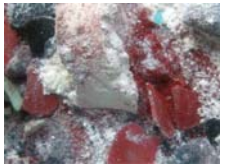
TECHNOLOGIA CHEMICZNA
LABORATORIUM

DZIAŁ: KATALIZA, ADSORPCJA
Hydrotalkity – uniwersalne prekursory katalizatorów i adsorbentów [MATERIAŁY DODATKOWE]

opracowanie: A.W.



1. Budowa materiałów o strukturze hydrotalkitu

Hydrotalkit jest minerałem występującym w przyrodzie, odkrytym około roku 1842 w Szwecji. Ogólna formuła: $Mg_6\,Al_2\,(OH)_{16}\,CO_3 \cdot 4\,H_2O$, stosowana jest do opisu także innego minerału – Manasseitu, reprezentującego odmienną symetrię wynikającą z ułożenia warstw wodorotlenkowych. Tabela 1. podaje najczęściej przytaczane przykłady minerałów o analogicznej budowie, ale różniące się składem chemicznym. Według klasyfikacji mineralogicznej tego rodzaju związki należą do różnych klas gromady VI – soli kwasów tlenowych.

tabela 1. Przykłady naturalnie występujących minerałów o strukturze hydrotalkitu.

nazwa minerału (występowanie)	formuła	symetria
Hydrotalkit * Manasseit * (*serpentynity, Kazachstan)	$Mg_6\,Al_2\,(OH)_{16}\,CO_3 \cdot 4\,H_2O$	3R 2H
Piroauryt (masyw Kowdorski) Sjögrenit (serpentynity, Kazachstan)	$Mg_6\,Fe^{3+}_2\,(OH)_{16}\,CO_3 \cdot 4.5\,H_2O$	3R 2H
Stichtyt * Barbertonit * (*serpentynity, Kazachstan)	$Mg_6\,Cr^{3+}_2\,(OH)_{16}\,CO_3 \cdot 4\,H_2O$	3R 2H
Reevesyt (produkt wietrzenia meteorytu Wolf Creek) Honessyt	$Ni^{2+}_6\,Fe^{3+}_2\,(OH)_{16}\,CO_3 \cdot 4\,H_2O$ $Ni^{2+}_6\,Fe^{3+}_2\,(OH)_{16}\,SO_4 \cdot 4\,H_2O$	3R
Takovit (Takovo, Serbia) Desautelsyt	$Ni^{2+}_6\,Al_2\,(OH)_{16}\,CO_3\,OH \cdot 4\,H_2O$ $Mg_6\,Mn^{3+}_2\,(OH)_{16}\,CO_3 \cdot 4\,H_2O$	3R 3R

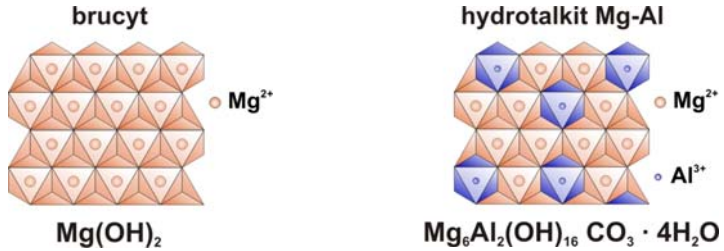
symetria: 3R romboedryczna, 2H – heksagonalna

Nazwa „hydrotalkit" stosowana jest coraz częściej również dla określenia grupy syntetycznych odpowiedników lub związków naśladujących charakterystyczną strukturę. Od kiedy w latach 40-tych ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze doniesienia o możliwości otrzymywania omawianych materiałów w laboratorium, w sposób lawinowy przybywa publikacji na temat syntezy, opisu właściwości fizyko-chemicznych oraz zastosowania hydrotalkitów w wielu dziedzinach.

