



Термични, сорбционни и кристалохимични особености на хидроталкит и хидроталкит подобни фази

Н. Петрова¹, Ц. Станимирова²

¹Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113, София;
e-mail: nadiapet@clmc.bas.bg

²Софийски Университет “Св. Кл. Охридски”, Катедра по Минералогия, 1000, София;
e-mail: stanimirova@gea.uni-sofia.bg

Слоистите двойни хидроксида, известни още като анионни глинни, с обща формула:

$$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O,$$

(M^{2+} =Mg, Ni, Zn, Co, Fe; M^{3+} =Al, Fe, Cr, Mn; A^{m-} = CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , NO_3^- , органични аниони; x = 0.20-0.37; n = 2-4), са изградени от положително заредени бруситоподобни слоеве от M^{2+} - M^{3+} -ОН октаедри и компенсиращ отрицателно зареден анион-воден междуслой (Cavani *et al.*, 1991). Минералът хидроталкит (НТ) е Mg-Al съдържащ хидроксикарбонат-хидратен представител на анионните глинни. Наличието на изоморфизъм както между дву- и тривалентни и два хетеровалентни катиона в слоя (Drits *et al.*, 1987; Miyata, 1980), така и между анионите в междуслоя (Miyata, 1983) обуславят възможността да се синтезират състави с разнообразни свойства и приложения. НТ-подобните фази се използват като анти-ацидни, антипептидни и бактерицидни средства, подтискащи горенето пълнители, анионообменници и катализатори. Много от приложенията им са свързани с продуктите на термична декомпозиция: някои от дехидратирани и подпрени форми се използват като молекулярни сита, а високотемпературните продукти имат нарастващо значение като сорбенти и особено като базични катализатори и носители на катализатори (Miyata, 1980; Pesic *et al.*, 1992; Rey, Fornes, 1992; Hudson *et al.*, 1995; Hibino *et al.*, 1995). Повечето автори смятат, че основните процеси на термична декомпозиция (дехидратация, дехидроксилизиция и декарбонитизация) протичат в температурните интервали 20-300, 300-800 и над 800°C. В първия температурен интервал се установява обратима загуба на междуслойна вода (Miyata, 1980; Pesic *et al.*, 1992), като някои MAS NMR-данни (Rey, Fornes, 1992; Hudson *et al.*, 1995) показват и частична дехидроксилизиция на бруситоподобния слой. Съществуват различни мнения относно продължителността и механизма на отделяне на H_2O и CO_2 във

втория температурен интервал (Miyata, 1980; Hibino *et al.*, 1995). Процесът на дехидроксилизиция на оставащите ОН-групи и декарбонитизация на междуслоя води до образуването на смесен (Mg-Al) оксид с периклазоподобна кристална структура (тип NaCl) (Miyata, 1980; Derouane *et al.*, 1993). По време на нагряването в третия температурен интервал (над 800°C) се образуват крайните продукти MgO и $MgAl_2O_4$.

В поредица от публикации бяха представени изследвания върху термичните, сорбционните, анионообменните, структурните и морфоложките особености на природни и синтетични хидроталкити, НТ-подобни състави и техните продукти на декомпозиция. В настоящия материал са обобщени основните резултати от работата в това направление.

Материал и методика

Обект на изследване бяха следните материали:

- два природни образеца - ромбодричен (3R+6R) с отношение Mg/Al = 2.3:1 (хидроталкит) и хексагонал политип (2H) с Mg/Al = 2:1 (манасит), от находище Снарум, Норвегия;

- три Mg-Al- CO_3 НТ образеца с Mg/Al = 2:1, 3:1 и 3.7:1, приготвени по процедура, описана от Miyata (1980);

- образци от две хидроталкит-таковитови изоморфни серии съответно с M^{2+}/Al = 3:1 (Mg/Ni = 1:0, 1:1, 0:1) и с M^{2+}/Al = 2:1 (Mg/Ni = 1:0, 1:1, 0:1);

- Mg-Al- $C_7H_5O_2^-$ (бензоатен) образец с Mg/Al = 3:1.

