioje lieka nesureagavusio

hidromagnezito, o susidaręs magnio karbonatas nesureaguoja net ir po 168 h (3.26 pav., b).

Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos duomenys parodė, kad mišiniuose su 15 % NaOH, vyrauja tik hidrotalcitui būdingos heksagoninės plokštelės, kurių matmenys kinta 7 – 10 μm intervale (3.27 pav., c). Tuo tarpu, į pradinį mišinį įmaišius kalio hidroksido, produktuose susidaro ženkliai mažesnių matmenų kristalai.

Nustatyta, kad mišiniuose su 25 % šarminių metalų hidroksidų kiekiu, intensyviau sintezės metu vykstančiose reakcijose dalyvauja kalio hidroksidas, nes jau po 8 izoterminio išlaikymo valandų formuojasi tik pagrindinis sintezės produktas – HT (3.26 pav., b). Tuo tarpu mišiniuose su 25 % NaOH priedu, kaip ir aukštesnėje temperatūroje, susidaro hidrotalcitas ir magnio hidroksidas. Pažymėtina, kad pastarasis junginys, tęsiant sintezę (168 h), pilnai sureaguoja (3.26 pav., a).

Pastebėta, kad 130 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje žaliavų sąveika bei hidrotalcito susidarymo procesai vyksta sparčiau mišiniuose su NaOH priedu: esant didesnei pastarojo junginio koncentracijai (15, 25 %), jau po 24 h produktuose dominuoja hidrotalcitas. Tuo tarpu, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ mišiniuose minėtomis sintezės sąlygomis tarpiniai junginiai persigrupuoja į pagrindinį sintezės produktą tik naudojant 25 % KOH. Pažymėtina, kad visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis, bemitas nesusidaro, o produktuose be pradinio Mg komponentą turinčio junginio formuojasi hidrotalcitas, magnio karbonatas bei hidroksidas.

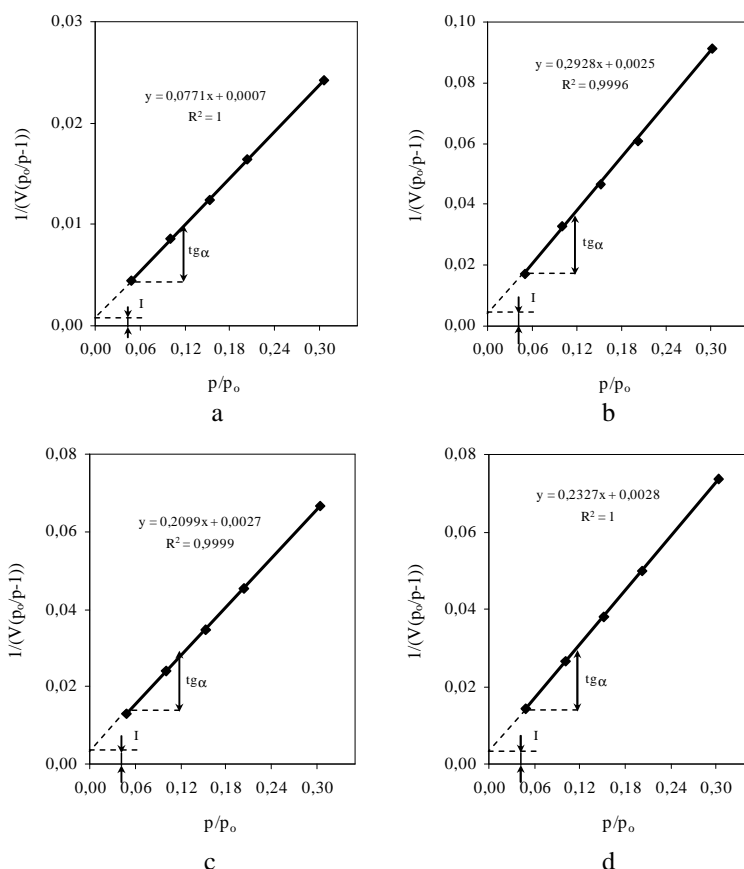
Taigi, gauti rezultatai parodė, kad NaOH ir KOH ne tik skatina pradinių komponentų sąveiką bei hidrotalcito formavimąsi, bet ir keičia hidroterminės sintezės metu susidarantių junginių seką.

3.4 NaOH ir KOH įtaka hidrotalcito savitojo paviršiaus ploto parametrui

Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama SDH grupės junginių tekstūros bei savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) parametrų tyrimams: medžiagos sandara bei savitasis paviršiaus plotas yra vieni pagrindinių savybių, lemiančių jos taikymo sritis ir eksploatacines savybes. Tačiau duomenų apie hidroterminėmis sąlygomis susintetintų SDH grupės junginių S_{BET} yra labai mažai, o apie porėtumą – literatūros šaltiniuose rasti nepavyko. Todėl, norint pasiūlyti sintetinių modifikuotų hidrotalcitų racionalias taikymo sritis, atlikti savitojo paviršiaus ploto parametrų matavimai. Tikėtina, kad į HT įsiterpę Na^+ ar K^+ jonai dėl skirtingo skersmens gali turėti įtakos pastarojo junginio tekstūrai bei struktūros ypatybėms. Tyrimams pasirinkti palankiausiomis hidroterminėmis sintezės sąlygomis, t. y. žema izoterminio išlaikymo temperatūra arba trumpa hidroterminio apdorojimo trukmė, susintetinti grynuose mišiniuose (130 ir 200 $^{\circ}\text{C}$; 1 ir 168 h) ir mišiniuose su priedais (130 $^{\circ}\text{C}$ ir 200 $^{\circ}\text{C}$; 1 ir 24 h) hidrotalcitai.

Atlikus S_{BET} matavimus nustatyta, kad hidrotalcitų porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulis sluoksnis ir S_{BET} skaičiavimai yra patikimi, nes, esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, BET koordinatėse $1/(V((p_0/p)-1))$ minėtiems junginiams gaunamos tiesės (3.28 pav.). Tiesių

reikšmingumo koeficientai R^2 gryname mišinyje 200 °C temperatūroje susintetintam per 1 h hidrotalcitui yra atitinkamai lygus 1, o susintetintam per 72 h hidrotalcitui – 0,9996 (3.28 pav., a, b).



3.28 pav. Grynuose mišiniuose (a, b) ir mišiniuose su 25 % NaOH ar 25 % KOH (c, d) susintintų hidrotalcitų N_2 adsorbcijos 77 K temperatūroje izotermės BET koordinatėse, esant $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė yra: a, c – 1 h; b – 72 h

Į pradinius mišinius įmaišius 25 % NaOH ar KOH priedų, 200 °C temperatūroje gautų produktų tiesių reikšmingumo koeficientai, kaip ir gryname mišinyje, yra artimi 1 ir atitinkamai lygūs 0,9999 ir 1 (3.28 pav., c, d).

Skirtingomis hidroterminės sintezės sąlygomis susintintų hidrotalcitų savitojo paviršiaus ploto skaičiavimų rezultatai yra pateikti 3.2 lentelėje.

Nustatyta, kad gryname mišinyje 200 °C temperatūroje per 1 h susintetintam hidrotalcitui yra būdingas didžiausias savitasis paviršiaus plotas ($S_{BET} = 56,4 \text{ m}^2/\text{g}$) (3.2 lent.). Tuo tarpu į pradinius mišinius įmaišius 25 % NaOH ar KOH priedų, savitasis paviršiaus plotas, kintant hidroterminės sintezės sąlygoms, neženkliai sumažėja. Iširta, kad didžiausios S_{BET} vertės būdingos 130 °C temperatūroje per 24 h susintintiems hidrotalcitams su įsiterpusiais Na^+

($S_{BET} = 37,7 \text{ m}^2/\text{g}$) ar K^+ jonais ($S_{BET} = 22,7 \text{ m}^2/\text{g}$) (3.2 lent.). Taigi, visomis tirtomis sąlygomis hidrotalcitams su įsiterpusiais Na^+ ar K^+ jonais gautos savitojo paviršiaus ploto vertės yra mažesnės nei gryname mišinyje susintetintiems junginiams (3.2 lent.).

3.2 lentelė. Gryname mišinyje ir mišiniuose su priedais susintetintų hidrotalcitų savitojo paviršiaus ploto S_{BET} skaičiavimų rezultatai

Izoterminio išlaikymo temperatūra	Bandinio pavadinimas	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monosluoksnio talpa, $V_m, \text{cm}^3/\text{g}$	Savitasis paviršiaus plotas, $S_{BET}, \text{m}^2/\text{g}$	Konstanta, C_{BET}
		Tiesės polinkio kampas, $S=tg\alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, I			
200 °C	HT-1 h	0,0771	0,0007	12,855	56,4	110,14
	HT-4 h	0,1282	0,0013	7,722	33,9	102,61
	HT-72 h	0,2928	0,0025	3,386	14,9	115,92
	25N-HT-1 h	0,2099	0,0027	4,703	20,7	77,33
	25K-HT-1 h	0,2327	0,0028	4,246	18,6	84,85
170 °C	25N-HT-24 h	0,1411	0,0016	7,007	30,8	88,26
	25N-HT-168 h	0,1620	0,0025	6,077	26,7	64,81
	25K-HT-168 h	0,2344	0,0054	4,172	18,3	45,29
150 °C	25N-HT-24 h	0,1463	0,0020	6,745	29,6	74,33
	25K-HT-24 h	0,2541	0,0028	3,892	17,1	91,11
130 °C	HT-168 h	0,1074	0,0009	9,231	40,5	121,32
	25N-HT-24 h	0,1150	0,0015	8,584	37,7	77,60
	25N-HT-168 h	0,1246	0,0021	7,891	34,6	60,25
	25K-HT-24 h	0,1912	0,0026	5,160	22,7	74,97
	25K-HT-168 h	0,2222	0,0034	4,432	19,5	66,21

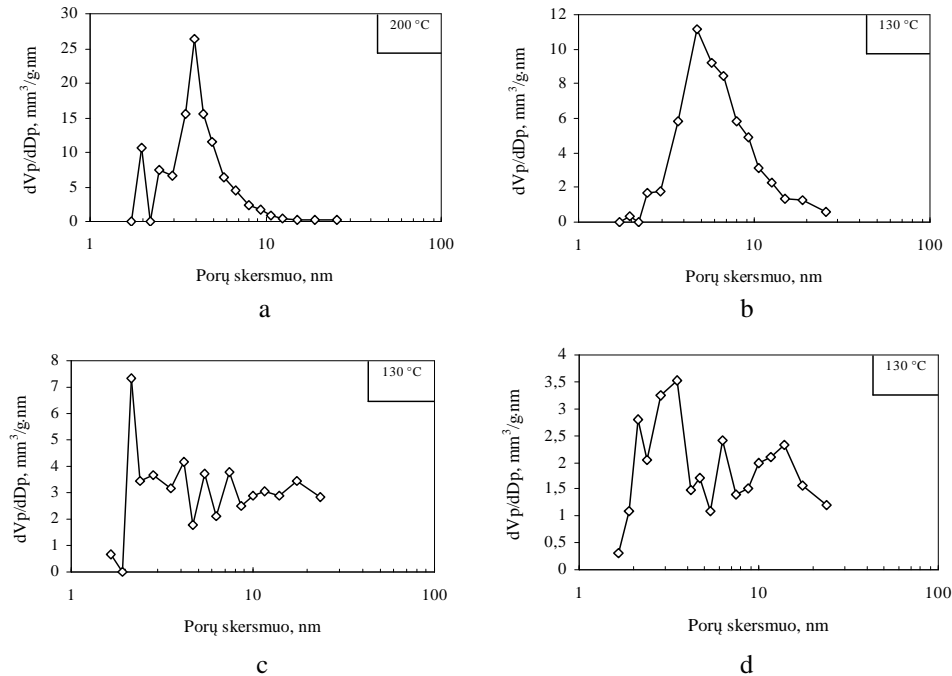
pastaba: HT-1 h, HT-4h; HT-72 h, HT-168 h – hidrotalcitai susintetinti gryname mišinyje atitinkamai per 1, 4, 72 ir 168 h; 25N-HT-1 h, 25N-HT-24 h, 25N-HT-168 h – hidrotalcitai su įsiterpusiais Na^+ jonais (kai NaOH kiekis pradiniuose mišiniuose yra 25 %) susintetinti atitinkamai per 1, 24 ir 168 h; 25K-HT-1 h, 25K-HT-24 h, 25K-HT-168 h – hidrotalcitai su įsiterpusiais K^+ jonais (kai KOH kiekis pradiniuose mišiniuose yra 25 %) susintetinti atitinkamai per 1, 24 ir 168 h

Kaip ir tikėtasi, tiek gryname mišinyje, tiek mišiniuose su šarminių metalų hidroksidais, ilginant hidroterminės sintezės trukmę, sintezės produktų savitasis paviršiaus plotas mažėja, nes susidaro didesnių matmenų kristalai.

Patikimiausi S_{BET} matavimų duomenys gaunami, kai C_{BET} konstantos vertė yra tarp 50 ir 250. Mažesnė konstantos vertė reikštų, jog adsorbato kondensuojasi porose ir apskaičiuotas S_{BET} būtų didesnis už realų. Priešingai, kai $C_{BET} > 250$, tai reiškia, kad tarp adsorbento paviršiaus ir adsorbato vyksta cheminė reakcija, bet

pastarojo vienmolekulis sluoksnis nesusidaro. Nustatyta, kad beveik visomis tirtomis eksperimentinėmis sąlygomis apskaičiuotos hidrotalcitų C_{BET} konstantos vertės patenka į minėtą intervalą, todėl galima teigti, kad gauti S_{BET} skaičiavimų rezultatai yra patikimi (3.2 lent.).

Norint įvertinti skirtingų hidroterminės sintezės sąlygų bei priedų įtaką hidrotalcitų porų tūriui ir pasiskirstymui pagal jų spindulius, buvo atlikti N_2 adsorbcijos-desorbcijos matavimai.



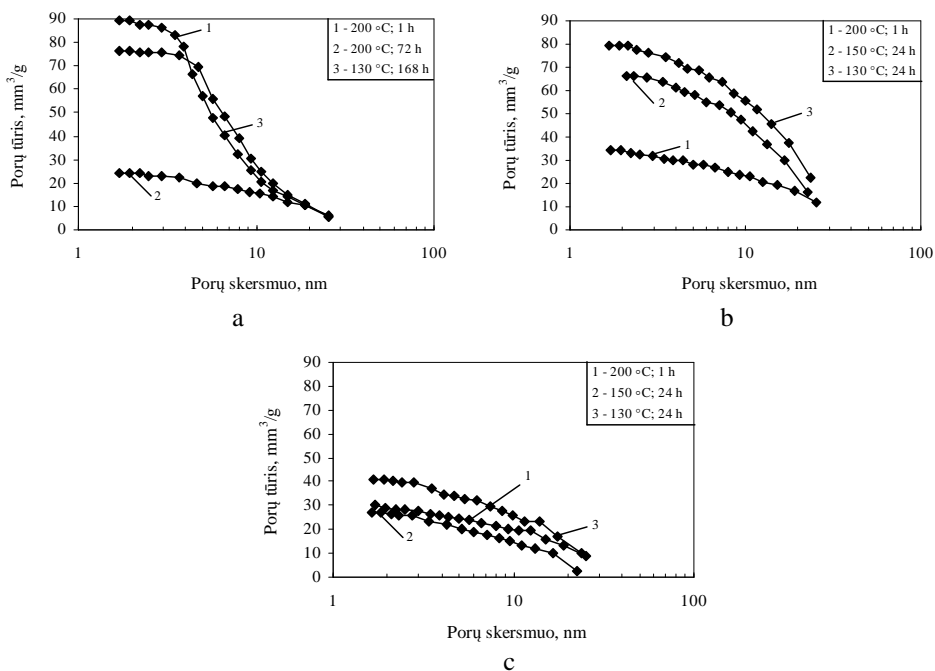
3.29 pav. Grynuose mišiniuose (a, b) ir mišiniuose su 25 % NaOH (c) ar 25 % KOH (d) susintintų hidrotalcitų porų diferencinis pasiskirstymas pagal spindulius, kai izoterminio išlaikymo trukmė yra: a – 1 h; b – 168 h; c, d – 24 h

Nustatyta, kad izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė turi įtakos gryname mišinyje susintetinto hidrotalcito porų skersmeniui: po 1 h bandinyje dominuoja 3 dydžių poros (2,0; 2,5; 3,9 nm) (3.29 pav., a), o po 4 h – 5 dydžių poros (2,2; 3,5; 4,4; 6,7; 12,5), kurių matmenys didėja, ilginant sintezės trukmę iki 72 h. Mažinant izoterminio išlaikymo temperatūrą bei ilginant hidroterminio apdoravimo trukmę (130 °C; 168 h), pastebėta, kad hidrotalcite vyrauja tik 4,7 nm skersmens poros (3.29 pav., b).

Tuo tarpu šarminių metalų hidroksidai keičia pastarojo junginio tekstūrą. Nustatyta, kad 130 °C temperatūroje per 24 h susintetintiems hidrotalcitams su įsiterpusiais Na^+ ar K^+ jonais yra būdingas įvairiaporis paviršius. Junginiuose su 25 % NaOH vyraujantys porų skersmenys yra 2,1; 2,8; 4,2; 5,4; 7,4; 11,6; 17,5 nm (3.29 pav., c). Tuo tarpu junginiuose su 25 % KOH priedu dominuoja 2,1; 3,5; 4,7 nm ir didesnio skersmens poros (3.29 pav., d). Didinant temperatūrą iki 200 °C,

hidrotalcitų su įsiterpusiais Na^+ ar K^+ jonais porų skersmenys mažėja, o ilginant trukmę 130 – 170 °C temperatūrų intervale, priešingai, minėtų junginių porų matmenys didėja.

Nustatyta, kad didžiausiu suminiu porų tūriu gryname mišinyje pasižymi po vienos izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje valandos susintetintas hidrotalcitas ($\Delta V_p = 89 \text{ mm}^3/\text{g}$) (3.30 pav., a, 1 kr.). Tuo tarpu, mažėjant temperatūrai ir/ar ilgėjant izoterminio išlaikymo trukmei, ΔV_p neženkliai sumažėja ir 130 °C temperatūroje per 168 h susintetintam hidrotalcitui yra lygus $76 \text{ mm}^3/\text{g}$ (3.30 pav., a, 2 kr.).



3.30 pav. Grynuose mišiniuose (a) ir mišiniuose su 25 % NaOH (b) ar 25 % KOH (c) susintetintų hidrotalcitų suminis porų tūris

Pastebėta, kad 25 % NaOH priedas turi teigiamos įtakos sintezės produktų suminiam porų tūriui. Hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ jonais ($\Delta V_p = 79 \text{ mm}^3/\text{g}$) suminis porų tūris yra du kartus didesnis nei bandiniuose su 25 % KOH ($\Delta V_p = 41 \text{ mm}^3/\text{g}$) (3.30 pav., b, c, 3 kr.). Ta pati tendencija pastebėta ir 150–170 °C temperatūrose (3.30 pav., b, c, 1–3 kr.). Pažymėtina, kad didinant sintezės temperatūrą ir/ar ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę, hidrotalcitų su įsiterpusiais Na^+ jonais ΔV_p neženkliai mažėja, o hidrotalcitų su įsiterpusiais K^+ jonais – beveik nekinta.