Związki o strukturze hydrotalkitu (inaczej: podwójne mieszane wodorotlenki) stanowią grupę minerałów warstwowych, których budowę określa ogólny wzór:

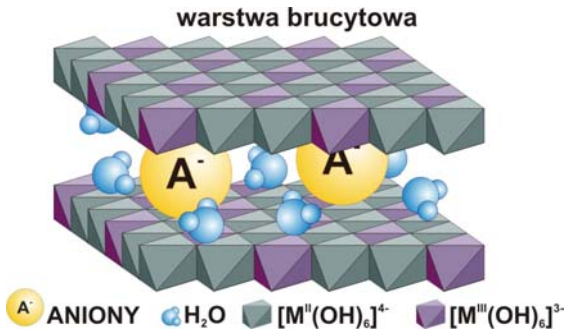
$$[M^{II}_{1-x}\,M^{III}_x\,(OH)_2]^{x+}\,A^{z-}_{x/z} \cdot n\,H_2O,$$

w którym odpowiednie symbole oznaczają: M^{II} i M^{III} – kolejno kationy dwu- i trójwartościowych metali, A – aniony międzywarstwowe. Podobnie jak to ma miejsce w brucycie – $Mg(OH)_2$, oktaedry koordynacyjne łącząc się krawędziami tworzą równoległe warstwy (rys. 1.). W zależności od wzajemnego ułożenia warstw określa się symetrię jako heksagonalną lub romboedryczną, w której na komórkę elementarną przypadają odpowiednio dwie i trzy warstwy wodorotlenkowe. Zarówno wśród naturalnych minerałów jak i syntetycznych symetria romboedryczna spotykana jest częściej.



rys. 1. Budowa warstwy brucytowej w $Mg(OH)_2$ i hydrotalkicie.

Wprowadzenie trójwartościowych kationów metali generuje w warstwach brucytowych nadmiarowy ładunek dodatni, który kompensowany jest przez lokujące się w przestrzeniach międzywarstwowych aniony (rys. 2.). Wolną przestrzeń wypełniają cząsteczki wody.



rys. 2. Schematyczna struktura przestrzenna hydrotalkitu.

Warunkiem powstania prawidłowej struktury hydrotalkitowej jest wprowadzanie kationów metali o zbliżonych promieniach jonowych (tabela. 2.), np.: Mg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}. Ponadto muszą zostać zachowane odpowiednie proporcje metali dwu- i

trójwartościowych, które określa ułamek molowy x mieszczący się w przedziale od 0.2 do 0.33, jakkolwiek pojawiają się doniesienia literaturowe o udanych syntezach materiałów poza tym zakresem, dla x wynoszącego od 0.1 do 0.5. Nadmiar któregoś z kationów powoduje jednak utworzenie dodatkowej fazy np. odpowiedniego wodorotlenku. Dodatkowe fazy powstają także w przypadku wprowadzania kationów Cu^{2+}, Ni^{3+}, Mn^{3+}, np. węglany Cu, na skutek efektu Jahna-Tellera polegającego na zniekształcaniu oktaedrów koordynacyjnych i zmianach optimum energetycznego.

Znane są nieliczne materiały, do struktury których wprowadzono zamiast M^{3+} kationy czterowartościowe, np.: Sn^{4+}, Zr^{4+} lub Ti^{4+}. Kolejnym przykładem są hydrotalkity zawierające kationy M^{3+} (przede wszystkim glin) i Li^{+}. W tym przypadku struktura jest pochodną gibbsytu, dlatego, w przeciwieństwie do typowych hydrotalkitów, dystrybucja kationów Li^{+} w pozycjach oktaedrycznych jest uporządkowana.

tabela 2. Promienie jonowe niektórych kationów metali.

ładunek	promień jonowy [nm]							
M^{4+}						**Ti^{4+}**	**Sn^{4+}**	**Zr^{4+}**
						0.068	0.071	0.080
M^{3+}	**Al^{3+}**	**Ga^{3+}**	**Ni^{3+}**	**Co^{3+}**	**Fe^{3+}**	**Cr^{3+}**	**V^{3+}**	**Ti^{3+}**
	0.050	0.062	0.062	0.063	0.064	0.069	0.074	0.076
M^{2+}		**Mg^{2+}**	**Cu^{2+}**	**Ni^{2+}**	**Co^{2+}**	**Zn^{2+}**	**Fe^{2+}**	**Mn^{2+}**
		0.065	0.069	0.072	0.074	0.074	0.076	0.080
M^{+}		**Li^{+}**						
		0.060						

Przestrzenie międzywarstwowe zajmować mogą różne rodzaje anionów, zarówno nieorganiczne, między innymi:

- halogenki, węglany, azotany, siarczany,
- polianiony metali przejściowych, np.: $Cr_2O_7^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$,
- heteropolikwasy: $PV_2W_{10}O_{40}^{5-}$, $SiV_3W_9O_{20}^{7-}$,
- związki kompleksowe: $NiCl_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$,
- związki warstwowe, podobnie jak w chlorycie,

jak i organiczne, na przykład:

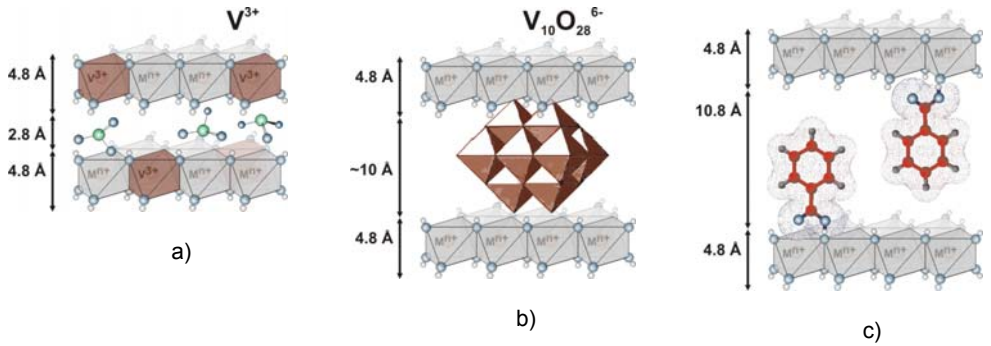
- aniony kwasów karboksylowych: benzoesowego, salicylowego, tereftalowego, szczawiowego, adypinowego,
- aminokwasy: L-tyrozyna, L-fenyloalanina,
- kompleksy metaloorganiczne,
- porfiryny,
- barwniki, substancje biologicznie czynne, polimery i inne.

Rodzaj wprowadzonego anionu warunkuje nie tylko właściwości chemiczne hydrotalkitu, ale także dostępność powierzchni wewnętrznej materiału w przypadku zastosowania odpowiednich podpórek. Aniony organiczne traktuje się często jako czynniki spęczniające, ułatwiające wprowadzenie do struktury dużych polianionów podczas wymiany jonowej.

Aniony mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami hydroksylowymi warstwy brucytowej bezpośrednio lub przez cząsteczki wody. Te ostatnie zajmują wolną przestrzeń pomiędzy anionami, zatem stopień uwodnienia zależeć będzie od ich ilości i rodzaju, jak również siły oddziaływań z warstwą brucytową. Cząsteczki w obrębie przestrzeni międzywarstwowych wykazują dużą mobilność – mają zdolność przemieszczania się, czemu towarzyszy zrywanie lub tworzenie nowych wiązań.

Wprowadzanie oksoanionów lub kompleksów metaloorganicznych pozwala nie tylko poszerzyć skład hydrotalkitu o metale, których nie można podstawić izomorficznie w miejsce

magnezu, na przykład molibden: $[Mo(CN)_8]^{4-}$ lub MoO_4^{2-}, $Mo_7O_{24}^{6-}$, ale jest także alternatywną metodą wprowadzania kationów strukturotwórczych, co ilustruje poniższy przykład: HVO_4^{2-}, $V_2O_7^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$ lub V^{3+} (rys. 3.).



rys. 3. Przykłady hydrotalkitów: dotowany wanadem w warstwach (a) lub w przestrzeniach międzywarstwowych (b); hydrotalkit zawierający anion organiczny (c).

2. Preparatyka hydrotalkitów i mieszanych tlenków pochodzenia hydrotalkitowego

Opracowano wiele metod otrzymywania materiałów o strukturze hydrotalkitu, jednak największą popularność zyskały procedury oparte na współstrącaniu wodorotlenków przy regulowanym pH roztworu. Od metody preparatyki zależą właściwości otrzymywanego matariału m.in. stopień krystaliczności i obecność dodatkowych faz.