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad tiek hidroterminės sintezės sąlygos, tiek šarminių metalų hidroksidai ir jų kiekis pradiniam mišinyje turi įtakos hidrotalcitų savitojo paviršiaus ploto parametrams. Nustatyta, kad didžiausiu savituoju paviršiaus plotu bei suminiu porų tūriu pasižymi po vienos izoterminio

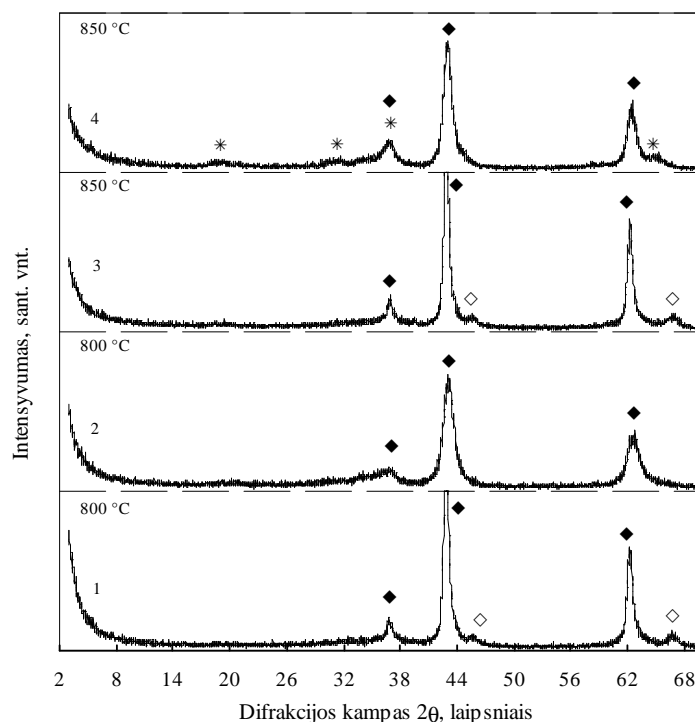
išlaikymo 200 °C temperatūroje valandos gryname mišinyje susintetintas hidrotalcitas. Tuo tarpu įsiterpę Na⁺ ir K⁺ jonai, sumažina ΔV_p ir S_{BET} vertes.

3.5 Hidrotalcito terminis stabilumas ir struktūros ypatybės 800–1000 °C temperatūrų intervale

Žinoma, kad, termiškai apdorojus sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, susidaro mišrūs metalų oksidai, kurie dėl unikalių savybių yra naudojami heterogeninėje katalizėje, adsorbicijoje ir t. t. [33, 42, 76, 77]. Kiekvienoje taikymo srityje ypač svarbu gauti reikiamų savybių junginius mažiausiomis gamybos kaštų bei energijos sąnaudomis, t. y. žema kietafazio sukepimo temperatūra bei trukmė. Keičiant kietafazio sukepimo temperatūrą ir trukmę, galima kontroliuoti junginių paviršiaus mikrostruktūrą, savitąjį paviršių, vyraujančių porų dydį ir jų pasiskirstymą pagal spindulius, kristalų dydį ir formą bei stabilumą žemose ir aukštesiose temperatūrose.

3.4 poskyryje gauti rezultatai parodė, kad didžiausiu savituoju paviršiumi bei suminiu porų tūriu pasižymėjo po vienos izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje valandos gryname mišinyje susintetintas hidrotalcitas. Todėl minėtomis sintezės sąlygomis ištirtas susintetintų modifikuotų (kai NaOH ar KOH kiekis pradinuose mišiniuose yra 25 %) hidrotalcitų terminis stabilumas bei struktūros ypatybės 800–1000 °C temperatūrų intervale.

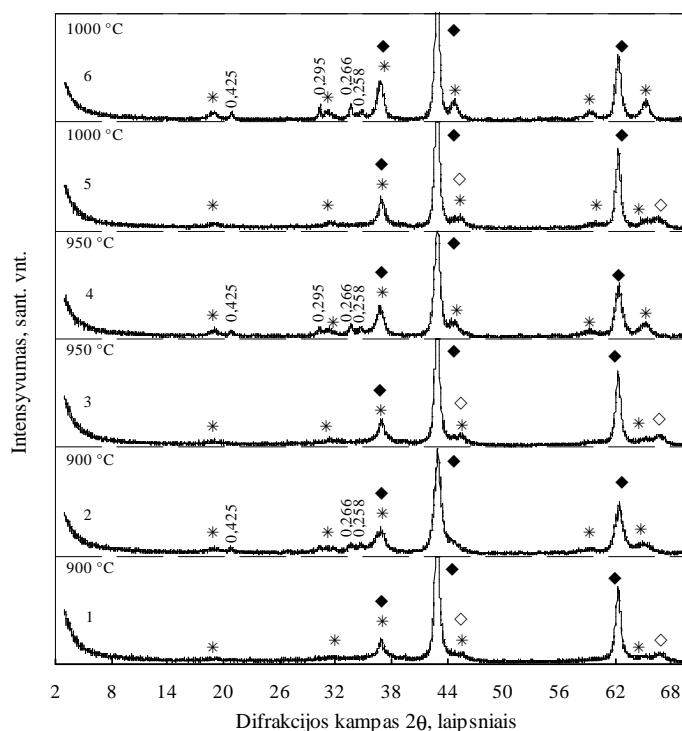
Nustatyta, kad 800 °C temperatūroje visuose bandiniuose po 1 h kietafazio sukepimo vyrauja tik Al₂O₃ ($d = 0,199; 0,139$ nm) ir/ar MgO ($d = 0,243; 0,210, 0,149$ nm) (3.31 pav., 1, 2 kr.). Mišrūs magnio ir aliuminio oksidai susidaro tik susintetintuose ir išdegtuose po 1 h 850 °C temperatūroje su įsiterpusiais Na⁺ ar K⁺ jonais hidrotalcituose, nes RSDA kreivėje identifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,470; 0,285; 0,244; 0,203 ir 0,156 nm (3.31 pav., 3, 4 kr.). Tačiau kartu stebimos ir MgO būdingos difrakcinės smailės.



3.31 pav. Grynuose mišiniuose (1, 4 kr.) ir mišiniuose su 25 % NaOH (2, 4 kr.) susintetintų ir išdegtų 800–850 °C temperatūroje per 1 h hidrotalcitų RSDA kreivės. Čia: ◆ – magnio oksidas, ◇ – aliuminio oksidas, * – mišrūs metalų oksidai

Ištirta, kad mišrių metalų oksidų pėdsakai pastebėti ir gryname mišinyje susintetintame ir išdegtame 900 °C temperatūroje hidrotalcite (3.32 pav., 1 kr.). Tačiau rentgenogramoje taip pat identifikuoti ir aliuminio bei magnio oksidams būdingi difrakciniai maksimumai. Pažymėtina, kad tik išdegto su įsiterpusiais Na⁺ jonais hidrotalcito RSDA kreivėje stebimos ir difrakcinės smailės būdingos neidentifikuoties junginiams ($d = 0,425; 0,266; 0,258$ nm) (3.32 pav., 2 kr.).

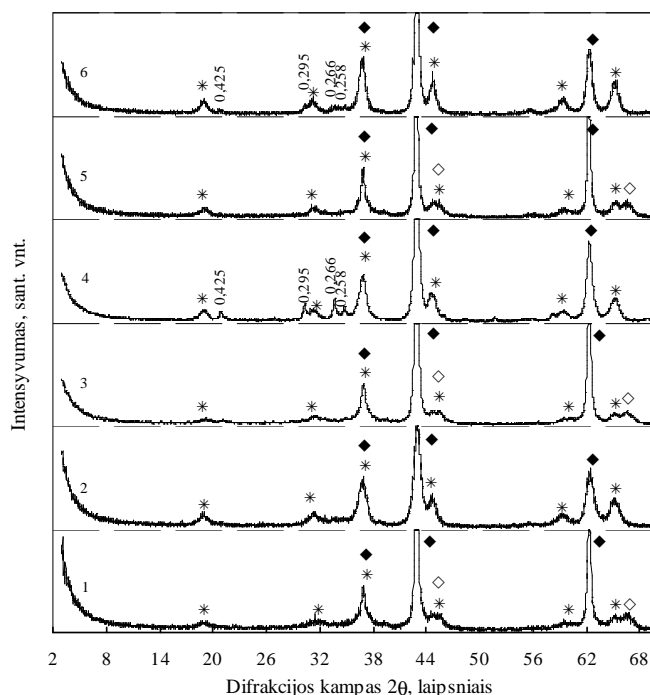
Nustatyta, kad, didinant temperatūrą, susidaro didesnio kristalų struktūros tvarkumo mišrūs metalų oksidai, nes pastariesiems junginiams būdingų difrakcinių smailių intensyvumai padidėja, tuo tarpu MgO būdingų difrakcinių maksimumų – sumažėja (3.32 pav.). Tačiau, gryname mišinyje susintetintą hidrotalcitą apdorojant 1000 °C temperatūroje net ir po 1 h kartu su minėtais junginiais identifikuotos ir aliuminio oksidui būdingos difrakcinės smailės, o išdegto su įsiterpusiais Na⁺ jonais hidrotalcito – difrakciniai maksimumai būdingi ir neidentifikuotiems junginiams (3.32 pav., 5, 6 kr.).



3.32 pav. Grynuose mišiniuose (1, 3, 5 kr.) ir mišiniuose su 25 % NaOH (2, 4, 6 kr.) susintintų ir išdegtų 900–1000 °C temperatūroje per 1 h hidrotalcitų RSDA kreivės. Čia: ◆ – magnio oksidas, ◇ – aliuminio oksidas, * – mišrūs metalų oksidai

Remiantis literatūros duomenimis [33, 95, 96, 98–134], įvairiuose technologiniuose procesuose (adsorbicija, katalizė, jonų mainai) kaip adsorbentai/katalizatoriai yra naudojami pusiau kristaliniai mišrių metalų oksidai. Todėl tolimesniame tyrime detalai ištirtas modifikuotų hidrotalcitų terminis patvarumas 900 °C temperatūroje (1 – 24 h).

Nustatyta, kad tiek modifikuotų hidrotalcitų cheminė sudėtis, tiek degimo trukmė turi įtakos mišrių metalų oksidų susidarymui kietafazio sukepimo metu. Ilginant degimo trukmę iki 24 h, pastariesiems junginiams būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai ženkliai padidėja (3.33 pav.). Tuo tarpu gryname mišinyje susintetintame ir išdegtame hidrotalcite identifikuotos 2 kartus intensyvesnės magnio oksidui būdingos difrakcinės smailės bei degimo produktuose susidaro ir aliuminio oksidas (3.33 pav., 1, 3, 5 kr.). Ištirta, kad tik išdegtame su įsiterpusiais Na⁺ jonais hidrotalcite kartu su mišriais metalų oksidais ir magnio oksidu susidaro ir neidentifikuoti junginiai (3.33 pav., 4, 6 kr.).



3.33 pav. Grynuose mišiniuose (1, 3, 5 kr.) ir mišiniuose su 25 % NaOH (2, 4, 6 kr.) susintintų ir išdegtų hidrotalcitų RSDA kreivės, kai kietafazio sukepimo trukmė 900°C temperatūroje yra: 1, 2 kr. – 4 h; 3, 4 kr. – 16 h; 5, 6 kr. – 24 h. Čia: ◆ – magnio oksidas, ◊ – aliuminio oksidas, * – mišrūs metalų oksidai

Atlikus savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) matavimus nustatyta, kad gryname mišinyje ir mišiniuose su 25 % NaOH susintintų ir išdegtų hidrotalcitų porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulis sluoksnis ir S_{BET} (savitojo paviršiaus) skaičiavimai yra patikimi, nes, esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, BET koordinatėse $1/(V((p_0/p)-1))$ minėtiems junginiams yra gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientai R^2 yra artimi arba lygūs 1 (3.3 lent.).

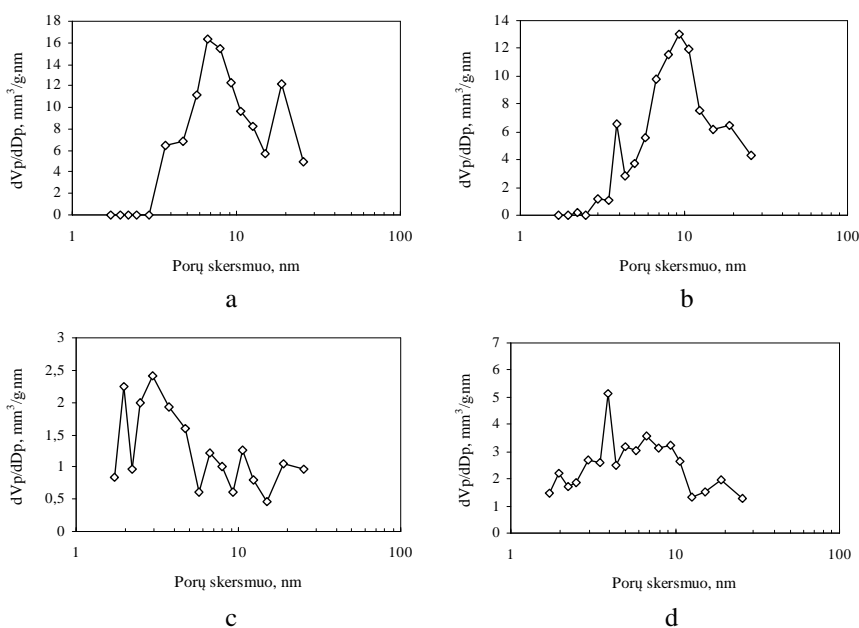
Lyginant po sintezės ir 1 h degimo produktų savitojo paviršiaus ploto ir C_{BET} konstantos vertes, nustatyta, kad gryname mišinyje susintinto ir išdegto hidrotalcito S_{BET} ir C_{BET} konstantos vertės ženkliai padidėja atitinkamai nuo 56,4 iki 74,8 m^2/g ir nuo 110,14 iki 442,31 (3.3 lent.). Pastebėta, kad išdegto su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito savitasis paviršiaus plotas po 1 h kietafazio sukepimo beveik nepakito ir yra lygus $\sim 20 m^2/g$, o C_{BET} konstantos vertė padidėjo nuo 77,33 iki 222,82. Tuo tarpu išdegto su įsiterpusiais K^+ jonais hidrotalcito S_{BET} vertė padidėja nuo 18,6 iki 40,5 m^2/g , o C_{BET} konstantos vertė – nuo 84,85 iki 132,24 (3.3 lent.).

3.3 lentelė. 900 °C temperatūroje susidariusių produktų savitojo paviršiaus skaičiavimų rezultatai

Bandinio pavadinimas	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monoslukošnio talpa, V_m , cm^3/g	Savitasis paviršiaus plotas, S_{BET} , m^2/g	Konstanta, C_{BET}	Tiesių reikšmingumo koeficientas, R^2
	Tiesės polinkio kampas, $S=tg\alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, I				
1	0,0586	0,0001	17,034	74,8	442,31	0,9987
2	0,2237	0,0010	4,450	19,5	222,82	1
3	0,1075	0,0008	9,229	40,5	132,24	1
4	0,0741	0,0003	13,452	59,1	283,25	0,9997
5	0,1322	0,0004	7,485	32,9	368,01	0,9999
6	0,1282	0,0007	7,755	34,0	174,09	1

pastaba: 1, 4 – gryname mišinyje susintetinti (200 °C; 1 h) ir išdegti 900 °C temperatūroje atitinkamai per 1 ir 4 h hidrotalcitai; 2, 5 – susintetinti 200 °C temperatūroje per 1 h (kai NaOH kiekis pradinuose mišiniuose yra 25 %) ir išdegti 900 °C temperatūroje atitinkamai per 1 ir 4 h hidrotalcitai su įsiterpusiais Na^+ jonais; 3, 6 – susintetinti 200 °C temperatūroje per 1 h (kai KOH kiekis pradinuose mišiniuose yra 25 %) ir išdegti 900 °C temperatūroje atitinkamai per 1 ir 4 h hidrotalcitai su įsiterpusiais K^+ jonais

Ištirta, kad grynuose mišiniuose susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų, ilginant kietfazio sukepimo trukmę iki 4 h, porų matmenys beveik nekinta: junginyje po 1 h degimo stebimos 3,0–4,7, 4,7–15,1 nm ir 15,1–25,6 nm skersmens poros, o junginyje po 4 h degimo – 3,5–4,4, 4,4–15,1 ir 15,1–25,6 nm diametro poros (3.34 pav., a, b).

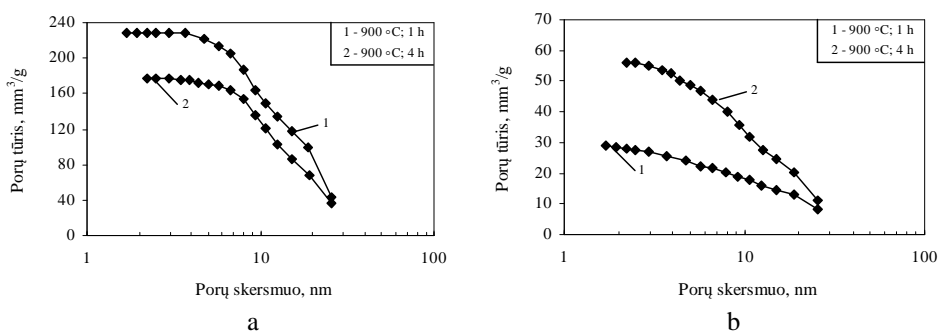


3.34 pav. Grynuose mišiniuose (a, b) ir mišiniuose su 25 % NaOH (c, d) susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų porų diferencinis pasiskirstymas pagal spindulius, kai kietfazio sukepimo trukmė 900°C temperatūroje yra: a, c – 1 h; b, d – 4 h

Išdegtų su įsiterpusiais Na^+ ar K^+ jonais hidrotalcitų porų pasiskirstymo pagal spindulius kreivėse, kaip ir junginiuose po sintezės, negalima išskirti vyraujančio porų spindulio, nes minėtiems junginiams yra būdingas įvairiaporis paviršius (3.34 pav., c, d).

Nustatyta, kad didžiausiu suminiu porų tūriu ($\sim 228 \text{ mm}^3/\text{g}$) pasižymi gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas po 1 h hidrotalcitas (3.35 pav., 1 kr.). Ilgėjant degimo trukmei, ΔV_p vertė mažėja ir po 4 h kietafazio sukepimo yra lygi $177 \text{ mm}^3/\text{g}$ (3.35 pav., 2 kr.).

Tuo tarpu, NaOH priedas, ilginant degimo trukmę turi teigiamos įtakos produktų suminiam porų tūriui. Nustatyta, kad išdegto per 4 h su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito ΔV_p vertė ($\Delta V_p = 57 \text{ mm}^3/\text{g}$) yra beveik 2 kartus didesnė nei junginyje po 1 h kietafazio sukepimo ($\Delta V_p = 29 \text{ mm}^3/\text{g}$) (3.35 pav., b, 1, 2 kr.). Ištirta, kad išdegtus hidrotalcitą su įsiterpusiais K^+ jonais, produktų suminis porų tūris, ilginant kietafazio sukepimo trukmę iki 4 h, neženkliai sumažėja: po 1 h ΔV_p vertė yra lygi 63, o po 4 h – $56 \text{ mm}^3/\text{g}$.



3.35 pav. Grynuose mišiniuose (a) ir mišiniuose su 25 % NaOH (b) susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų porų diferencinis pasiskirstymas pagal spindulius

Apibendrinus gautus rezultatus, nustatyta, kad mišrių metalų oksidų susidarymą ir struktūros savybes lemia modifikuotų hidrotalcitų cheminė sudėtis. Be to, degimo produktuose susidariusių mišrių metalų oksidų kristalų struktūros tvarkumas, didinant kietafazio sukepimo temperatūrą ($900 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) ir/ar ilginant trukmę (1 – 24 h), padidėja 2 kartus.

3.6 Hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ jonais kristalų struktūros patikslinimas, taikant Rietveld ir Le Bail profilių sulyginimų metodą

Medžiagos sandara yra viena pagrindinių charakteristikų, lemiančių jos taikymo sritis ir eksploatacines savybes. 3.3 skyriuje gauti rezultatai parodė, kad $130 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje jau po 24 izoterminio išlaikymo valandų, į pradinius mišinius įmaišius 25 % NaOH priedo, sintezės produktuose dominuoja hidrotalcitas. Todėl atliktas hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ jonais kristalų struktūros patikslinimas, taikant Rietveld ir Le Bail profilių sulyginimų metodą. Šio metodo esmė yra ta, kad

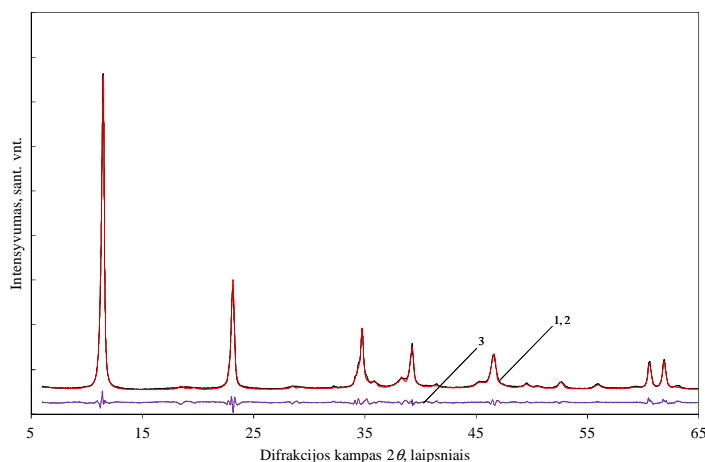
naudojant teorinį medžiagos kristalinės struktūros modelį (gryname mišinyje susintetinto hidrotalcito [9]) ir tinkamas difracinių maksimumų profilio formos ir fono funkcijas yra apskaičiuojamas teorinis medžiagos struktūros difracinis vaizdas [154]. Apskaičiuotų ir eksperimentinių tiriamosios medžiagos (su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito) difracinių profilių intensyvumų vertės kiekviename taške lyginamos tarpusavyje ir skirtumas tarp jų minimizuojamas mažiausių kvadratų metodu, keičiant pradiname modelyje įvairius struktūrinius parametrus. Skirtumas turi artėti prie nulio, o pilnai patikslintai medžiagos struktūrai apskaičiuotas difracinis profilis turi būti panašus į eksperimentiškai išmatuotą. Atlikus difracinio profilio funkcijos ir kristalų gardelės parametru patikslinimą Rietveld ir Le Bail metodu, gauname pakankamai gerą profilių sutapimą. Tai rodo liekamosios profilių nesutapimo parametru vertės. L. Lutterotti [155] rekomenduoja gautąją profilių nesutapimo R_{wp} vertę laikyti priimtina kai:

$R_{wp} < 0,15$ (15 %), analizuojant mažiausios kategorijos kristalografinės sistemos junginius;

$R_{wp} < 0,1$ (10 %), analizuojant vidutinės kategorijos kristalografinės sistemos junginius;

$R_{wp} < 0,08$ (8 %), analizuojant aukščiausios kategorijos kristalografinės sistemos junginius.

Nustatyta, kad sintetiniam hidrotalcitui su įsiterpusiais Na^+ jonais profilių nesutapimo parametru vertė yra lygi $R_{wp} = 8,19\%$ (3.36 pav.). Vadinasi, galima teigti, kad pastarojo junginio kristalų struktūros patikslinimo rezultatai yra patikimi.



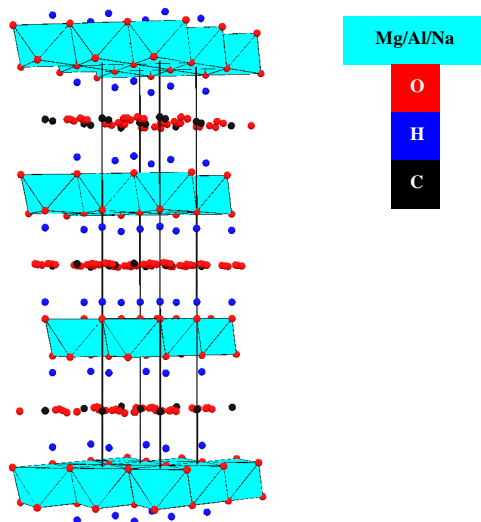
3.36 pav. RSDA kreivės: 1 – eksperimentinė hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ jonais kreivė, 2 – patikslinta programa GSAS, naudojant Rietveld ir Le Bail metodą, 3 – skirtumas tarp eksperimentinės ir apskaičiuotos kreivių

Pažymėtina, kad, atliekant hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ jonais struktūros patikslinimą Rietveld metodu ir remiantis literatūriniais duomenimis [9], pastarojo junginio struktūros modelyje Mg ar Al atomai buvo pakeisti Na atomu. Gauti rezultatai pateikti 3.4 lentelėje.

3.4 lentelė. Hidrotalcito su įsiterpusiais Na⁺ jonais struktūros modelyje atomų padėčių (x, y, z) užimtumo laipsnis, atlikus Rietveld patikslinimą

Atomai	x	y	z	Užimtumo laipsnis
Mg	0	0	0	0,666058
Al	0	0	0	0,333876
O1	0,33333	0,66667	0,04266	1
H	0,33333	0,66667	0,08112	1
C	0,33333	0,66667	0,49812	0,17
O2	0,17752	0,17713	0,49892	0,17
Na	0	0	0	0,088321

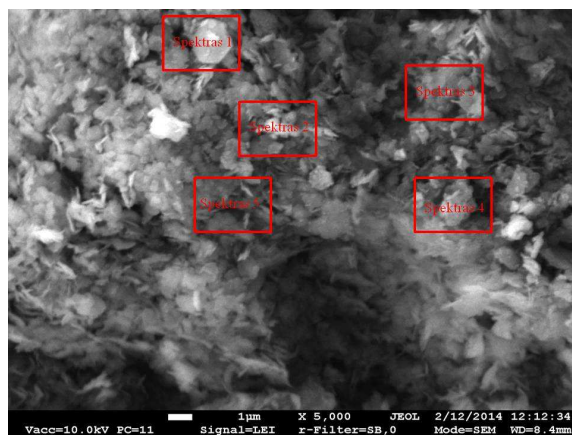
Patikslintas hidrotalcito su įsiterpusiais Na⁺ jonais struktūros modelis pateiktas 3.37 paveiksle.



3.37 pav. Sintetinio hidrotalcito su įsiterpusiais Na⁺ jonais kristalų struktūros modelis

Nustatyta, kad pastarojo junginio erdvinės gardelės parametrų vertės yra šios: $a = 0,30515$ nm, $b = 0,30515$ nm, $c = 2,2994$ nm, $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 120,0^\circ$.

Na⁺ jonų terpmąsi į hidrotalcito kristalų gardelę patvirtino ir SEM/EDS analizės rezultatai (3.38 pav., 3.5 lent.). Atlikus duomenų matematinį apdorojimą, nustatyta, kad sintezės produktų sudėtyje yra ~5,66 masės % Na, o Mg ir Al kiekis masės procentais atitinka pasirinktą pradinių medžiagų molinį santykį, t. y. Mg/Al = 2.



3.38 pav. Sintezės produktų SEM nuotrauka į pradinius mišinius įmaišius 25 % NaOH, kai izoterminio išlaikymo 130 °C temperatūroje trukmė yra 24 h, didinimas – 5000

3.5 lentelė. Sintezės produktų kristalų cheminė sudėtis 130 °C temperatūroje

Matavimų skaičius	Magnio, aliuminio ir natrio kiekis sintezės produktuose su 25 % NaOH priedu (3.38 pav.; spektrai 1–5)		
	Mg, masės %	Al, masės %	Na, masės %
1	64,88	30,25	4,87
2	62,98	30,58	6,44
3	63,33	31,17	5,50
4	62,49	31,27	6,24
5	64,86	29,89	5,25
χ_{vidurkis}	63,71	30,63	5,66
χ_{min}	63,10	30,30	5,29
χ_{max}	64,32	30,96	6,03

Taigi, Rietveld ir Le Bail profilių sulyginimų metodas gali būti naudojamas SDH grupės junginių kristalų struktūros parametru tikslinimui.

3.7 Sluoksniuotų dvigubų hidroksidų grupės junginių panaudojimas

Išskaitinti SDH naudojami kaip nešikliai katalizatorių gamyboje, nes pasižymi šiomis savybėmis: a) dideliu savituoju paviršiaus plotu; b) stipriomis bazinėmis savybėmis; c) homogenišku metalo oksidų mišiniu, kurių kristalų dydis yra mažas; d) atminties efektu; e) geru terminiu stabilumu [33, 95, 96, 98–108].

Svarbiausi veiksniai, lemiantys nešiklio taikymą įvairiuose kataliziniuose procesuose (biodizelino ir H₂ gamyba, visiškas lakių organinių junginių oksidavimas, metano riformingas ir t. t.) yra savitasis paviršiaus plotas, porų struktūra, terminis ir mechaninis atsparumas, adsorbcijos selektyvumas, technologijos paprastumas ir maža savikaina [121–129]. Tačiau katalizatoriaus nešiklio paskirtis neapsiriboja vien dideliu savituoju paviršiaus plotu ar aktyvaus

komponento termostabilumo didinimu. Daugeliu atveju į nešiklį negalima žiūrėti kaip į visiškai inertinę medžiagą. Nešiklis gali keisti katalizatoriaus aktyvumą ir selektyvumą. Pavyzdžiui, aukso katalizatorius užneštas ant TiO_2 ar Al_2O_3 pasižymi didesniu aktyvumu anglies monoksido oksidavimo reakcijose nei užneštas ant ZnO ar ZrO_2 [156]. Šiuo požiūriu nešiklio parinkimas ir aktyvaus komponento užnešimo metodo (impregnavimas, zolių-gelių, metalurginiai metodai ir kt.) parinkimas tampa viena iš svarbiausių adsorbento-katalizatoriaus gamybos stadijų.

Kaip aktyvūs komponentai dažniausiai yra naudojami pereinamųjų metalų (Cu, Mn, Co, Ni, Fe) oksidai, o jų šaltinis yra atitinkamų metalų druskų tirpalai [121, 122, 124–127]. Aktyviųjų komponentų įterpimas chemisorbcijos būdu yra vienas iš plačiausiai naudojamų užneštinių katalizatorių gamybos metodų, t. y. įmirkant paruoštas nešiklio granules reikalingų metalų druskų tirpaluose. Nešiklio impregnavimui dažniausiai naudojami ne aktyvių katalizatoriaus komponentų tirpalai, o junginiai, kurie pereina į aktyvius komponentus termiškai juos apdorojus, todėl dažniausiai naudojami metalų nitratai, karbonatai [121, 122, 124–127].

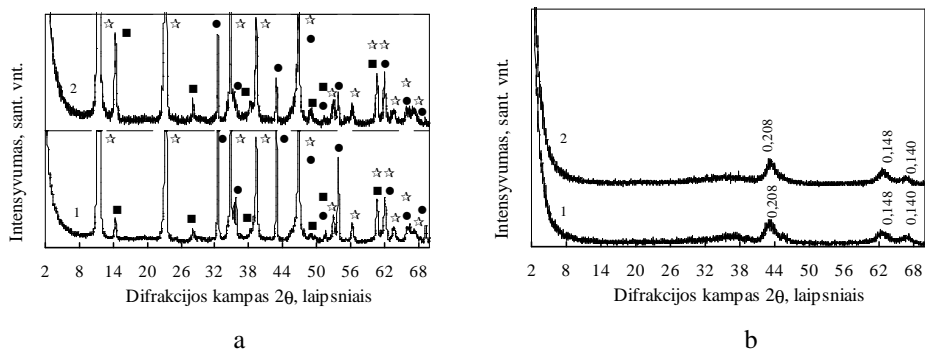
Tolygus aktyvaus komponento pasiskirstymas granulėje gaunamas keičiant nešiklio adsorbicinę gebą – į nešiklį įvedant medžiagas, keičiančias nešiklio adsorbicinę gebą arba į druskos tirpalą įmaišant junginius, kurie adsorbcijos proceso metu konkuruoja su aktyviu komponentu [157, 158].

Pažymėtina, kad chemisorbcija yra efektyvi ne tik dėl to, kad šio proceso metu gali būti naudojami mažų koncentracijų druskų tirpalai, bet ir išsprendžiamos taršos problemos, kai į adsorbento-katalizatoriaus kristalų struktūrą yra imobilizuojami toksiški metalai.

3.7.1 Hidrotalcito taikymas cinko jonų chemisorbcijai vandeninėje terpėje

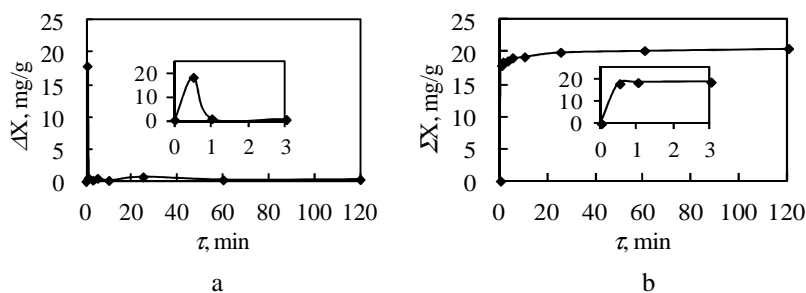
Cinkas iš toksiškųjų sunkiųjų metalų yra vienas iš labiausiai pavojingų žmogaus sveikatai. Jis priskiriamas antrajai toksiškumo klasei, pasižymi silpnu fitotoksiškumu, silpnomis kancerogeninėmis ir mutageninėmis savybėmis. Todėl pastaraisiais metais vis plačiau nagrinėjami Zn^{2+} jonų adsorbcijos procesai, naudojant gamtinius ir sintetinius adsorbentus – kalcio hidrosilikatus, ceolitus ir t. t. [159–161]

Norint įvertinti tiek adsorbento cheminės prigimties, tiek adsorbato koncentracijos įtaką Zn^{2+} jonų chemisorbcijos parametrams, tyrimams pasirinktas labiausiai paplitęs gamtinis ceolitas – klinoptilolitas, sintetiniai girolitas (200 °C; 48 h) bei gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH priedu susintetinti hidrotalcitai (200 °C; 1 h). Žinoma, kad iškaitinus sluoksniuotus dvigubus hidroksidus, padidėja ne tik pastarųjų savitasis paviršiaus plotas, bet ir jų adsorbcijos geba sunkiųjų metalų jonams [77, 82–84]. Todėl, remiantis mokslinėje literatūroje paskelbtais duomenimis [64–69], gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH priedu susintetinti hidrotalcitai, buvo papildomai 4 h degti 475 °C temperatūroje (3.39 pav.). Kaip matyti rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse, po 4 h terminio apdoravimo hidrotalcito kristalų struktūra yra suardoma, nes produktuose vyrauja Mg ir Al komponentus turintys junginiai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d yra lygūs 0,208; 0,148 ir 0,140 nm (3.39 pav., b, 1 ir 2 kr.).



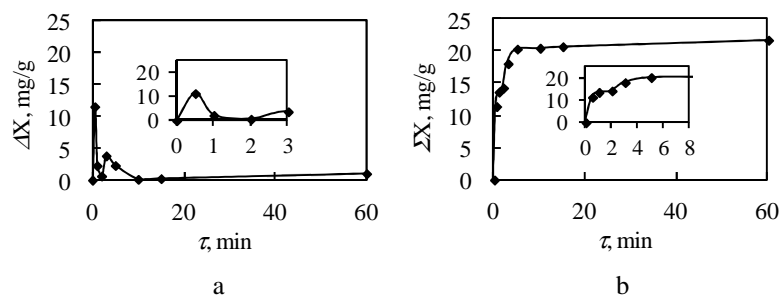
3.39 pav. Grynuose mišiniuose (1 kr.) ir mišiniuose su 25 % NaOH (2 kr.) susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų RSDA kreivės: a – prieš degimą; b – po 4 h degimo 475 °C temperatūroje. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas

Nustatyta, kad rūgštinėje terpėje, kai pradinė Zn^{2+} koncentracija cinko nitrato tirpale yra lygi $0,3 \text{ g/dm}^3$, gamtinis klinoptilolitas jau per pirmąsias 30 s adsorbuoja apie 60 % cinko jonų ($17,94 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$), o adsorbcijos pusiausvyra yra pasiekama per 3-5 min. Be to, po 60 min minėtų jonų kiekis siekia $20,26 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$ (3.40 pav).



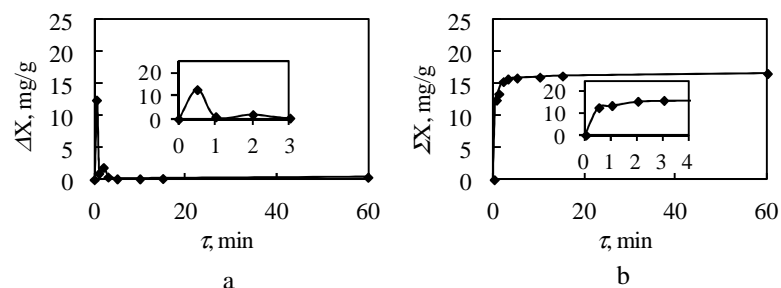
3.40 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – klinoptilolitas

Tuo tarpu, tiriant sintetinio girolito adsorbcijos gebą Zn^{2+} jonams, kai pradinė cinko jonų koncentracija $Zn(NO_3)_2$ tirpale yra mažesnė ir lygi $0,25 \text{ g/dm}^3$, nustatyta, kad adsorbcijos proceso pradžioje į pastarojo kalcio hidrosilikato kristalų struktūrą įsiterpia apie 50 % cinko jonų ($11,43 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$), o po 60 min – $21,75 \text{ mg Zn}^{2+}/\text{g}$ (3.41 pav.).

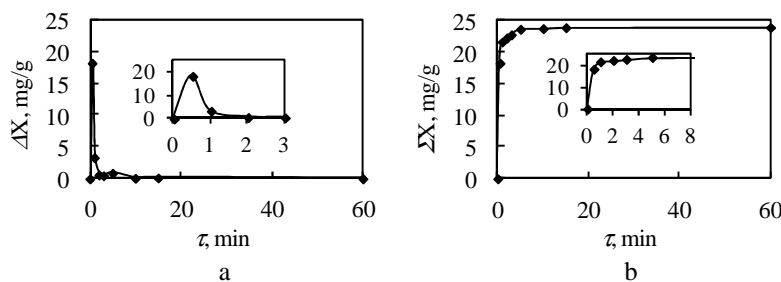


3.41 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – girolitas

Ištirta, kad mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas geriau adsorbuoja Zn^{2+} jonus nei gamtinis klinoptilolitas, girolitas ar gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas (3.42, 3.43 pav.). Nustatyta, kad jau adsorbcijos pradžioje (30 s) išdegto su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito struktūrą įsiterpia ~1,5 karto daugiau cinko jonų (18,25 mg Zn^{2+}/g) nei į gryname mišinyje susintetinto ir išdegto hidrotalcito erdvinę kristalų gardelę (12,48 mg Zn^{2+}/g) (3.42 pav., 3.43 pav., a).