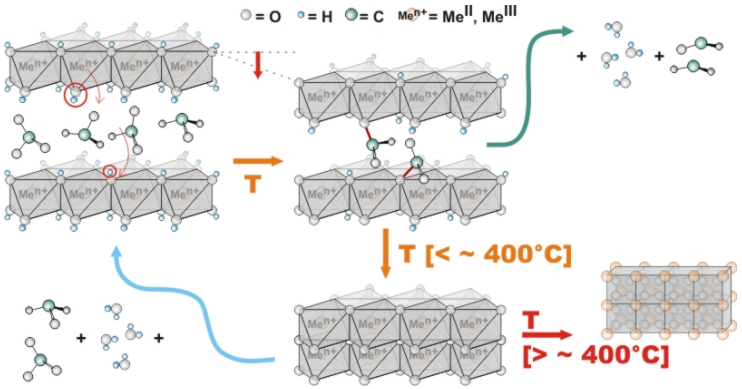
W związku z tym, że metale różnią się zakresem pH, w którym strącają się odpowiednie wodorotlenki, metoda polegająca na podnoszeniu pH poprzez stopniowe dodawanie alkaliów do roztworu soli metali nie zapewnia uformowania czystej struktury hydrotalkitu. Bardziej efektywna metoda to strącanie przy stałym pH, polegająca na jednoczesnym dozowaniu roztworów zawierającego kationy metali i OH^-. Wybór pH uzależniony jest od rozpuszczalności poszczególnych wodorotlenków, jednak należy podkreślić, że obecność kilku składników w roztworze sprzyja wspólnemu ich strącaniu. Dla przykładu uzyskanie czystego $Al(OH)_3$ wymaga obniżenia pH do ok. 4-4.5, ilościowe otrzymywanie $Mg(OH)_2$ – zwiększenie powyżej 9.5, natomiast w przypadku hydrotalkitu Mg/Al – utrzymanie w zakresie 7.7-8.5. Większość hydrotalkitów można otrzymać operując pH w zakresie 7-10.

Współstrącanie przeprowadza się najczęściej korzystając z roztworów rozcieńczonych (0.5-2 mol/l) lub rzadziej – stężonych. W wyniku zastosowania roztworów stężonych uzyskuje się materiały mniej krystaliczne, dzięki temu, że w roztworze obecnych jest wiele zarodków krystalizacji i tempo wzrostu krystalitów jest wolne.

Niedoskonałości syntetycznego hydrotalkitu, takie jak niska krystaliczność, można poprawić stosując dodatkowy etap krystalizacji. W tym celu zawiesinę mieszanego wodorotlenku pozostawia się w ogrzewanym roztworze macierzystym w temperaturze poniżej 100°C lub umieszcza się w autoklawie, gdzie krystalizacja przebiega w temperaturze powyżej 100°C i pod ciśnieniem. Efektem ubocznym jest możliwość wykształcenia niepożądanych faz, np.: $Cu_2CO_3(OH)_2$ na skutek częściowego rozkładu struktury HT i segregacji faz lub powstawania krystalicznych faz związków amorficznych przed operacją krystalizacji, na przykład wodorotlenku glinu.

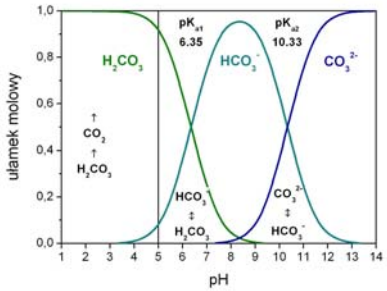
Powstające w wyniku kalcynacji hydrotalkitów, przeprowadzonej poniżej 500°C, mieszane tlenki metali wykazują bardzo charakterystyczną właściwość nazywaną „efektem pamięci", która często wykorzystywana jest w preparatyce materiałów nie zawierających węglanów. Przeniesione do wody lub roztworu zawierającego pożądane aniony, odtwarzają one strukturę warstwową mieszanego wodorotlenku. Podobne zjawisko obserwuje się dla próbek przechowywanych bez

zabezpieczeń przed wilgocią i CO_2. Mechanizm rozkładu i regeneracji hydrotalkitów przedstawia poniższy rysunek (rys. 4.).



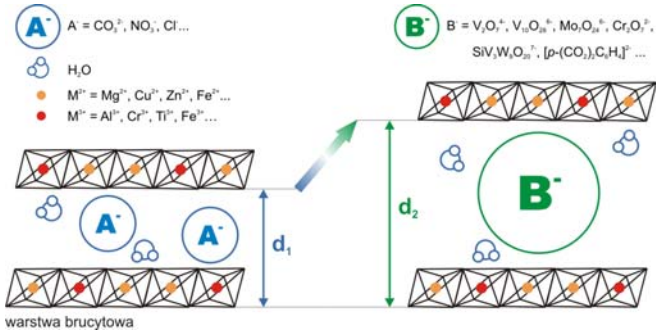
rys. 4. Mechanizm rozkładu i regeneracji hydrotalkitów.