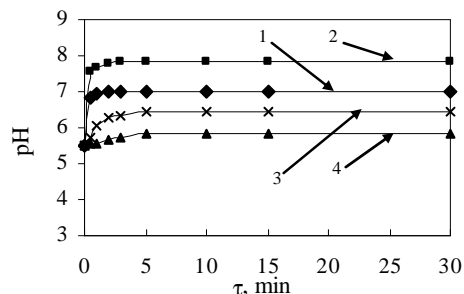
3.42 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas



3.43 pav. Zn^{2+} jonų adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas

Tačiau proceso pusiausvyrą yra pasiekama, kaip ir sintetinio girolito atveju, per 5 min (3.42 pav., 3.43 pav. b). Pažymėtina, kad po 60 min sąveikos maksimali gryname mišinyje susintetinto ir išdegto hidrotalcito adsorbcijos geba minėtiems jonams siekia tik 16,63 mg Zn²⁺/g, tuo tarpu išdegto su įsiterpusiais Na⁺ jonais hidrotalcito – net 23,89 mg Zn²⁺/g.

Pastebėta, kad adsorbcijos metu (per 30 min), reakcijos terpės pH neženkiai didėja (3.44 pav.). Tikėtina, kad viena iš pagrindinių priežasčių yra adsorbentų struktūroje esančių jonų perėjimas į tirpalą.



3.44 pav. Reakcijos terpės pH kitimas Zn²⁺ jonų adsorbcijos metu, kai adsorbentas yra: 1 – gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas; 2 – mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas; 3 – girolitas; 4 – gamtinis klinoptilolitas

Po adsorbcijos išdžiovinti gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH priedu susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų milteliai buvo supilti į dekarbonizuotą vandenį ir nustatyta, kad po 60 min desorbcijos proceso iš gryname mišinyje susintetinto ir išdegto hidrotalcito struktūros į skystąją terpę atpalaiduojama apie 0,0130 mg Zn²⁺/g jonų (3.7 lent.).

3.6 lentelė. Zn²⁺ jonų kiekis skirtingose terpėse

Adsorbentas	Adsorbuotas Zn ²⁺ jonų kiekis (mg/g) nustatytas skystoje terpėje po 60 min adsorbcijos, esant 25 °C temperatūrai	Įsiterpęs į adsorbentą Zn ²⁺ jonų kiekis, mg/g	Desorbuotas Zn ²⁺ jonų kiekis (mg/g) po 60 min desorbcijos, esant 25 °C temperatūrai
Gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	16,63	16,50	0,0130
Mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	23,89	24,10	0,0078

Tuo tarpu, kaip adsorbentą naudojant degtą su įsiterpusiais Na⁺ jonais hidrotalcitą, atpalaiduotų cinko jonų kiekis į skystąją terpę sumažėja iki 0,0078 mg Zn²⁺/g jonų (3.6 lent.). Taigi, minėti hidrotalcitai cinko jonus adsorbuoja pagal cheminę sąveiką.

Žinoma, kad adsorbcijos pusiausvyros izotermės suteikia mažai informacijos apie proceso mechanizmą, todėl, norint apskaičiuoti reakcijos greičio konstantų (k) vertes ir pusiausvyrųjų adsorbuotų cinko jonų kiekius (q_e) gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH priedu susintetintiems ir išdegtiems hidrotalcitams buvo taikyti kinetiniai modeliai – pseudo pirmojo (Lagergren lygtis) ir antrojo (Ho lygtis) laipsnio lygtys.

Pseudo pirmojo laipsnio Lagergren lygties matematinė išraiška, skirta adsorbcijos procesui aprašyti yra tokia:

$$\frac{dq_\tau}{d\tau} = k_1(q_e - q_\tau) \quad (3.1)$$

čia: q_τ – adsorbuotos medžiagos kiekis laiko momentu, mg/g; q_e – adsorbuotas medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis, mg/g; k_1 – pseudo pirmojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui, $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$.

Suintegravę (3.1) lygtį gauname:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_\tau}\right) = k_1 \tau \quad (3.2)$$

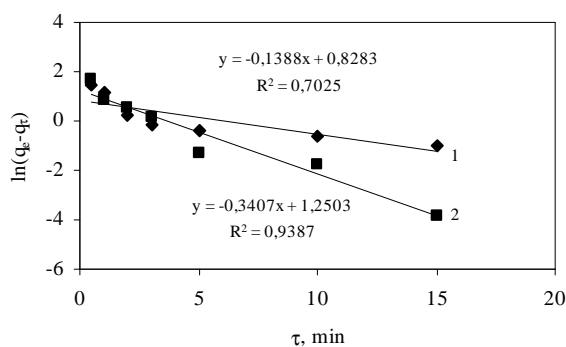
Siekiant apskaičiuoti Lagergren lygties parametrus, ji pertvarkoma į tokį pavidalą:

$$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \tau \quad (3.3)$$

Tuo tarpu konstantai k_1 apskaičiuoti sudaroma grafinė priklausomybė:

$$\ln(q_e - q_\tau) = f(\tau) \quad (3.4)$$

Nustatyta, kad abiem tirtais atvejais $q_{e(\text{apsk.})}$ vertės nesutampa su eksperimentiškai nustatytais šio parametro $q_{e(\text{eksp.})}$ vertėmis, o $\ln(q_e - q_\tau) = f(\tau)$ koordinatėse gautų tiesių reikšmingumo koeficientai yra labai maži: gryname mišinyje susintetinto ir išdegto hidrotalcito $R^2 = 0,7025$, o išdegto su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito $R^2 = 0,9387$ (3.7 lent., 3.45 pav.). Taigi, gauti rezultatai leidžia teigti, kad Lagergren modelis nėra tinkamas minėtų junginių adsorbcijos mechanizmams cinko jonams aprašyti.



3.45 pav. q_e ir k_I verčių priklausomybė nuo cinko jonų adsorbcijos trukmės pagal Lagergren modelį, kai adsorbentas yra: 1 – gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas; 2 – mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas

3.7 lentelė. Hidrotalcitų su įsiterpusiais Me^{x+} jonais kinetiniai parametrai apskaičiuoti pagal Lagergren modelį

Bandinio pavadinimas	R^2	$q_{e(eksp.)}$, mg/g	$q_{e(apsk.)}$, mg/g	k_I , $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
Gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	0,7025	16,63	3,61	-
Mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	0,9387	23,89	5,44	-

Pseudo antrojo laipsnio Ho lygties matematinė išraiška, skirta adsorbcijos procesui aprašyti yra tokia:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

Čia: q_t – adsorbuotos medžiagos kiekis laiko momentu; q_e – adsorbuotas medžiagos kiekis pusiausvyros sąlygomis; k_2 – pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta adsorbcijos procesui.

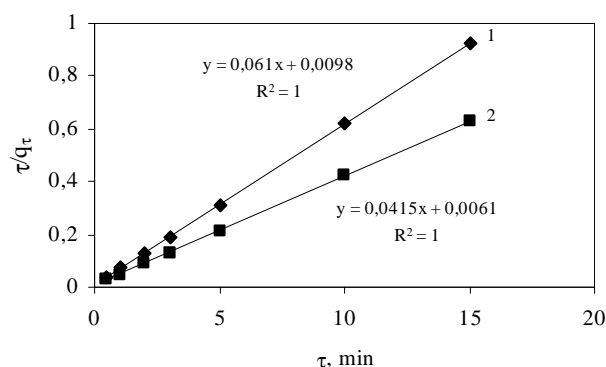
Suintegravę (3.5) lygtį gauname:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \tau \quad (3.6)$$

Norint apskaičiuoti k_2 ir q_e parametrus, suintegruota Ho lygtis išreiškiama taip:

$$\frac{\tau}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{\tau}{q_e} \quad (3.7)$$

Iš lygties (3.7) apskaičiuojama pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta (k_2) vertė remiantis τ/q_τ priklausomybe nuo τ (3.46 pav.).



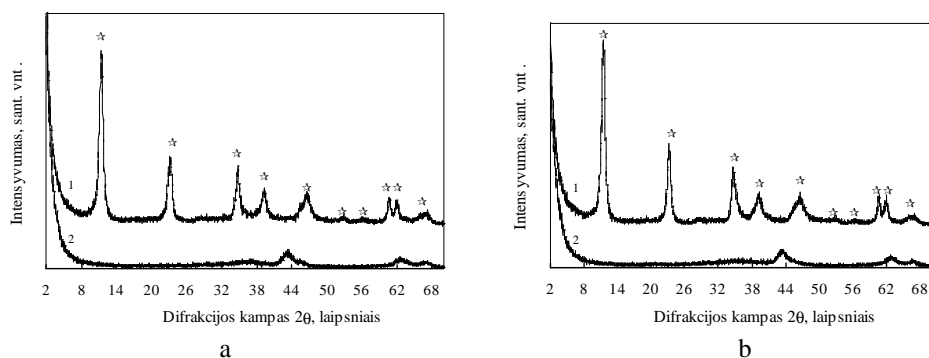
3.46 pav. q_e ir k_2 verčių priklausomybė nuo cinko jonų adsorbcijos trukmės pagal Ho modelį, kai adsorbentas yra: 1 – gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas; 2 – mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas

3.8 lentelė. Hidrotalcitų su įsiterpusiais Me^{x+} jonais kinetiniai parametrai apskaičiuoti pagal Ho modelį

Bandinio pavadinimas	R^2	$q_{e(eksp.)}$ mg/g	$q_{e(apsk.)}$ mg/g	k_2 , g·mg ⁻¹ min ⁻¹
Gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	1	16,63	16,39	0,380
Mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	1	23,89	24,10	0,282

Pažymėtina, kad Ho modelis tinkamai aprašo hidrotalcitų su įsiterpusiais Me^{x+} jonais adsorbcijos cinko jonams mechanizmą, nes apskaičiuoti tiesių reikšmingumo R^2 koeficientai yra lygūs vienetui (3.46 pav.). Tuo tarpu $q_{e(apsk.)}$ vertės beveik sutampa su eksperimentiškai nustatytais $q_{e(eksp.)}$ (3.8 lent.). Nustatyta, kad išdegtas su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcitas Zn^{2+} jonus adsorbuoja lėčiau nei gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas, nes apskaičiuota pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta k_2 yra lygi 0,282 g·mg⁻¹ min⁻¹. Be to, Ho modelio tinkamumas patvirtino prielaidą, kad cinko jonai yra adsorbuojami pagal cheminę sąveiką.

Norint nustatyti Zn^{2+} jonų įtaką minėtų hidrotalcitų struktūrai buvo atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė. Nustatyta, kad chemisorbcijos metu atsistato hidrotalcito kristalų gardelės struktūra, nes rentgenogramoje identifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (3.47 pav., a, b, 2 kr.). Pažymėtina, kad RSDA kreivėse neidentifikuoti kiti junginiai, galintys susidaryti, vykstant cinko jonų terpimuisi į HT struktūrą.



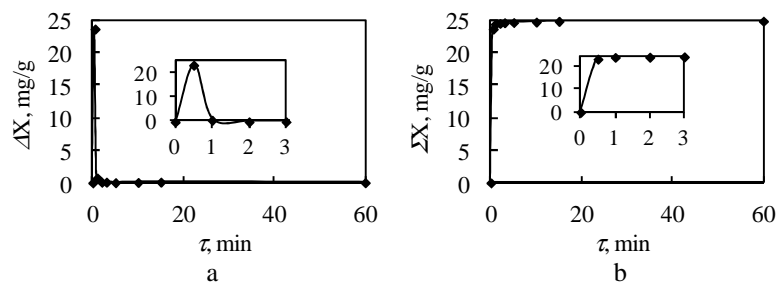
3.47 pav. Grynuose mišiniuose (a) ir mišiniuose su 25 % NaOH (b) susintetintų ir išdegtų 475 °C temperatūroje per 4 h hidrotalcitų RSDA kreivės: 1 – prieš adsorbiciją, 2 – po 60 min adsorbicijos 25 °C temperatūroje

Taigi, chemosorbicijos metodas yra tinkamas cinko jonų imobilizavimui į išdegtų modifikuotų hidrotalcitų kristalų struktūrą, nes šiems junginiams būdingos pakaitų reakcijos yra negrįžtamos, t. y. beveik visi cinko jonai buvo adsorbuojami pagal cheminę sąveiką, kurią lemia ne tik pradinė minėtų jonų koncentracija $Zn(NO_3)_2$ tirpale, bet ir hidrotalcitų cheminė prigimtis.

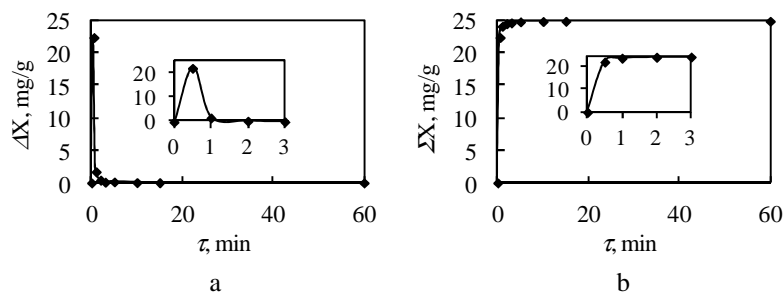
3.7.2 Hidrotalcito panaudojimas pereinamųjų metalų jonų chemosorbicijai vandeninėje terpėje

SDH yra netoksiški, pigūs, lengvai atskiriami ir gali būti pakartotinai naudojami, šio proceso metu nesudarant kenksmingoms druskoms ar pašaliniais produktams [128, 133–137, 139–142]. Todėl sluoksniniuoti dvigubi hidroksidai yra reikšmingi heterogeninėje katalizėje ir yra naudojami kaip nešikliai, įterpiant įvairius aktyvius komponentus į minėtų junginių struktūrą [121–126]. Dažniausiai į SDH kristalų struktūrą yra įvedami 1 ar 2 aktyvūs komponentai. Todėl tolimesniuose tyrimuose buvo nagrinėjama 3.7.1 skyriuje minėtų grynuose mišiniuose ir mišiniuose su 25 % NaOH susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų adsorbicijos geba Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} ir Co^{2+} jonams, kai šių aktyviųjų komponentų chemosorbicija buvo vykdoma $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ ir $Co(NO_3)_2$ tirpalų mišinyje.

Nustatyta, kad iš sunkiųjų metalų nitratų tirpalų mišinio per 30 s į išdegto su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcito erdvinę kristalų gardelę įsiterpia tik 22,30 mg Mn^{2+}/g , o į gryname mišinyje susintetinto ir išdegto hidrotalcito struktūrą – 23,60 mg Mn^{2+}/g (3.48 pav., 3.49 pav., a). Ilginant sąveikos trukmę, mangano jonų koncentracija tirpale neženkliai mažėja, o po 1 min yra pasiekiamas pusiausvyra (3.48 pav., 3.49 pav., b). Pažymėtina, kad pasibaigus procesui, maksimalus adsorbuotų Mn^{2+} jonų kiekis abiem tirtais atvejais yra lygus ~24,80 mg Mn^{2+}/g (3.48 pav., 3.49 pav., b).

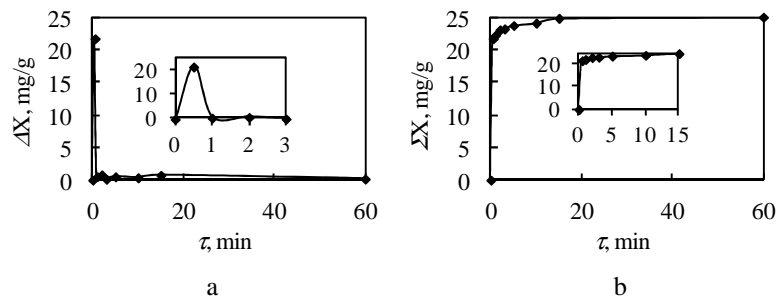


3.48 pav. Mn^{2+} adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas

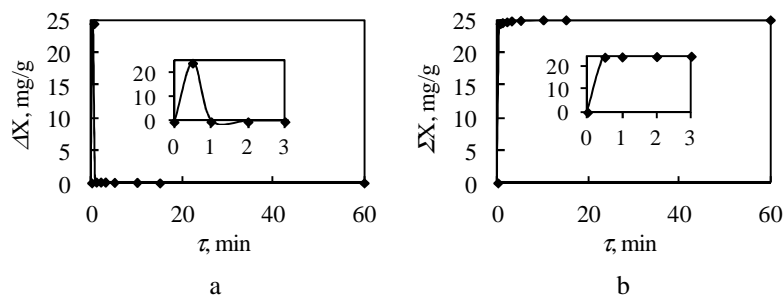


3.49 pav. Mn^{2+} adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas

Ištirta, kad per pirmąsias sąveikos minutes, į gryname mišinyje susintetinto ir išdegtos hidrotalcito struktūrą įsiterpia ~ 1,2 karto mažesnis nikelio jonų kiekis (21,69 mg Ni^{2+}/g) nei naudojant degtą su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcitą (3.50 pav., a). Tačiau proceso pusiausvyra yra pasiekama sparčiau (po 1 min) (3.51 pav., b). Pažymėtina, kad abiem tirtais atvejais, maksimalus įsiterpęs nikelio jonų kiekis siekia ~ 25 mg Ni^{2+}/g (3.50 pav., 3.51 pav.).



3.50 pav. Ni^{2+} adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas



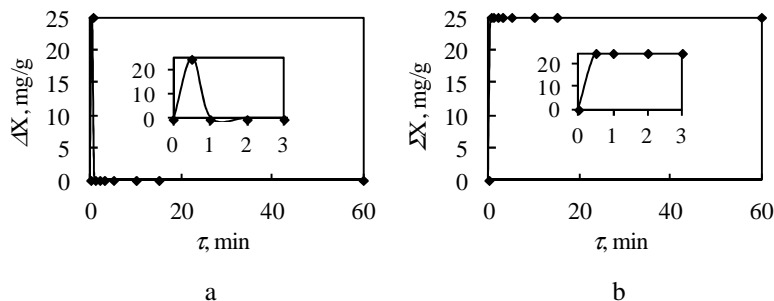
3.51 pav. Ni²⁺ adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentas – mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas

Nustatyta, kad į minėtų hidrotalcitų kristalų gardelę po 30 s sąveikos įsiterpia ~ 23–24 mg/g kobalto bei cinko jonų, o po 60 min – maksimalus minėtų jonų kiekis (25 mg/g) (3.9 lent.).

3.9 lentelė. Adsorbuotų cinko ir kobalto jonų kiekiai

Adsorbentas	Me ²⁺	Adsorbuotas Me ²⁺ jonų kiekis (mg/g), esant 25 °C temperatūrai:							
		0,5 min	1 min	2 min	3 min	5 min	10 min	15 min	60 min
Apskaičiuota pagal Me ²⁺ koncentracijos pokytį, mg/g									
Gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	Zn ²⁺	24,0	24,1	24,2	24,4	24,4	24,6	24,9	24,9
	Co ²⁺	22,7	24,2	24,2	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	Zn ²⁺	24,2	24,6	24,6	24,7	24,8	24,8	24,9	25,0
	Co ²⁺	23,9	24,4	24,7	24,8	24,9	25,0	25,0	25,0

Ištirta, kad per pirmąsias 30 s į gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH susintetintų ir išdegtų hidrotalcitų kristalų struktūrą įsiterpia maksimalus geležies jonų kiekis, t. y. 25 mg Fe³⁺/g (3.52 pav.).



3.52 pav. Fe²⁺ adsorbcijos diferencinė (a) ir integralinė (b) kinetinės kreivės, kai adsorbentai yra gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH susintetinti ir išdegti hidrotalcitai

Po adsorbcijos išdžiovinti minėtų medžiagų milteliai buvo supilti į dekarbonizuotą vandenį ir nustatyta, kad po 60 minučių 25 °C temperatūroje proceso metu adsorbuotų sunkiųjų metalų jonų (Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺) kiekiai

neviršijo net ~ 0,1 %. Todėl galima teigti, kad vyksta chemisorbcija (3.10 lent.).

3.10 lentelė. Desorbuotų metalų jonų kiekiai

Adsorbentas	Desorbuotas Me^{x+} jonų kiekis (mg/g) po 60 min desorbcijos, esant 25 °C temperatūrai				
	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
Gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	0,0054	0,0012	0	0,003	0,0008
Mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	0,0028	0	0	0	0

Norint aprašyti proceso kinetiką bei nustatyti q_e ir k parametrų vertes gryname mišinyje ir mišinyje su 25 % NaOH susintetintiems ir išdegtiems hidrotalcitams, buvo taikyti pseudo pirmojo (Lagergren lygtis) ir antrojo (Ho lygtis) laipsnio kinetiniai modeliai.

Nustatyta, kad Lagergren lygtis netinka procesui aprašyti, kadangi apskaičiuotos $q_{e(apsk.)}$ vertės nesutampa su eksperimentinėmis $q_{e(eksp.)}$ vertėmis. Be to, tiesių reikšmingumo koeficientų (R^2) vertės kinta 0,3–0,8 intervale.

Taikant pseudo antrojo (Ho lygtis) laipsnio lygtį, gauti patikimi rezultatai. Tai leidžia teigti, kad ne tik apskaičiuotų minėtų hidrotalcitų tiesių reikšmingumo koeficientų vertės yra artimos 1, bet ir sutampa $q_{e(apsk.)}$ ir $q_{e(eksp.)}$ parametrų vertės (3.11 lent.).

Ištirta, kad gryname mišinyje susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas lėčiausiai absorbuoja Ni^{2+} jonus ($k_2 = 0,24 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), tuo tarpu išdegtas su įsiterpusiais Na^+ jonais hidrotalcitas – Mn^{2+} , nes apskaičiuota pseudo antrojo laipsnio greičio konstanta k_2 yra lygi $1,01 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (3.11 lent.).

Nustatyta, kad į abiejų adsorbentų struktūrą sparčiausiai terpiasi Fe^{3+} jonai. Tai leidžia teigti apskaičiuota k_2 greičio konstantos vertė, t. y. $k_2 \geq 2,00 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (3.11 lent.). Pažymėtina, kad gauti rezultatai sutampa su eksperimentiniais duomenimis (3.48 – 3.52 pav.).

Ištirta, kad pereinamųjų metalų mišinyje chemisorbcijos metu, kaip ir Zn^{2+} jonų atveju, išdegtiems hidrotalcitams yra būdingas atminties efektas, nes po chemisorbcijos atliktos rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenys parodė, kad atsistato hidrotalcito struktūra.

3.11 lentelė. Hidrotalcitų su įsiterpusiais Me^{x+} jonais kinetiniai parametrai apskaičiuoti pagal Ho modelį

Adsorbentas	Me^{x+}	R^2	$q_{e(eksp.)}$ $mg \cdot g^{-1}$	$q_{e(apsk.)}$ $mg \cdot g^{-1}$	k_2 , $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$
Hidrotalcitas	Fe^{3+}	1	25,00	25,00	3,20
	Co^{2+}	1	25,00	24,63	1,10
	Ni^{2+}	0,999	25,00	24,86	0,24
	Zn^{2+}	0,999	24,89	24,88	0,77
	Mn^{2+}	1	24,80	24,81	1,35
Mišinyje su 25 % NaOH susintetintas ir išdegtas hidrotalcitas	Fe^{3+}	1	25,00	25,00	2,00
	Co^{2+}	1	25,00	25,00	1,6
	Ni^{2+}	1	25,00	25,00	1,78
	Zn^{2+}	1	24,96	24,94	1,79
	Mn^{2+}	1	24,79	24,88	1,01

Norint įvertinti įsiterpusių jonų įtaką hidrotalcito struktūros ypatybėms, buvo atlikti savitojo paviršiaus ploto matavimai ir nustatyta, kad išdegtų hidrotalcitų su įsiterpusiais pereinamųjų metalų jonais porų paviršiuje susidaro stabilus adsorbuoto N_2 vienmolekulis sluoksnis ir S_{BET} skaičiavimai yra patikimi, nes, esant santykiniams slėgiams $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$, BET koordinatėse $1/(V((p_0/p)-1))$ minėtiems junginiams gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientai R^2 yra artimi 1 (3.12 lent).

3.12 lentelė. Po chemisorbcijos gautų produktų savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}) skaičiavimų rezultatai

Bandinio pavadinimas	BET tiesės lygties konstantos		Įkrovos monoslukosnio talpa, V_m , cm^3/g	Savitasis paviršiaus plotas, S_{BET} , m^2/g	Konstanta, C_{BET}	Suminis porų tūris, ΔV_p , mm^3/g	Tiesių reikšmingumo koeficientas, R^2
	Tiesės polinkio kampas, $S=tg\alpha$	Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis, I					
1	0,0434	0,004	22,84	100,3	105,19	236,08	0,9998
2	0,0618	0,0005	16,044	70,4	114,69	233,70	1

pastaba: 1 – po chemisorbcijos proceso su įsiterpusiais Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ir Fe^{3+} jonais hidrotalcitas susintetintas gryname išinyje (200 °C; 1 h) ir išdegtas 475 °C temperatūroje per 4 h; 2 – po chemisorbcijos proceso modifikuotas hidrotalcito bandinys su įsiterpusiais Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ir Fe^{3+} jonais (kai NaOH kiekis pradiniuose mišiniuose yra 25 %) susintetintas 200 °C temperatūroje per 1 h ir išdegtas 475 °C temperatūroje per 4 h

Iširta, kad gryname mišinyje susintetinto ir išdegtos su įsiterpusiais Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ir Fe^{3+} jonais hidrotalcito savitojo paviršiaus ploto vertė ($S_{BET} = 100,3 m^2/g$) yra ~ 1,4 karto didesnė nei išdegtos hidrotalcito su įsiterpusiais Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ir Fe^{3+} jonais ($S_{BET} = 70,4 m^2/g$), o suminio porų tūrio vertė labai panaši (3.12 lent.). Nustatyta, kad pastarajame junginyje vyrauja 4 dydžių poros, kurių skersmenys yra: 2,0; 3,5; 8,2 ir 12,9 nm. Tuo tarpu gryname mišinyje susintetintam ir išdegtam su įsiterpusiais Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ir Fe^{3+} jonais

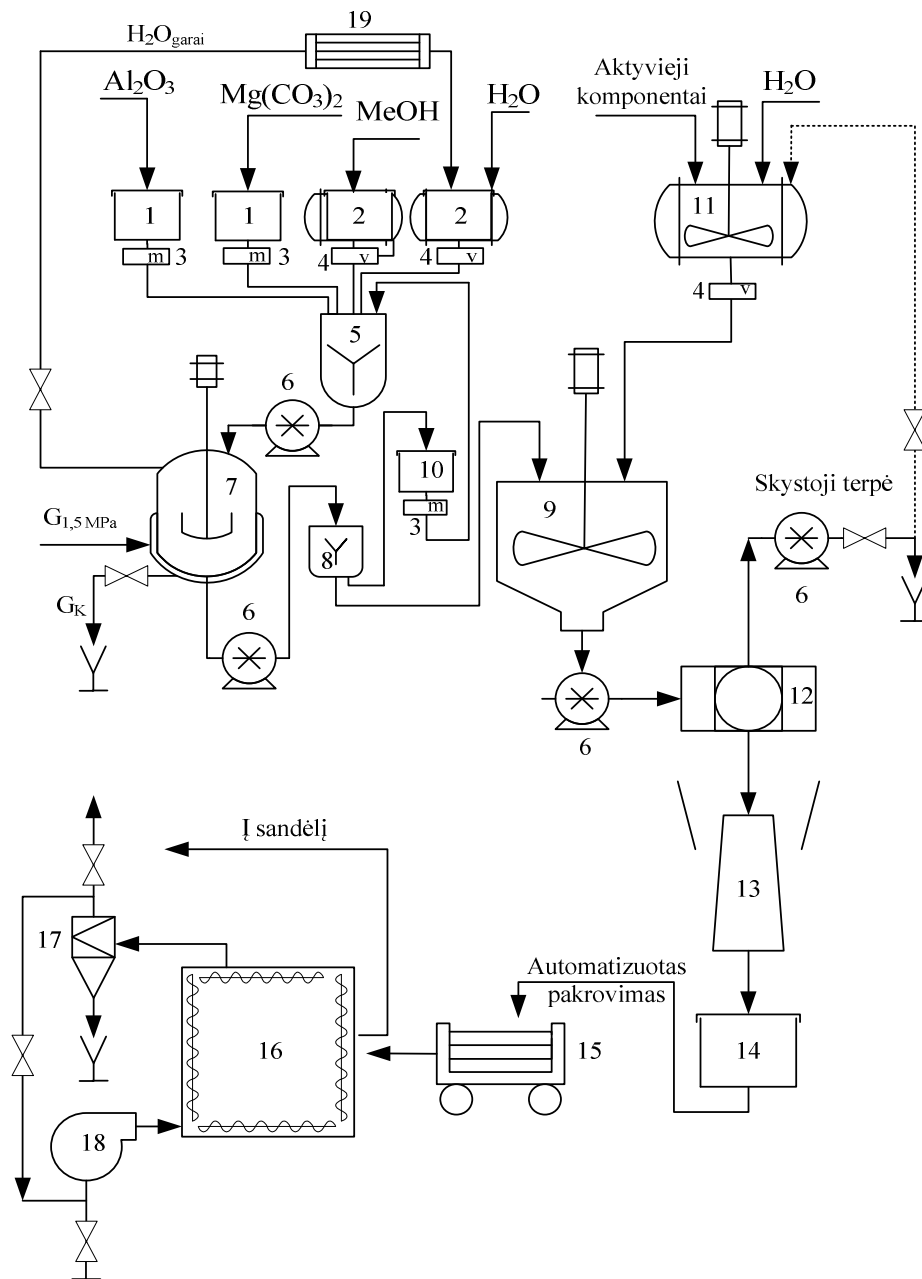
hidrotalcitui yra būdingas įvairiaporis paviršius, t. y. dominuoja 2,2; 2,8; 3,9, 6,6; 12,4 ir 18,9 nm diametro poros.

Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, kad išdegti hidrotalcitai iš $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$ ir $Co(NO_3)_2$ tirpalo mišinio atitinkamus katijonus adsorbuoja pagal cheminę sąveiką, nes po desorbcijos Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} jonų kiekiai skystoje terpėje neviršijo net ~ 0,1 %.

3.1–3.7.1 skirsniuose pateikti rezultatai leidžia rekomenduoti modifikuotų hidrotalcitų panaudojimo mišrių metalų oksidų periodinio veikimo gamyboje principinę schemą, kuri yra pateikta 3.53 paveiksle.

Modifikuotų hidrotalcitų sintezės parametrai parinkti pagal sąlygas, kuriomis gauti produktai su didžiausiu savituojų paviršiaus plotu: $\gamma-Al_2O_3$ ir $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ar su 25 % $MeOH$ (čia: Me^{x+} – Na^+ ar K^+) priedu mišiniai, kurių molinis santykis yra $Mg/Al = 2$, $V/K = 10$, o izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje suspensijos nemaišant trukmė – 1 h. Hidroterminės sintezės procesas susideda iš šių etapų: autoklavo praplovimas, žaliavų suspensijos supylimas į autoklavą, pakrovimo angos uždarymas, temperatūros pakėlimas iki izoterminio apdorojimo, izoterminis apdorojimas, garo perleidimas ar išleidimas iki aplinkos slėgio, iškrovimo angos atidarymas, iškrovimas. Visos stadijos sudaro darbo ciklą. Kadangi vienas darbo ciklas užtrunka 8 h, tai vienu autoklavu būtų atliekama vidutiniškai 250 ciklų per metus. Vienam ciklui pradinių kietųjų žaliavų reikės 100 kg ($\gamma-Al_2O_3 = 21,42$ kg, $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O = 78,58$ kg, ar su 33,50 kg $MeOH$ (čia: Me^{x+} – Na^+ ar K^+)) ir 1000 kg H_2O .

3.53 paveiksle pateiktoje modifikuotų hidrotalcitų gamybos technologinėje schemoje iš bunkerių (1) Mg ir Al komponentus turinčių pradinių junginių reikiama kiekiai pasverti svoriniais dozatoriais (3) tiekiami į periodinio veikimo propelerinį maišytuvą (5), į kurį iš rezervuaro (2) įpilamas tūrinis dozatoriumi (4) reikiamas vandens kiekis ir/ar šarminių metalų tirpalų kiekis. Sumaišytos pradinės medžiagos siurbliu (6) tiekiamos į autoklavą (7). Sintezės produktas siurbliu (6) tiekiamas į homogenizatorių su frakcionavimo įranga (8): vienos frakcijos (~ 80 μm) produkto dalelės transportuojamos į periodinio veikimo adsorberį (9), o likusi smulkiausia frakcija per tarpinį bunkerį (10) grąžinama į periodinio veikimo maišytuvą (5). Aktyvūs metalų komponentai iš maišytuvo (11) tiekiami į periodinio veikimo adsorberį (9) ir imobilizuojami į modifikuotų hidrotalcitų struktūrą per 3-5 min 25 °C temperatūroje. Po chemosorbcijos proceso būgniniame vakuumfiltre (12) pašalinamas pertekstinis vanduo, kuris siurbliu (6) yra grąžinamas atgal į gamybą. Šio proceso metu gauti modifikuoti hidrotalcito bandiniai su įsiterpusiais aktyviaisiais komponentais toliau tiekiami į tabletavimo įrenginį (13). Suformuotos tabletės ant džiovinimo/degimo vagonėlių (15) kraunamos automatizuotu įrenginiu (14) ir gabenamos į periodinio veikimo kamerinę džiovyklą (16), kurioje sudaromi du temperatūriniai režimai: pirmajame (< 100 °C) tabletės yra išdžiovinamos, o sekančiame – degamos 1 h 900 °C temperatūroje. Po to, mišrių metalų oksidų gaminiai tiekiami į produkcijos/pakavimo sandėlį.

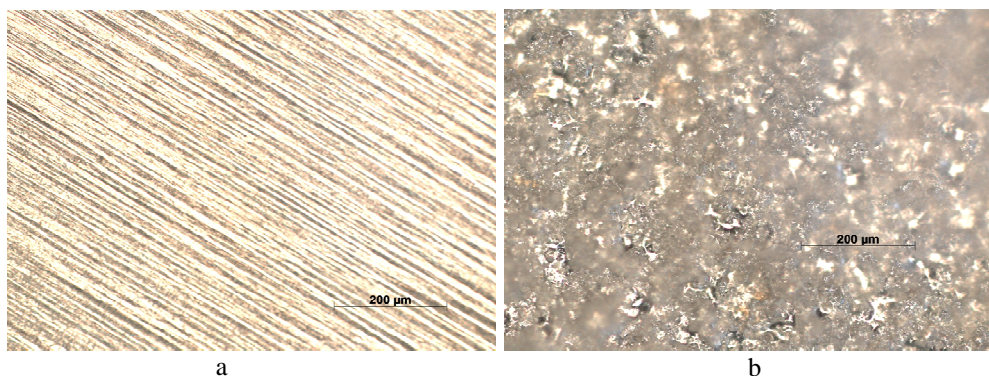


3.53 pav. Modifikuotų hidrotalcitų panaudojimo mišrių metalų oksidų periodinio veikimo gamyboje principinė schema. 1, 10 – bunkeriai; 2 – talpyklos; 3 – svoriniai dozatoriai; 4 – tūriniai dozatoriai; 5, 11 – maišytuvai; 6 – siurbliai; 7 – autoklavas; 8 – homogenizatorius su fracionavimo įranga; 9 – adsorberis; 12 – būgninis vakuumfiltras; 13 – tabletavimo įrenginys; 14 – pakrovimo įrenginys; 15 – džiovinimo/degimo vagonėliai; 16 – kamerinė krosnis; 17 – ciklonas; 18 – kaloriferis; 19 – kondensatorius

3.7.3 Hidrotalcito taikymas naujos kartos katalizatorių gamybai

Perspektyvūs adsorbentai-katalizatoriai yra įvairių atmainų mišrių metalų oksidų $Me_xAl_yO_z$ nanodariniai [33, 95, 96, 98–134]. Šių daugiakomponenčių medžiagų sandaros ypatybes bei adsorbcines ir katalizines savybes lemia sintezės būdas bei sąlygos. Šiuo metu yra įprasta daugiastadijinė mišrių metalų oksidų sintezė: žaliavų apdorojimas; pradinių junginių gavimas degimo-hidratacijos, zolių gelių, jonų mainų, struktūros atstatymo metodais; terminis apdorojimas; aktyvių komponentų užnešimas ant porėto pagrindo. Taigi, naudojamos gamybos technologijos yra sudėtingos, brangios, ilgai trunkančios, o taip pat turi ir kitų trūkumų: sintetinant pradinius junginius, susidaro daug priemaišų; turi būti išlaikyta fiksuota tirpalo terpė ($7 < \text{pH} < 13,2$); sunku valdyti produktų struktūrą ir savybes [6, 10–30].

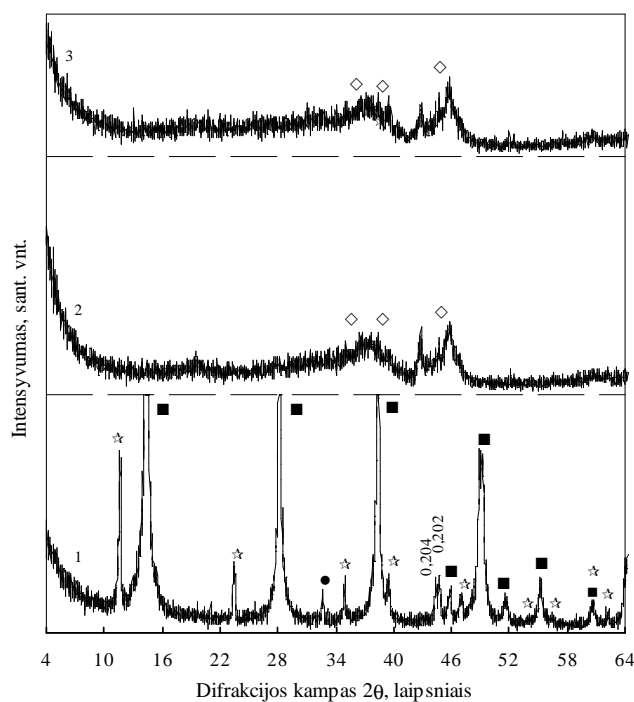
Siūloma moderni ir perspektyvi, nereikalaujanti papildomo žaliavų apdorojimo, mišrių metalų oksidų $Me_xAl_yO_z$ nanodarinių gavimo technologija, apjungianti žemose temperatūrose vykdomus hidroterminės sintezės ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$) ir kietafazio sukepimo ($< 1000\text{ }^\circ\text{C}$) procesus. Tikimasi $Me_xAl_yO_z$ gavimui reikalingus pradinius junginius – modifikuotus hidrotalcitus – susintetinti hidroterminėje sočiųjų vandens garų aplinkoje, kuri nereikalauja ypač sudėtingo žaliavų paruošimo, o reikiamų savybių pirmtakus gauti antra stadija – kietafazio sukepimo metu, valdant proceso parametrus. HT sluoksnis hidroterminės sintezės metodu buvo formuojamas ant $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ paviršių (HT- $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$), pagamintų UAB „Norta“ (3.54 pav., b). Ruošiant pradinius mišinius ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$), atsverti reikiami sausų komponentų (Mg ir Al komponentų turintys junginiai) kiekiai užpilti vandeniu, gaunant suspensijas, kuriose V/K yra lygus 10. Į paruoštas suspensijas buvo įmerktos ant aliuminio pagrindo suformuotos Al_2O_3 dangos ($2 \times 2\text{ cm}$), o hidroterminė sintezė vykdyta suspensijos nemišant 25 ml talpos induose, pagamintuose iš politetrafluoretileno, sudėtuose į autoklavą „Parr Instruments“, argono dujų aplinkoje (10 atm), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 ir 200 $^\circ\text{C}$, o izoterminio išlaikymo trukmė 16 ir 48 h.