Ostatnia, ale nie najmniej istotna właściwość mieszanych wodorotlenków wykorzystywana w preparatyce wynika z ładunku, jakim obdarzona jest warstwa brucytowa oraz z mobilności cząsteczek wody i anionów w przestrzeniach międzywarstwowych. Wymiana jonowa zachodzi hydrotalkitach trudniej niż w ich kationowych odpowiednikach – smektytach, z powodu większej gęstości ładunku warstwy, wynoszącej około 4 e/nm^2. Z tego powodu najlepszymi materiałami wyjściowymi dla wymiany jonowej są hydrotalkity zawierające w strukturze aniony jednowartościowe, np.: azotany (V), chlorki, lub jak zaznaczono wcześniej, duże aniony organiczne, bądź poddane pęcznieniu w roztworach glicerolu, glikolu lub alkoholi o długich łańcuchach. Interlakacja anionu jest ułatwiona, gdy wprowadzany anion ma większą gęstość ładunku od anionu wymienianego. Zastosowanie hydrotalkitów węglanowych ogranicza się do wymiany jonowej prowadzonej w niskim pH, sprzyjającym rozkładowi węglanów (rys. 5.).



rys. 5. Dystrybucja anionów węglanowych w zależności od pH.

Rysunek 6. prezentuje zmiany zachodzące w strukturze hydrotalkitu w wyniku wymiany jonowej. Zwiększenie odległości międzywarstwowej powoduje większą dostępność przestrzeni wewnętrznej, zapełnianej przez cząsteczki wody lub wykorzystywanej jako przestrzeń reakcyjną.



rys. 6. Zmiany w strukturze hydrotalkitu podczas wymiany jonowej.

Rozkład termiczny hydrotalkitów jest złożonym, wieloetapowym procesem prowadzącym do otrzymania drobnokrystalicznych lub nawet amorficznych mieszanych tlenków metali. W wyższych temperaturach możliwe jest otrzymanie wysoko krystalicznych faz spinelowych.

Podczas ogrzewania do około 250°C, w pierwszej kolejności hydrotalkity tracą wodę – zaadsorbowaną na powierzchni zewnętrznej oraz międzywarstwową. Przemiana ta jest całkowicie odwracalna i odbywa się bez zmian w morfologii.

Następnie rozpoczyna się dehydroksylacja warstw brucytowych, jednak aż do 850°C warstwowa struktura zostaje zachowana. W tym samym zakresie temperatur zachodzi także rozkład anionów międzywarstwowych. Zaobserwowano, że cząsteczki gazów oraz pary wodnej mogą wydostawać się przez powierzchnię krystalitów prostopadle do warstw.

Mieszane tlenki powstające na tym etapie chociaż posiadają strukturę tlenku metalu dwuwartościowego, to jednak wykazują „efekt pamięci". Przybywająca ze wzrostem temperatury faza spinelowa takich właściwości już nie posiada. Dodatkowym efektem mogą być reakcje utleniania-redukcji w przypadku, gdy w układzie znajduje się metal zdolny do zmiany stopnia utlenienia. Powyżej 850°C kształtuje się ostateczna struktura, na którą składa się stechiometryczny spinel oraz nadmiarowy tlenek $M^{2+}O$.

Naturalnie granice pomiędzy kolejnymi etapami są umowne i zmieniają się w zależności od charakterystyki kationów i anionów, ułamka molowego x, stopnia krystaliczności materiału, nawet atmosfery zastosowanej podczas ogrzewania.

Jak łatwo można przewidzieć zmianom strukturalnym w czasie wygrzewania towarzyszą zmiany teksturalne. Następuje stopniowy wzrost porowatości i powierzchni właściwej, aż do osiągnięcia wartości maksymalnej dla amorficznych mieszanych tlenków, a następnie spadek tych wielkości w miarę wzrostu krystaliczności w miarę formowania fazy spinelowej.