3.54 pav. Optinės mikroskopijos nuotraukos (didinimas 200 kartų): a – aliuminio pagrindas (substratas; Al); b – ant aliuminio pagrindo suformuota Al_2O_3 danga ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Nustatyta, kad gryname mišinyje, kai hidroterminės sintezės trukmė 200 °C temperatūroje yra 48 h, ant Al/Al₂O₃ paviršių susidarė hidrotalcito sluoksnis, nes RSDA kreivėje identifikuoti pastarajam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai (3.55 pav., 1 kr.). Tačiau kartu su hidrotalcitu formuojasi bemitas ir magnio karbonatas bei pastebimi ir neidentifikuoti junginiai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų *d* yra lygūs 0,204 ir 0,202 nm (3.55 pav., 1 kr.).

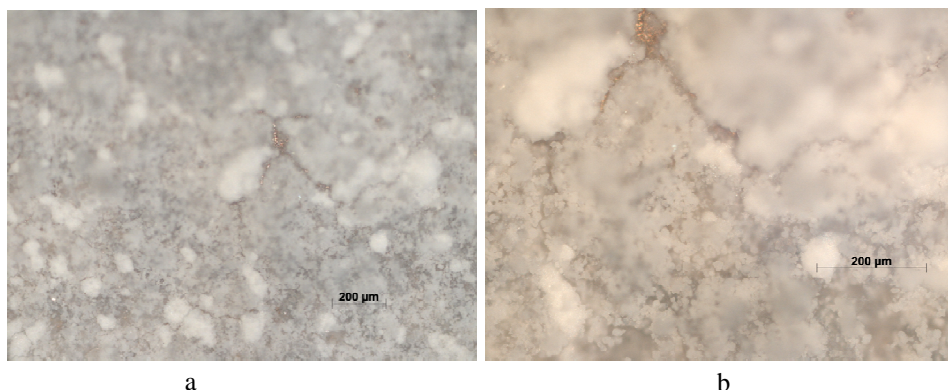
Žinoma, kad katalizatoriai turi tenkinti esminius reikalavimus, pasižymėdami ne tik išvystytu savituoju paviršiaus plotu, bet ir stabilium kataliziniu aktyvumu eksploatacijos metu bei terminiu stabilumu [33, 95, 96, 98–134]. Todėl, norint gauti reikiamų savybių katalizatorius, prieš procesą pastarieji yra išdegami 450–750 °C temperatūrų intervale [33, 95, 96, 98–134]. Nustatyta, kad po 1 h degimo 650 °C temperatūroje, HT sluoksnio susidariusio ant Al/Al₂O₃ paviršių rentgenogramoje stebimi išplaukę difrakciniai maksimumai, kurie gali būti priskiriami Mg ir Al komponentus turintiems jungiams (3.55 pav., 2 kr.).



3.55 pav. HT sluoksnio susidariusio ant Al/Al₂O₃ paviršių RSDA kreivės: 1 – po 48 h hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje; 2 – po 1 h degimo 650 °C temperatūroje; 3 – po struktūros atstatymo. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ◇ – aliuminio oksidas, ■ – bemitas

Mokslinėje literatūroje pažymima, kad SDH geba atstatyti sluoksninę struktūrą, tačiau užneštinių katalizatorių gamyboje ši savybė yra nepageidaujama. Po regeneracijos proceso (30 min išlaikymo distiliuotame vandenyje) HT susidariusio

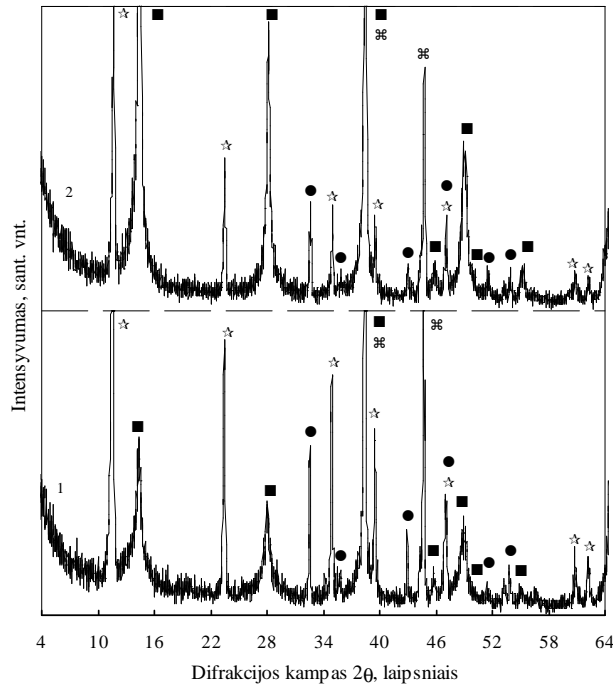
ant Al/Al₂O₃ paviršių pradinė kristalinė struktūra būdinga SDH grupės junginiams neatsistatė, nes vyravo Mg ir Al komponentus turintys junginiai (3.55 pav., 3 kr.).



3.56 pav. HT sluoksnio susidariusio ant Al/Al₂O₃ paviršių optinės mikroskopijos nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė yra 48 h, o didinimas: a – 100 kartų; b – 200 kartų

Optinės mikroskopijos rezultatai parodė, kad 200 °C temperatūroje per 48 h Al/Al₂O₃ paviršius yra suaižėjęs bei padentas netolygiu hidrotalcito kristalų sancaupų sluoksniu (3.56 pav.).

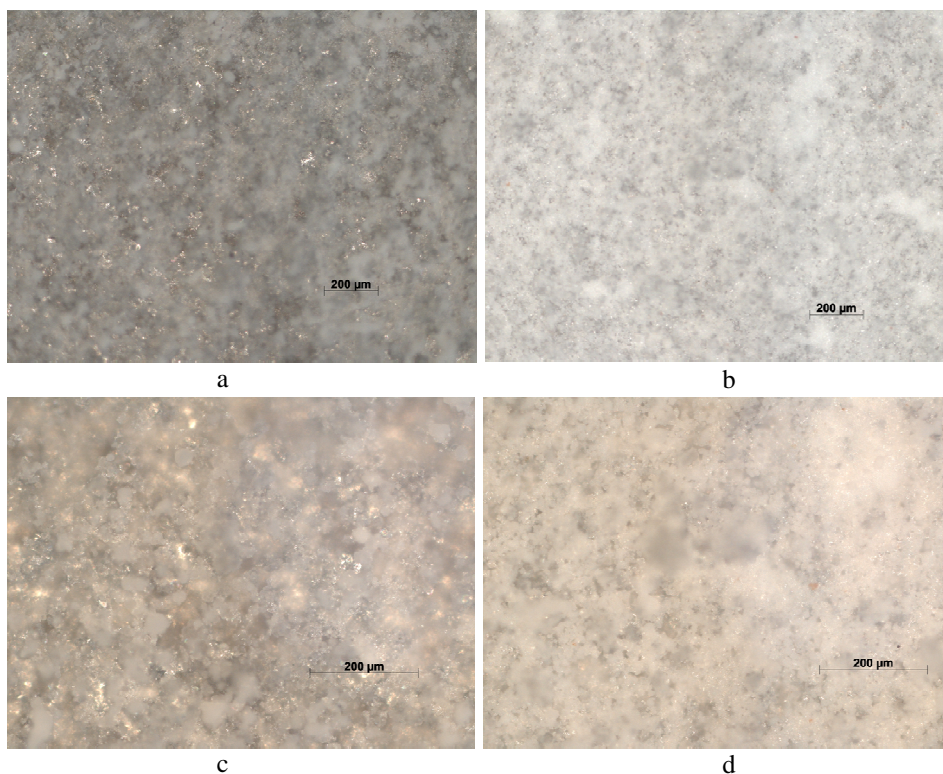
Norint įvertinti sintezės temperatūros bei trukmės įtaką HT sluoksnio formavimui ant Al/Al₂O₃ paviršių, buvo sumažinta hidroterminio apdorojimo temperatūra (iki 175 °C) bei sutrumpinta izoterminio išlaikymo trukmė. Nustatyta, kad žemesnėje temperatūroje po 16 izoterminio išlaikymo valandų susidaro tie patys sintezės produktai – hidrotalcitas, magnio karbonatas bei bemitas (3.57 pav., 1 kr.). Tačiau hidrotalcitui būdingų difracinių maksimumų intensyvumai yra ženkliai didesni, lyginant su rezultatais, gautais 200 °C temperatūroje (3.57 pav., 1 kr.). Pažymėtina, kad rentgenogramoje taip pat identifikuoti aliuminiui būdingi difracciniai maksimumai ($d = 0,234; 0,202$ nm) (3.57 pav., 1 kr.).



3.57 pav. HT sluoksnio susidariusio ant Al/Al₂O₃ paviršių RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo 175 °C temperatūroje trukmė, h: 1 kr. – 16 h; 2 kr. – 48 h. Čia: ☆ – hidrotalcitas, ● – magnio karbonatas, ■ – bemitas, ⌘ – aliuminis

Ištirta, kad, ilginant hidroterminio apdorojimo trukmę iki 48 h, hidrotalcito kristalų struktūros tvarkumas mažėja, tuo tarpu bemitui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai, priešingai, ženkliai padidėja (3.57 pav., 2 kr.). Be to, RSDA kreivėje identifikuotos mažesnio intensyvumo difrakcinės smailės būdingos tiek magnio karbonatui, tiek aliuminui (3.57 pav., 2 kr.).

Žinoma, kad heterogeninės katalizės procesas vykdomas ciklais, t. y. katalizatorius yra pakartotinai naudojamas keletą kartų [128, 139], todėl yra labai svarbu, kad susidaręs sluoksnis būtų stabilus ir gerai sukibtų su danga. Kaip matyti iš 3.58 paveiksle pateiktų nuotraukų, 175 °C temperatūroje per 16 ir 48 h ant Al/Al₂O₃ paviršių susidaręs hidrotalcito sluoksnis beveik tolygiai pasidengia, t. y. nėra pastebima paviršinių defektų (3.58 pav., a, b). Nustatyta, kad keičiant izoterminio išlaikymo trukmę ar temperatūrą, galima kontroliuoti susidariusio sluoksnio storį ir kristalų dydį. Po 48 h hidroterminės sintezės stebimi mažesnių matmenų hidrotalcito kristalai (3.58 pav., c, d).



3.58 pav. HT sluoksnio susidariusio ant Al/Al₂O₃ paviršių optinės mikroskopijos nuotraukos, kai izoterminio išlaikymo 200 °C temperatūroje trukmė yra 16 h (a, c) ir 48 h (b, d), o didinimas: a, b – 100 kartų; c, d – 200 kartų

Apibendrinus gautus rezultatus galima teigti, kad hidroterminės sintezės metodas yra tinkamas hidrotalcito sluoksnio formavimui ant Al/Al₂O₃ paviršių. Keičiant hidroterminės sintezės sąlygas, galima valdyti HT susidarymą, t. y. susidarancio sluoksnio storį bei kristalų matmenis.

IŠVADOS

1. Nustatyta, kad lemiamą įtaką hidroterminės hidrotalcito sintezės eigai turi Mg turinčio komponento atmaina ir hidroterminio apdorojimo sąlygos. Hidrotalcito kristalai sparčiau susidaro, didinant hidroterminio apdorojimo temperatūrą nuo 130 iki 200 °C bei ilginant izoterminio išlaikymo trukmę ar mažinant žaliavų molinį Mg/Al santykį nuo 3 iki 2. Palankiausios šio junginio hidroterminės sintezės sąlygos $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ir $\gamma-Al_2O_3$ mišiniuose yra: izoterminio išlaikymo temperatūra – 200 °C, trukmė – 1 h, Mg/Al molinis santykis žaliavų mišinyje yra du.

2. Ištirta, kad NaOH ir KOH priedai pradiniuose mišiniuose skatina ne tik žaliavų sąveiką, bet ir keičia hidroterminės sintezės metu susidarančių junginių seką mažindami hidrotalcito susidarymo temperatūrą ir/ar sutrumpindami jos trukmę. 150 °C temperatūroje hidrotalcitas su įsiterpusiais K^+ jonais susidaro per 8 sintezės valandas, o su įsiterpusiais Na^+ jonais – per 48 h. Pažymėtina, kad visomis tirtomis sąlygomis hidrotalcito su įsiterpusiais Na^+ ar K^+ jonais nustatytos savitojo paviršiaus ploto parametrų vertės yra mažesnės nei mišiniuose be priedų.

3. Nustatyta, kad keičiant modifikuotų hidrotalcitų cheminę sudėtį galima kontroliuoti mišrių metalų oksidų ir jų nanodarinių kietafazio sukepimo sąlygas bei produktų paviršiaus mikrostruktūros parametrus. Hidroterminės sintezės metu į hidrotalcitą įsiterpę Na^+ ar K^+ jonai sumažina 900 °C temperatūroje per 1 h susidariusių mišrių metalų oksidų savitąjį paviršiaus plotą bei suminį porų tūrį, atitinkamai nuo 74,8 iki 19,5 ar 40,5 m^2/g bei nuo 228 iki 29 ar 63 mm^3/g . Be to, didinant kietafazio sukepimo temperatūrą nuo 900 iki 1000 °C ir/ar ilginant trukmę iki 24 h, degimo produktuose susidariusių mišrių metalų oksidų kristalų struktūros tvarkumas padidėja 2 kartus.

4. Ištirta, kad chemisorbcijos metodas yra tinkamas aktyviųjų komponentų – pereinamųjų metalų jonų imobilizavimui iš jų druskų tirpalų į sintetinius hidrotalcitus. Nustatyta ir kinetiniais skaičiavimais patvirtinta, kad pastariesiems būdingos pakaitų reakcijos yra negrįžtamos, t. y. beveik visi Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ir Fe^{3+} jonai buvo adsorbuoti pagal cheminę sąveiką. Įrodyta, kad vienalaikės adsorbcijos parametrai mažų koncentracijų srityje ($\sim 0,25 g/dm^3$) nepriklauso nuo adsorbcijos prigimties, nes minėtų hidrotalcitų adsorbcijos geba pasiekama per 3 – 5 minutes visiems tirtiems jonams.

5. Nustatyta, kad hidroterminės sintezės metodas yra tinkamas hidrotalcito sluoksnio formavimui ant Al/ Al_2O_3 paviršių. Keičiant hidroterminės sintezės sąlygas, galima valdyti susidarančio hidrotalcito sluoksnio storį bei kristalų matmenis. Palankiausia yra 175 °C temperatūra, nes joje po 16 h ant dangos susidaręs sluoksnis išliko patvarus plačiame degimo temperatūrų intervale (450 – 750 °C).

6. Pasiūlyta modifikuotų hidrotalcitų panaudojimo mišrių metalų oksidų gamyboje principinė schema, apjungianti žemose temperatūrose vykdomus hidroterminės sintezės (< 200 °C) ir kietafazio sukepimo (800 – 1000 °C) procesus. Nustatyti palankiausi technologinio proceso parametrai ir parinkti tinkami įrangos tipai.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Winter, F.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Single-stage liquid-phase synthesis of methyl isobutyl ketone under mild conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol. 219, no. 2, p. 273–281.
2. Evans, D. G.; Duan, X. Layered double hydroxides. *Structure and Bonding*, 2006, vol. 119, p. 89–119.
3. Kawabata, T.; Shinozuka, Y.; Ohishi, Y.; Shishido, T.; Takaki, K.; Takehira, K. Nickel containing Mg-Al hydrotalcite-type anionic clay catalyst for the oxidation of alcohols with molecular oxygen. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, vol. 236, no. 1–2, p. 206–215.
4. Li, C.; Wang, G.; Evans, D. G.; Duan, X. Incorporation of rare-earth ions in Mg-Al layered double hydroxides: intercalation with an [Eu(EDTA)] chelate. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, vol. 177, no. 12, p. 4569–4575.
5. Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Nguyen T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, vol. 253, no. 1–2, p. 250–267.
6. Salomão, R.; Milena, L. M.; Wakamatsu, M. H.; Pandolfelli, V. C. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. *Ceramics International*, 2011, vol. 37, no. 8, p. 3063–3070.
7. Zaneva, S.; Stanimirova, T. Crystal chemistry, classification position and nomenclature of layered double hydroxydes. *Annual Scientific Conference of the Bulgarian Geological Society "Geology 2004"*, December 16–17, 2004, House of Science and Technology, Sofia, Bulgaria. Sofia: Sofia University, 2004, p. 110–112.
8. Khan, A. I.; O'Hare, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, no. 11, p. 3191–3198.
9. Mills, S. J.; Christy, A. G.; Génin, J.-M. R.; Kameda, T.; Colombo, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. *Mineralogical Magazine*, 2012, vol. 76, no. 5, p. 1289–1336.
10. Wang, Q.; Tay, H. H.; Guo, Z.; Chen, L.; Liu, Y.; Chang, J.; Zhong, Z.; Luo, J.; Borgna, A. Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Applied Clay Science*, 2012, vol. 55, p. 18–26.
11. Faour, A.; Prévot, V.; Taviot-Gueho, C. Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, vol. 71, no. 4, p. 487–490.

12. Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Epping, K.; Velty, A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 225, no. 2, p. 316–326.
13. Shen, Y.; Liu, D.; Fan, L.; Li, S.; Gao, L. Simultaneous incorporation of palladium and zirconium ions in Mg–Al layered double hydroxides by co-precipitation. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 54, no. 2, p. 179–183.
14. Shibi, Z.; Xu, X.; Wang, S.; Gong, Q.; Liu, R.; Yu, Y. Sand flower layered double hydroxides synthesized by co-precipitation for CO₂ capture: Morphology evolution mechanism, agitation effect and stability. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 140, no.1, p. 159–167.
15. Khaldi, M.; Badreddine, M.; Legrouri, A.; Chaouch, M.; Barroug, A.; De Roy, A.; Besse, J. P. Preparation of a well-ordered layered nanocomposite from zinc–aluminum–chloride layered double hydroxide and hydrogenophosphate by ion exchange. *Materials Research Bulletin*, 1998, vol. 33, no. 12, p. 1835–1843.
16. Prasad, B. E.; Kamath, P. V.; Vijayamohanan, K. Anion exchange reaction potentials as approximate estimates of the relative thermodynamic stabilities of Mg/Al layered double hydroxides containing different anions. *Langmuir*, 2011, vol. 27, no. 22, p. 13539–13543.
17. Hibino, T.; Tsunashima, A. Characterization of repeatedly reconstructed Mg–Al hydrotalcite-like compounds: gradual segregation of aluminum from the structure. *Chemistry of Materials*, 1998, vol. 10, no. 12, 4055–4061.
18. Nakayama, H.; Wada, N.; Tshako, M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg–Al layered double hydroxide by reconstruction method. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, vol. 269, no. 2, p. 469–478.
19. Álvarez, M. G.; Chimentão, R. J.; Barrabés, N.; Föttinger, K.; Gispert-Guirado, F.; Kleyenov, E.; Tichit, D.; Medina F. Structure evolution of layered double hydroxides activated by ultrasound induced reconstruction. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 83–84, p. 1–11.
20. Valente, J. S.; Lima, E.; Toledo-Antonio, J. A.; Cortes-Jacome, M. A.; Lartundo-Rojas, L.; Montiel, R.; Prince, J. Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol–gel MgAl layered double hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, no. 5, p. 2089–2099.
21. Tichit, D.; Lorret, O.; Coq, B.; Prinetto, F.; Ghiotti, G. Synthesis and characterization of Zn/Al and Pt/Zn/Al layered double hydroxides obtained by the sol–gel method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 80, no. 1–3, p. 213–220
22. Miyata, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays and Clay Minerals*, 1980, vol. 28, no. 1, p. 50–56 .
23. Kovanda, F.; Koloušek, D.; Cílová, Z.; Hulínský, V. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science*, 2005, vol. 28, no. 1–4, p. 101–109.

24. Tao, Q.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Yuan, P.; He, H. Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, no. 3, p. 708–715.
25. Hickey, L.; Klopogge, J. T.; Frost, R. L. The effects of various hydrothermal treatments on magnesium-aluminium hydrotalcites. *Journal of Materials Science*, 2000, vol. 35, no. 17, p. 4347–4355.
26. Rao, M. M.; Reddy, B. R.; Jayalakshmi, M.; Jaya, V. S.; Sridhar, B. Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*, 2005, vol. 40, no. 2, p. 347–359.
27. Oh, J.; Hwang, S.; Choy, J. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 151, no. 1–4, p. 285 – 291.
28. Sharma, S. K.; Kushwaha, P. K.; Srivastava, V. K.; Bhatt, S. D.; Jasra, R.V. Effect of hydrothermal conditions of structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, no. 14, p. 4856–4865.
29. Liao, L.; Zhao, N.; Xia, Z. Hydrothermal synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃. *Materials Research Bulletin*, 2012, vol. 47, no. 11, p. 3897–3901.
30. Xu, Z. P.; Lu, G. Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism. *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17, no. 5, p. 1055–1062.
31. Roy, D. M.; Roy, R.; Osborn, E. F. The system MgO-Al₂O₃-H₂O and influence of carbonate and nitrate ions on phase equilibria. *American Journal of Science*, 1953, vol. 251, no. 5, p. 337–360.
32. Mascolo, G.; Marino, O. A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides. 1980, *Mineralogical Magazine*, vol. 43, no. 329, p. 619–621.
33. Debecker, D. P.; Gaigneaux, E. M.; Busca, G. Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. *Chemistry – A European Journal*, 2009, vol. 15, no. 16, p. 3920–3935.
34. Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 107, no. 1–2, p. 3–15.
35. Mokhtar, M.; Inayat, A.; Ofili, J.; Schwieger, W. Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study. *Applied Clay Science*, 2010, vol. 50, no. 2, p. 176–181.
36. Rives, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, vol. 75, no. 1–3, p. 19–25.
37. Jitianu, M.; Bălăsoiu, M.; Marchidan, R.; Zaharescu, M.; Crisan, D.; Craiu, M. Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic

- forms. *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, vol. 2, no. 2–3, p. 287–300.
38. Grand, L.-M.; Palmer, S. J.; Frost, R. L. Synthesis and thermal stability of hydrotalcites based upon gallium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 101, no. 1, p. 195–198.
 39. Roelofs, J. C. A. A.; van Bokhoven, J. A.; van Dillen, A. J.; Geus, J. W.; de Jong, K. P. The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. *Chemistry – A European Journal*, 2002, vol. 8, no. 24, p. 3920–3935.
 40. Wong, F.; Buchheit, R. G. Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 51, no. 2, p. 91–102.
 41. Chatelet, L.; Bottero, J. Y.; Yvon, J.; Bouchelaghem, A. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, vol. 111, no. 3, p. 167–175.
 42. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 1991, vol. 11, no. 2, p. 173–301.
 43. Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S. Thermal decomposition of hydrotalcite-like compounds studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM) Comparison with TGA and DTA. *Thermochimica Acta*, 2006, vol. 444, no. 1, p. 75–82.
 44. Grand, L.-M.; Palmer, S. J.; Frost, R. L. Synthesis and thermal stability of hydrotalcites containing manganese. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, vol. 100, no. 3, p. 981–985.
 45. Jabłońska, M.; Chmielarz, L.; Węgrzyn, A.; Guzik, K.; Piwowarska, Z.; Witkowski, S.; Walton, R. I.; Dunne, P. W.; Kovanda, F. Thermal transformations of Cu–Mg (Zn)–Al(Fe) hydrotalcite-like materials into metal oxide systems and their catalytic activity in selective oxidation of ammonia to dinitrogen. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 114, no. 2, p. 731–747.
 46. Chmielarz, L.; Kuśtrowski, P.; Rafalska-Łasocha, A.; Dziembaj R. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*, 2003, vol. 395, no. 1–2, p. 225–236.
 47. Kanazaki, E. Effect of atomic ratio Mg/Al in layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction. *Materials Research Bulletin*, 1998, vol. 33, no. 5, p. 773–778.
 48. Del Arco, M.; Gutiérrez, S.; Martín, C.; Rives, V.; Rocha, J. Effect of the Mg:Al ratio on borate (or silicate)/nitrate exchange in hydrotalcite. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, vol. 151, no. 2, p. 272–280.

49. Velu, S.; Ramkumar, V.; Narayanan, A.; Swamy, C. S. Effect of interlayer anions on the physicochemical properties of zinc–aluminium hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Science*, 1997, vol. 32, no. 4, p. 957–964.
50. Chitrakar, R.; Sonoda, A.; Makita, Y.; Hirotsu, T. Synthesis and bromate reduction of sulfate intercalated Fe(II)–Al(III) layered double hydroxides. *Separation and Purification Technology*, 2011, vol. 80, no. 3, p. 652–657.
51. Zhang, H.; Wen, X.; Wang, Y. Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc–iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, vol. 180, no. 5, p. 1636–1647.
52. Labajos, F. M.; Rives, V. Thermal Evolution of Chromium(III) Ions in Hydrotalcite-like Compounds. *Inorganic Chemistry*, 1996, vol. 35, no. 18, p. 5313–5318.
53. Kanazaki, E. Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 106, no. 3–4, p. 279–284.
54. Kanazaki, E. A thermally induced metastable solid phase of Mg/Al-layered double hydroxides by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, vol. 17, no. 5, p. 371–374.
55. Kanazaki, E. Direct observation of a metastable solid phase of Mg/Al/CO₃-layered double hydroxide by means of high temperature *in Situ* powder XRD and DTA/TG. *Inorganic Chemistry*, 1998, vol. 37, no. 10, p. 2588–2590.
56. Puttaswamy, N. S.; Kamath, P. V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: a thermogravimetric study. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, p. 1941–1945.
57. Bera, P.; Rajamathi, M.; Hegde, M.; Kamath, V. Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bulletin of Materials Science*, 2000, vol. 23, no. 2, p. 141–145.
58. Hibino, T.; Yamashita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. *Clays and Clay Minerals*, 1995, vol. 43, no. 4, p. 427–432.
59. Ross, G. J.; Kodama, H. Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite. *The American Mineralogist*, 1967, vol. 52, no. 7–8, p. 1036–1047.
60. Labajos, F. M.; Rives, V.; Ulbarri, M. A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials. *Journal of Materials Science*, 1992, vol. 27, no. 6, p. 1546–1552.
61. Béres, A.; Pálinkó, I.; Fudala, Á.; Kiricsi, I.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; Nagy, J. B. Behavior of hydrotalcite and its Fe(CN)₆⁴⁻ pillared derivate on heat

- treatment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, vol. 56, no. 1, p. 311–316.
62. Vágvölgyi, V.; Palmer, S. J.; Kristóf, J.; Frost, R. L.; Horváth, E. Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled thermal analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 318, no. 2, p. 302–308.
 63. Yang, W.; Kima, Y.; Liub, P. K. T.; Sahimi, M.; Tsotsisa, T. T. A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide. *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57, no. 15, p. 2945–2953.
 64. Frost, R. L.; Martens, W. N.; Erickson, K. L. Thermal decomposition of the hydrotalcite thermogravimetric analysis and hot stage Raman spectroscopic study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, vol. 82, no. 3, p. 603–608.
 65. Theiss, F. L.; Palmer, S. J.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. Sulfate intercalated layered double hydroxides prepared by the reformation effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 107, no. 3, p. 1123–1128.
 66. Theiss, F. L.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. Thermogravimetric analysis of selected layered double hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 112, no. 2, p. 649–657.
 67. Palmer, S. J.; Frost, R. L.; Nguyen T. Thermal decomposition of hydrotalcite with molybdate and vanadate anions in the interlayer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, Vol. 92, no. 3, p. 879–886.
 68. Kameda, T.; Kodama, A.; Fubasami, Y.; Kumagai, S.; Yoshioka, T. Removal of SO₂ with a Mg–Al oxide slurry via reconstruction of a Mg–Al layered double hydroxide. *Chemosphere*, 2012, vol. 88, no. 2, p. 250–254.
 69. Sharma, S. K.; Parikh, P. A.; Jasra, R. V. Reconstructed Mg/Al hydrotalcite as a solid base catalyst for synthesis of jasminaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 386, no. 1–2, p. 34–42.
 70. Wang, H. T.; Chen, J.; Cai, Y. F.; Ji, J. F.; Lin, L. W.; Teng, H. H. Defluoridation of drinking water by Mg/Al hydrotalcite-like compounds and their calcined products. *Applied Clay Science*, 2007, vol. 35, no. 1–2, p. 59–66.
 71. Kameda, T.; Yoshioka, T.; Hoshi, T.; Uchida, M.; Okuwaki, A. The removal of chloride from solutions with various cations using magnesium–aluminum oxide. *Separation and Purification Technology*, 2005, vol. 42, no. 1, p. 25–29.
 72. Park, M.; Choi, Ch. L.; Seo, Y. J.; Yeo, S. K.; Choi, J.; Komarneni, S.; Lee, J. H. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 2007, vol. 37, no. 1–2, p. 143–148.
 73. Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H. Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, vol. 47, no. 2–3, p. 275–284.

74. Lv, L.; He, J.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 2006, vol. 40, no. 4, p. 735–743.
75. Lv, L.; Wang, Y.; Wei, M.; Cheng, J. Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 152, no. 3, p. 1130–1137.
76. Theiss, F. L.; Couperthwaite, S. J.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L. A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 417, p. 356–368.
77. Goha, K.-H.; Lima, T.-T.; Dong, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 2008, vol. 42, no. 6–7, p. 1343–1368.
78. Williams, G.; Norquist, A. J.; O'Hare, D. Time-Resolved, In Situ X-ray Diffraction Studies of Staging during Phosphonic Acid Intercalation into [LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O. *Chemistry of Materials*, 2004, vol. 16, no. 6, p. 975–981.
79. Radha, A. V.; Kamath, P. V.; Shivakumara, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sciences*, 2005, vol. 7, no. 10, p. 1180–1187.
80. Mikami, N.; Sasaki, M.; Horibe, S.; Yasunaga, T. Kinetic study of ion exchange of phosphate ions for chloride in a hydrotalcite-like compound, Ni_{0.75}Al_{0.25}(OH)₂Cl_{0.25}·mH₂O, using the pressure-jump technique. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol. 88, no. 9, p. 1716–1719.
81. Sasaki, M.; Mikami, N.; Ikeda, T.; Hachiya, K.; Yasunaga, T. Kinetic studies on intercalation-deintercalation of hydroxide and chloride in a hydrotalcite-like compound; Ni_{0.75}Al_{0.25}(OH)₂Cl_{0.25}, using the pressure-jump technique. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, vol. 86, no. 22, p. 4413–4417.
82. Álvarez-Ayuso, E.; Nugteren, H. W. Purification of chromium(VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO₃-hydrotalcite. *Water Research*, 2005, vol. 39, no. 12, p. 2535–2542.
83. Carja, G.; Nakamura, R.; Niiyama, H. Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As (V) removal from aqueous solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 83, no. 1–3, p. 94–100.
84. Lazaridis, N. K.; Matis, K. A.; Web, M. Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part I: the case of chromates. *Chemosphere*, 2001, vol. 42, no. 4, p. 373–378.
85. Watson, K.; Farré, M. J.; Knight, N. Strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimisation: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 2012, vol. 110, p. 276–298.

86. Qiu, X.; Sasaki, K.; Hirajima, T.; Ideta, K.; Miyawaki, J. One-step synthesis of layered double hydroxide-intercalated gluconate for removal of borate. *Separation and Purification Technology*, 2014, vol. 123, p. 114–123.
87. Lin, Y.; Fang, Q.; Chen, B. Perchlorate uptake and molecular mechanisms by magnesium aluminum carbonate layered double hydroxides and the calcined layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 237, p. 38–46.
88. Ay, A. N.; Zümreoglu-Karan, B.; Temel, A.; Mafra, L. Layered double hydroxides with interlayer borate anions: A critical evaluation of synthesis methodology and pH-independent orientations in nano-galleries. *Applied Clay Science*, 2011, vol. 51, no. 3, p. 308–316.
89. Stanimirova, T.; Kirov, G. Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides. *Applied Clay Science*, 2003, vol. 22, no. 6, p. 295–301.
90. Stanimirova, T. S.; Kirov, G. Mechanism of hydrotalcite regeneration. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, vol. 20, no. 5, p. 453–455.
91. Lazaridis, N. K.; Pandi, T. A.; Matis, K. A. Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg–Al–CO₃ hydrotalcite: sorption–desorption kinetic and equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no. 9, p. 2209–2215.
92. Peng, S.; Yang, Y.; Chen, T.; Jiang, S.; Xu, H. Adsorption of arsenate anion by Mg–Al anionic clay. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2005, vol. 33, no. 8, 1023–1027.
93. Bhaumik, A.; Samanta, S.; Mal, N. K. Efficient removal of arsenic from polluted ground water by using a layered double hydroxide exchanger. *Indian Journal of Chemistry Section A*, 2005, vol. 44, no. 7, p. 1406–1409.
94. Kuzawa, K.; Jung, Y. J.; Kiso, Y.; Yamada, T.; Nagai, M.; Lee, T.G. Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. *Chemosphere*, 2006, vol. 62, no. 1, p. 45–52.
95. Roelofs, J. C. A. A., Lensveld, D. J., van Dillen, A. J., de Jong, K. P. On the structure of activated hydrotalcites as solid base catalysts for liquid-phase aldol condensation. *Journal of Catalysis*, 2001, vol. 203, no. 1, p. 184–191.
96. Chimentão, R. J.; Abelló, S.; Medina, F.; Llorca, J.; Sueiras, J. E.; Cesteros, Y.; Salagre, P. Defect-induced strategies for the creation of highly active hydrotalcites in base-catalyzed reactions. *Journal of Catalysis*, 2007, vol. 252, p. 249–257.
97. Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin Jr., J. G. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol. 245, no. 2, p. 132–140.
98. Kuśtrowski, P.; Sułkowska, D.; Chmielarz, L.; Rafalska-Łasocho, A.; Dudek, B.; Dziembaj R. Influence of thermal treatment conditions on the activity of

- hydrotalcite-derived Mg–Al oxides in the aldol condensation of acetone. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 78, no. 1, p. 11–22.
99. Machej, T.; Serwicka, E. M.; Zimowska, M.; Dula, R.; Michalik-Zym, A.; Napruszewska, B.; Rojek, W.; Socha, R. Cu/Mn-based mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors as catalysts for methane combustion. *Applied Catalysis A: General*, 2013, In press.
 100. Gennequin, C.; Barakat, T.; Tidahy, H. L.; Cousin, R.; Lamonier, J.-F.; Aboukais, A.; Siffert, S. Use and observation of the hydrotalcite “memory effect” for VOC oxidation. *Catalysis Today*, 2010, vol. 157, no. 1–4, p. 191–197.
 101. Kowalik, P.; Konkol, M.; Kondracka, M.; Prochniak, W.; Bicki, R.; Wiercioch, P. Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor—In situ XRD studies. *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 464–465, p. 339–347.
 102. Gao, P.; Li, F.; Xiao, F.; Zhao, N.; Wei, W.; Zhong, L.; Suna, Y. Effect of hydrotalcite-containing precursors on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts for CO₂ hydrogenation: Introduction of Cu²⁺ at different formation stages of precursors. *Catalysis Today*, 2012, vol. 194, no. 1, p. 9–15.
 103. Obadiah, A.; Kannan, R.; Ramasubbu, A.; Kumar, S. V. Mg-Al hydrotalcite as solid based catalyst for biodiesel production from pongamia oil. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2012, vol. 71, no. 2, p. 131–137.
 104. Johnsen, R. E.; Norby, P. A Structural Study of Stacking Disorder in the Decomposition Oxide of MgAl Layered Double Hydroxide: A DIFFaX+ Analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 44, p. 19061–19066.
 105. Wang, L.; Li, D.; Watanabe, H.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 150–151, p. 82–92.
 106. González, A. R.; Asencios, Y. J. O.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M. Dry reforming of methane on Ni–Mg–Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol–gel method from hydrotalcite-like precursors. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 280, p. 876–887.
 107. Wang, Y.-B.; Jehng, J.-M. Hydrotalcite-like compounds containing transition metals as solid base catalysts for transesterification. *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 175, p. 548–554.
 108. Zhang, X.; Wang, N.; Xu, Y.; Yin, Y.; Shang, S. A novel Ni–Mg–Al-LDHs/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by in-situ synthesis method for CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Communications*, 2014, vol. 45, p. 11–15.
 109. Shen, J.; Tu, M.; Hu, C. Structural and Surface Acid/Base properties of hydrotalcite-derived MgAlO Oxides calcined at varying temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, vol. 137, no. 2, p. 295–301.

110. Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Durand, R.; Tichit, D. Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 47, p. 11117–11126.
111. Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *Journal of Catalysis*, 1998, vol. 178, no. 2, p. 499–510.
112. Casenave, A.; Martinez, H.; Guimon, C.; Auroux, A.; Hulea, V.; Cordoneanu, A.; Dumitriu, E. Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using LDH as precursor. *Thermochimica Acta*, 2001, vol. 379, no. 1–2, p. 85–93.
113. Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 2001, vol. 43, no. 4, p. 443–488.
114. Casenave, A.; Martinez, H.; Guimon, C.; Auroux, A.; Hulea, V.; Cordoneanu, A.; Dumitriu, E. Acid-Base properties of MgCuAl mixed oxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, vol. 72, no. 1, p. 191–198.
115. Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions. *Journal of Catalysis*, 2003, vol. 215, no. 2, p. 220–233.
116. Abelló, S.; Medina, F.; Tichit, D.; Pérez-Ramírez, J.; Rodríguez, X.; Sueirasa, J. E.; Salagrea, P.; Cesteros, Y. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. *Applied Catalysis A: General*, 2005, vol. 281, no. 1–2, p. 191–198.
117. Jiráťová, K.; Mikulová, J.; Klempa, J.; Grygar, T.; Bastl, Z.; Kovanda, F. Modification of Co-Mn-Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 361, no. 1–2, p. 106–116.
118. Cross, H. E.; Brown, D. R. Entrained sodium in mixed metal oxide catalysts derived from layered double hydroxides. *Catalysis Communications*, 2010, vol. 12, no. 3, p. 243–245.
119. Wu, Y.; Wang, H.; Zhong, T.; Zhao, W.-W.; Zhai Y.-C. Preparation of hydrotalcite-supported potassium carbonate catalyst by microwave for removing acids from crude oil by esterification. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, vol. 39, no. 11, p. 831–837.
120. Fraile, J. M.; García, N.; Mayoral, J. A.; Pires, E.; Roldán, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, 2009, no. 1–2, vol. 364, p. 87–94.
121. Huang, L.; Liu, Q.; Chen, R.; Chu, D.; Hsu, A. T. Layered double hydroxide derived Co_{0.3}Mg_{2.7}Al_{1-x}Fe_xO_{4.5±δ} catalysts for hydrogen production via autothermal reforming of bio-ethanol. *Catalysis Communications*, 2010, vol. 12, no. 1, p. 40–45.