Specyficzne właściwości teksturalne i chemiczne, jednolita dyspersja składników oraz duża odporność termiczna mieszanych tlenków pochodzenia hydrotalkitowego, to podstawowe zalety, dzięki którym cieszą się one rosnącym zainteresowaniem ze strony naukowców różnych dziedzin, w tym i katalityków.

Otrzymywanie katalizatorów pochodzenia hydrotalkitowego może obejmować także proces formowania (pastylkowanie, rozdrabnianie, odsiewanie odpowiedniej frakcji). Wybrane etapy zilistrowano na rys. 7.

A. B. C. D.

rys. 7. Wybrane etapy syntezy materiałów pochodzenia hydrotalkitowego:
A. zawiesina trzech próbek hydrotalkitowych o różnej zawartości miedzi
B. próbka (hydrotalkit) odsączona i wysuszona
C. próbka (hydrotalkit) rozdrobniona
D. próbka kalcynowana, poddana pastylkowaniu i rozdrabnianiu w celu oddzielenia określonej frakcji

3. Zastosowania hydrotalkitów i pochodzących z ich rozkładu mieszanych tlenków metali

Zastosowania mieszanych wodorotlenków i tlenków pochodzenia hydrotalkitowego w katalizie wynikają z ich właściwości zasadowych (stałe zasady), a także możliwości wprowadzania do nich innych centrów aktywnych (np. redoksowych) poprzez interkalację i wymianę jonową. W hydrotalkitach rolę centrów zasadowych pełnią grupy hydroksylowe, podczas gdy w rozłożonym materiale (tlenkach) zespoły o charakterze silnych centrów Lewisa, pary O^{2-}–M^{n+}. Na zasadowość tlenków wpływa sposób kalcynacji, a także parametry strukturalne i skład, np.: kationy Zn lub Ni charakteryzują się mniejszą zasadowością niż Mg, co więcej katalizatory powstałe z rozkładu prekursorów zawierających Cl^- lub SO_4^{2-} są mniej zasadowe niż te, które zawierały CO_3^{2-} lub OH^-. W przeciwieństwie do mieszanych tlenków, z uwagi na zawartość lotnych składników w hydrotalkitach ich użycie ograniczone jest do reakcji prowadzonych w niskich temperaturach. Również od stosunku M^{2+}/M^{3+} zależy ilość i dystrybucja mocy centrów, np.: zmniejszanie proporcji Mg/Al powoduje wzrost ilości centrów zasadowych, spada jednak udział centrów mocnych.

Ogólnie katalizatory pochodzenia hydrotalkitowego mogą być aktywne w reakcjach redoksowych i kwasowo zasadowych. Mogą też pełnić funkcję nośnika zapewniającego dostateczny rozwój powierzchni właściwej.

Przykłady reakcji organicznych wykorzystujących właściwości redoksowe katalizatorów to:
<u>utlenianie</u>: związków aromatycznych: fenolu do hydrochinonu i katecholu, p-krezolu do p-hydroksybenzaldehydu, alkoholi: allilowego, tiofenu,
<u>redukcja</u>: związków nitrowych: 4-nitrotoluenu do 4-aminotoluenu, nitrobenzenu do aniliny, alkinów do alkenów, fenolu do cykloheksanonu, bezwodnika maleinowego do γ-butyrolaktonu,
<u>dehydrogenacja</u>: n-butanu do butenów.

Właściwości kwasowo-zasadowe katalizatorów wykorzystywane są głównie w kondensacji aldolowej i reakcji Claisena-Schmidta, reakcji Knoevenagela, utlenianiu Baeyer-Villigera, addycji Michaela oraz epoksydacji.
Mieszane tlenki pochodzenia hydrotalkitowego są badane również jako katalizatory procesów ważnych z punktu widzenia ochrony środowiska, takich jak deSOx, deNOx, rozkład N_2O czy dopalanie zanieczyszczeń: lotnych związków organicznych (VOCs).

Wykorzystanie hydrotalkitów i ich pochodnych nie ogranicza się do katalizy. W innych dziedzinach najczęściej stosuje się je jako: środki neutralizujące kwasy, adsorbenty gazów (CO_2, CO), substancji organicznych (zanieczyszczeń, związków humusowych), metali ciężkich i radioaktywnych, wymieniacze jonowe, dodatki obniżające palność, stabilizatory polimerów, nośniki dla farmaceutyków i bakteriostatyków.