122. Busca, G.; Constantino, U.; Montanari, T.; Ramis, G.; Resini, C.; Sisani, M. Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 11, p. 5356–5366.
123. Lucrédio, A. F.; Bellido, J. D. A.; Assaf, E. M. Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions. *Applied Catalysis A: General*, 2010, vol. 388, no. 1–2, p. 77–85.
124. Gennequin, C.; Cousin, R.; Lamonier, J. F.; Siffert, S.; Aboukais, A. Toluene total oxidation over Co supported catalysts synthesized using “memory effect” of Mg-Al hydrotalcite. *Catalysis Communications*, 2008, vol. 9, no. 7, p. 1639–1643.
125. Kovanda, J. F.; Rojka, T.; Dobešová, J.; Machovič, V.; Bezdička, P.; Obalová, L.; Jiráťová, K.; Grygar, T. Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, no. 3, p. 812–823.
126. Tanasoi, S.; Tanchoux, N.; Urdă, A.; Tichit, D.; Săndulescu, I.; Fajula, F.; Marcu, I. C. New Cu-based mixed oxides obtained from LDH precursors, catalysts for methane total oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 363, no. 1–2, p. 135–142.
127. Li, D.; Wang, L.; Koike, M.; Nakagawa, Y.; Tomishig, K. Steam reforming of tar from pyrolysis of biomass over Ni/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, vol. 102, no. 3–4, p. 528–538.
128. Di Serio, M.; Mallardo, S.; Carotenuto, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Mg/Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. *Catalysis Today*, 2012, In press.
129. Rahul, L.; Satyarthi, J. K.; Srinivas, D. Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production. *Indian Journal of Chemistry*, 2011, vol. 50A, no. 8, p. 1017–1025.
130. Turco, M.; Bagnasco, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Ramis, G.; Busca, G. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol II. Catalytic activity and reaction mechanism on Cu/ZnO/Al₂O₃ hydrotalcite-derived catalysts. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 228, no. 1, p. 56–65.
131. Resini, C.; Montanari, T.; Barattini, L.; Ramis, G.; Busca, G.; Presto, S.; Riani, P.; Marazza, R.; Sisani, M.; Marmottini, F.; Costantino, U. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 355, no. 1–2, p. 83–93.
132. Basile, F.; Benito, P.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production. *Applied Clay Science*, 2010, vol. 48, no. 1–2, p. 250–259.

133. Melo, F.; Morlanés, N. Synthesis, characterization and catalytic behaviour of NiMgAl mixed oxides as catalysts for hydrogen production by naphtha steam reforming. *Catalysis Today*, 2008, vol. 133–135, p. 383–393.
134. Romero, A.; Jobbágy, M.; Laborde, M.; Baronetti, G.; Amadeo, N. Ni(II)–Mg(II)–Al(III) catalysts for hydrogen production from ethanol steam reforming: Influence of the activation treatments. *Catalysis Today*, 2010, vol. 149, p. 407–412.
135. Roelofs, J. C. A. A.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts. *Catalysis Today*, 2000, vol. 60, no. 3–4, p. 297–303.
136. Prinetto, F.; Tichit, D.; Teissier, R.; Coq, B. Mg- and Ni-containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone. *Catalysis Today*, 2000, vol. 55, p. 103–116.
137. Tichit, D.; Benanni, M. N.; Figueras, F.; Tessier, R.; Kervennal, J. Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type. *Applied Clay Science*, 1998, vol. 13, no. 5–6, p. 401–415.
138. Hidalgo, J. M.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Ruiz, J. R. Delaminated layered double hydroxides as catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 470, p. 311–317.
139. Khan, F. A.; Dash, J.; Satapathy, R.; Upadhyay, S. K. Hydrotalcite catalysis in ionic liquid medium: a recyclable reaction system for heterogeneous Knoevenagel and nitroaldol condensation. *Tetrahedron Letters*, 2004, vol. 45, no. 15, p. 3055–3058.
140. Guida, A.; Hassane, L. M.; Tichit, D.; Figueras, F.; Geneste, P. Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone. *Applied Catalysis A: General*, 1997, vol. 164, no. 1–2, p. 251–264.
141. Das, N.; Tichit, D.; Durand, R.; Graffin, P.; Coq, B. Influence of the metal function in the “one-pot” synthesis of 4-methyl-2-pentanone (methyl isobutyl ketone) from acetone over palladium supported on Mg(Al)O mixed oxides catalysts. *Catalysis Letters*, 2001, vol. 71, no. 3–4, 181–185.
142. Kunde, L. B.; Gade, S. M.; Kalyani, V. S.; Gupte, S. P. Catalytic synthesis of chalcone and flavanone using Zn–Al hydrotalcite adhere ionic liquid. *Catalysis Communications*, 2009, vol. 10, no. 14, p. 1881–1888.
143. Klemkaitė-Ramanauskė, K.; Žilinskas, A.; Taraškevičius, R.; Khinsky, A.; Kareiva, A. Preparation of Mg/Al layered double hydroxide (LDH) with structurally embedded molybdate ions and application as a catalyst for the synthesis of 2-adamantylidene(phenyl)amine Schiff base. *Polyhedron*, 2014, vol. 68, p. 340–345.
144. PDF-2 International Centre for Diffraction Data 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073–3273 USA.

145. Cheary, R.W.; Coelho, A.A. *Programs XFIT and FOURYA*. Deposited in CCP14 Powder Diffraction Library, Engineering and Physical Sciences Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, England, 1996 [interaktyvus] [žiūrėta 2014-02-04]. Prieiga per internetą: <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/xfit-95/xfit.htm>;
146. Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748*, 2004. 224 p.
147. Toby, B. H. EXPGUI, a Graphical User Interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*. 2001, vol. 34, no. 2, p. 210–213.
148. Le Bail, A.; Duroy, H.; Fourquet, J. L. Ab-Initio Structure Determination of LiSbWO_6 by X-Ray Powder Diffraction. *Materials Research Bulletin*, 1988, vol. 23, no. 3, p. 447–452.
149. Rietveld, H. M. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica*, 1967, vol. 22, no. 1, p. 151–152.
150. Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 1969, vol. 2, p. 65–71.
151. Finger, L.; Kroeker, M.; Toby, B. DRAWxtl V5.3. A program to make ball-and-stick, or polyhedral crystal structure [interaktyvus]. March 6, 2011; 21 p. [žiūrėta 2014-02-04]. Prieiga per internetą: <http://www.lwfinger.com/drawxtl/dxtlman.html>.
152. Novák, C.; Pokol, G.; Izvekov, V.; Gál, T. Studies on the reactions of aluminium oxides and hydroxides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1990, vol. 36, no. 5, p. 1895–19.
153. Pacewska, B.; Kluk-Płoskońska, O.; Szychowski, D. Influence of aluminium precursor on physico-chemical properties of aluminium hydroxides and oxides Part I. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol. 85, no. 2, p. 351–359.
154. Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York: Springer Science+Business Media, 2005. 721 p.
155. Lutterotti, L. *Introduction to Rietveld refinements*. [interaktyvus] [žiūrėta 2014-02-04]. Prieiga per internetą: <http://ftp.ccp14.dl.ac.uk/ccp/web-mirrors/lutterotti/~luttero/laboratoriomateriali/Rietveld.pdf>.
156. Massimiliano Comotti, Wen-Cui Li, Bernd Spliethoff, and Ferdi Schüth. Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, no. 3, p. 917–924.
157. Мухленов, И. П. *Технология катализаторов*, Ленинград „Химия“ Ленинградское отделение. 1989. 272 p.
158. Regalbuto, J. *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, CRC Press, 2006. 488 p.

159. Long, Y.-Y.; Shen, D.-S.; Wang, H.-T.; Lu, W.-J.; Zhao, Y. Heavy metal source analysis in municipal solid waste (MSW): Case study on Cu and Zn. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 186, no. 2–3, p. 1082–1087.
160. Muhammad, S.; Shah, M. T.; Khan, S. Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. *Microchemical Journal*, 2011, vol. 98, no. 2, p. 334–343.
161. Amin, N.; Hussain, A.; Alamzeb, S.; Begum, S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food Chemistry*, 2013, vol. 136, no. 3–4, p. 1515–1523.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

STRIPS NIAI

Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis. The hydrothermal synthesis of hydrotalcite by using different partially soluble and insoluble in water magnesium and aluminium components // Science of Sintering. Belgrade: International Institute for the Science of Sintering. ISSN 0350-820X. 2011, vol. 43, no. 3, p. 261–275. [ISI Web of Science].
2. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis. The formation of different Mg–Al LDHs (Mg/Al = 2:1) under hydrothermal conditions and their application for Zn²⁺ ions removal// Science of Sintering. Belgrade: International Institute for the Science of Sintering. ISSN 0350-820X. 2014, vol. 46, no. 1, p. 95–106. [ISI Web of Science].
3. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Mezinis, Gundars. Modified hydrotalcites application as precursors for (Na,K)Mg/Al spinel-type compounds formation// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Dordrecht: Springer. ISSN 1388-6150. 2014, priimtas spaudai [ISI Web of Science].
4. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Zadavičiūtė, Skirmantė. Study on adsorption of heavy metal ions in wastewater by synthetic layered inorganic adsorbents// Desalination and Water Treatment. Taylor & Francis Inc, 325 Chestnut St, Suite 800, Philadelphia, Pa 19106 USA. ISSN 1944-3994. 2014, įteiktas spaudai [ISI Web of Science].

Kituose Mokslinės informacijos instituto (ISI) duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

[Proceedings ir kt.]

Tarptautinėse duomenų bazėse referuojamuose leidiniuose

1. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Iljina, Aliona; Šiaučiūnas, Raimundas. Klinoptilolito adsorbicinė geba Zn²⁺ jonams rūgštinėje terpėje// Cheminė technologija/ Kauno technologijos universitetas. Kaunas: KTU. ISSN 1392-1231. 2013, nr. 1(63), p. 10-14. [Chemical Abstracts (CAplus)].

Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Bankauskaitė, Agnė; Jauberthie, Raoul; Baltakys, Kęstutis; Rangeard, Damien. Hydrothermal synthesis of pure and substituted with Na⁺ ions hydrotalcite as adsorbent for waste water// CIME 2010: Le Premier Congrès International sur les Matériaux et l'Environnement, 05-07 Octobre, 2010, Alger, Algerie. Alger : CRAPC, 2010. p. 1–2.
2. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Jauberthie, Raoul. The hydrothermal synthesis of hydrotalcite by using Al³⁺ rich raw materials// Baltsilica 2011 : book of abstracts of the 5th Baltic Conference on Silicate Materials, 23-25 May 2011, Riga, Latvia. Riga: RTU Publishing House. ISSN 2243-6057. 2011, p. 73–75.
3. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Eisinas, Anatolijus; Zadavičiūtė, Skirmantė. Adsorption capacity of synthetic hydrotalcite for transition metal ions// Advanced materials and technologies : book of abstracts of the 14-th international conference-school, 27-31 August 2012, Palanga, Lithuania. Kaunas: Technologija. ISSN 1822-7759. 2012, p. 101.
4. Bankauskaitė, Agnė; Baltakys, Kęstutis; Mezinskis, Gundars. Sintetinis hidrotalcitas – perspektyvus pirmtakas špinelių sintezėje// Doktorantų stažuotės užsienio mokslo centruose 2012-2013: konferencijos pranešimų santrauka. Vilnius: Lietuvos mokslo taryba, 2013. ISBN 9789955613640. p. 23–24.
5. Baltakys, Kęstutis; Bankauskaitė, Agnė. Synthesis and thermal evolution of modified hydrotalcites: potential precursors for (Na,K)Mg/Al spinel type compounds// 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, 27-30 August, 2013, Vilnius, Lithuania: book of abstracts/ Editors: Andrei Rotaru, Daumantas Matulis. Rostock: Academica Greifswald, 2013. ISBN 9783940237330. p. 134.

PADEKA

Ypatingus padėkos žodžius tariau darbo vadovui **prof. dr. Kęstučiui Baltakiui** už suteiktas žinias, vertingus patarimus, pasitikėjimą, kantrybę ir už begalinį optimizmą bei visokeriopą pagalbą atliekant tyrimus ir ruošiant disertaciją.

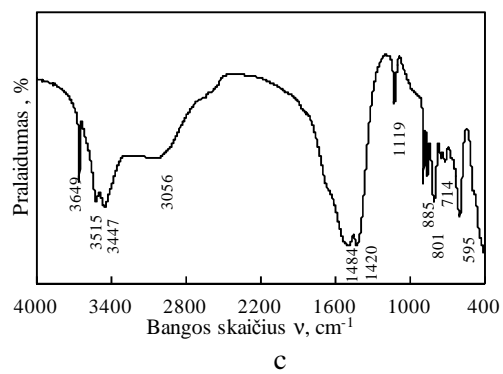
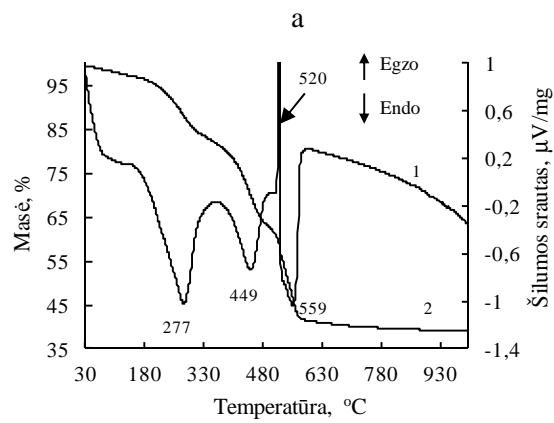
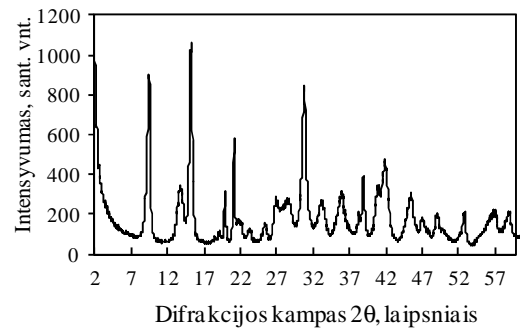
Prof. dr. R. Šiaučiūnui už profesionalius komentarus, pastabas ir pagalbą.

Dr. A. Baltušnikui už atliktą bandinių rentgeno spindulių difrakcinę analizę bei bandinių struktūros patikslinimą Le Bail ir Rietveld profilių sulyginimo metodais.

Nuoširdžiai dėkoju Silikatų technologijos katedros draugiškiausiajam kolektyvui už vertingus patarimus, pasiūlymus, karštas diskusijas bei palaikymą.

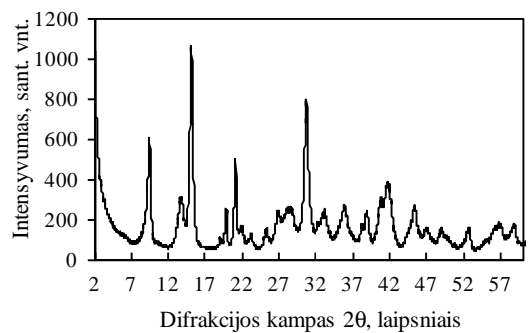
Šiltus padėkos žodžius tariau **savo artimiesiems bei draugams** už jų meilę, kantrybę, visapusišką paramą, tikėjimą mano darbo sėkme ir didelį palaikymą.

1 priedas

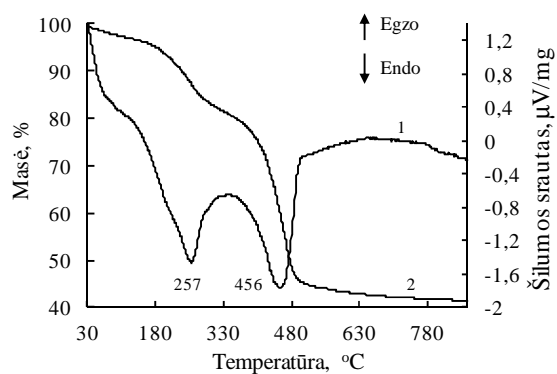


1 pav. $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ RSDA (a), VTA (DSK – 1, TG – 2) (b) kreivės ir FT-IR (c) spektras

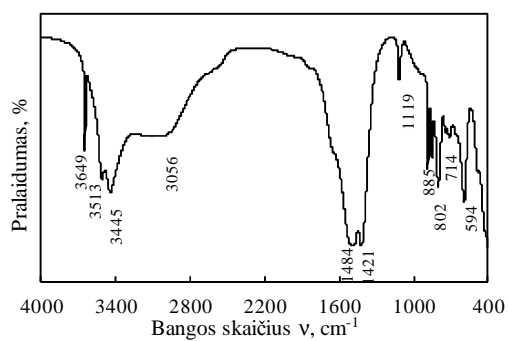
2 priedas



a



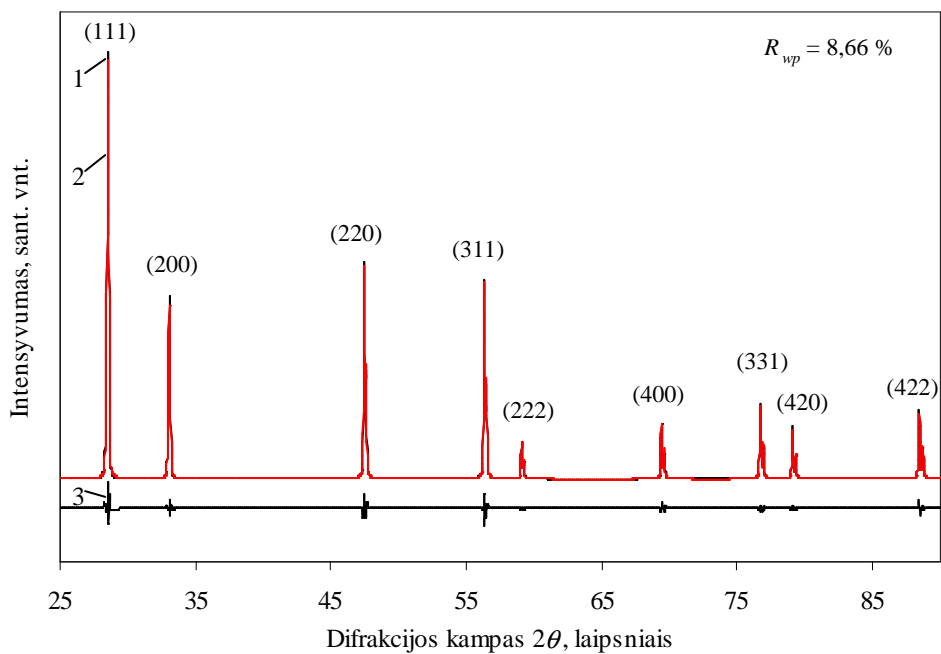
b



c

2 pav. $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ RSDA (a), VTA (DSK – 1, TG – 2) (b) kreivės ir FT-IR (c) spektras

3 priedas



3 pav. Standarto CeO₂ difrakcinių profilių kreivės: 1 – eksperimentinė, užrašyta difraktometru DRON-6, 2 – patikslinta programa GSAS, naudojant Le Bail metodą, 3 – skirtumas tarp eksperimentiškai išmatuotos ir teoriškai apskaičiuotos (patikslintos) kreivių