Използвани са разнообразни методи:

- ДТА-ТГ (диференциално-термичен анализ и термогравиметрия с апарат Stanton Redcroft STA 780) и EGA (газ-отделящ анализ) за изследване на термичните ефекти, тегловните загуби и кинетиката на отделяне на вода и CO_2 (Stanimirova *et al.*, 1999; 2004) както и влиянието на Mg-Ni заместване (Stanimirova, Petrova,

1999a; 1999b); за разлагане на DTA кривите е използвана компютърната програма *Lab Calc Arithmetic A2.23*;

- Калориметрия: а) адиабатичен сорбционен калориметър за измерване енталпите на хидратация на HT форми и техните нискотемпературни метафази (Petrova *et al.*, 2002; 2003). Методиката за изследване на сорбционната способност на зеолити (Petrova *et al.*, 2001; Mizota *et al.*, 2001) е напълно приложима и за HT състави; б) диференциален калориметър *Calve type* за определяне топлините на анионен обмен на Mg-Al бензоатен образец в 1M разтвори на соли. Използвано е калориметричното приспособление за въвеждане на материал в разтвора по примера на катионния обмен при зеолитите (Petrova *et al.*, 1995; 1997) и описаната калориметрична методика (Petrova, Kirov, 1995a; 1995b; Petrova, 1997);

- XRPD (прахово-рентгенова дифракция с *TUR M62* дифрактометър) и IR (инфра-червена спектроскопия *UR-20, Karl Zeis*) за изследване на структурните особености на изходните и нагнетите образци (Stanimirova *et al.*, 1999; 2004);

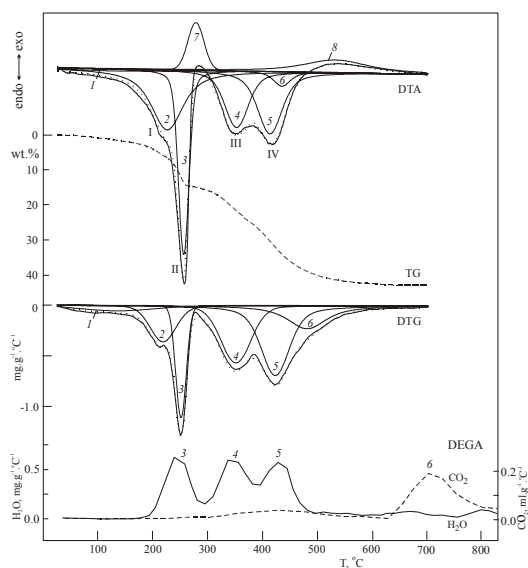
- SEM (сканираща електронна микроскопия *Philips 515 SEM*) за изследване на морфоложките промени на образците по време на нагряване (Stanimirova *et al.*, 2004).

Резултати и дискусия

Термична декомпозиция

Термичната декомпозиция на хидроталкита,

$Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot (1-3x/2) H_2O$ ($0.20 < x < 0.33$), е поредица от наслагващи се процеси: дехидратация, дехидроксилизация и декарбонитизация, водещи до образуване на редица метафази: HT-D (дехидратиран HT), HT-B (частично дехидроксилизиран) и MO

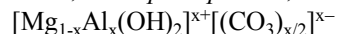


Фиг. 1. DTA, TG, DTG и DEGA-криви за HT с Mg/Al = 2:1 (I-IV) - съставни пикове; 1-8- пикове от компютърно разлагане

(периклазоподобен смесен оксид) (Stanimirova *et al.*, 1999; 2004). Образуването на всяка една метафаза е свързано с отделяне на летливи компоненти - H_2O и CO_2 , в зависимост от отношенията Mg/Al и Mg/Ni, което намира своето отражение на DTA, TG, DTG и DEGA- кривите (фиг.1 за HT с Mg/Al = 2:1). DTA-кривите могат да бъдат разделени посредством "плато" на две части: нискотемпературна и високотемпературна. В първата част се наблюдават широк ендотермичен ефект при 60–80°C (пик I) и асиметричен остър пик с максимум при 220–260°C (пик II).

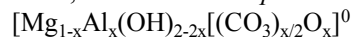
С увеличаване на отношението Mg/Al в природните и синтетичните образци температурите на ендоефектите намаляват, докато отношението Mg/Ni не оказва влияние върху тях (Stanimirova, Petrova, 1999a; 1999b). Във високотемпературната област съществуват два пика (III и IV), чиято позиция е в линейна зависимост от Mg-Ni заместване в образците. Поведението на CO_3^{2-} -група при термичната декомпозиция е различно за различните HT образци. Тези с високо съдържание на Mg отделят повече летливи компоненти от богатите на Ni. Данни от XRPD, DTA и IR за изходен хидроталкит с Mg/Al = 2:1 и неговите метафази по време на термичната декомпозиция, както и продуктите от рехидратацията са показани на фиг. 2.

HT-D, дехидратиран HT,

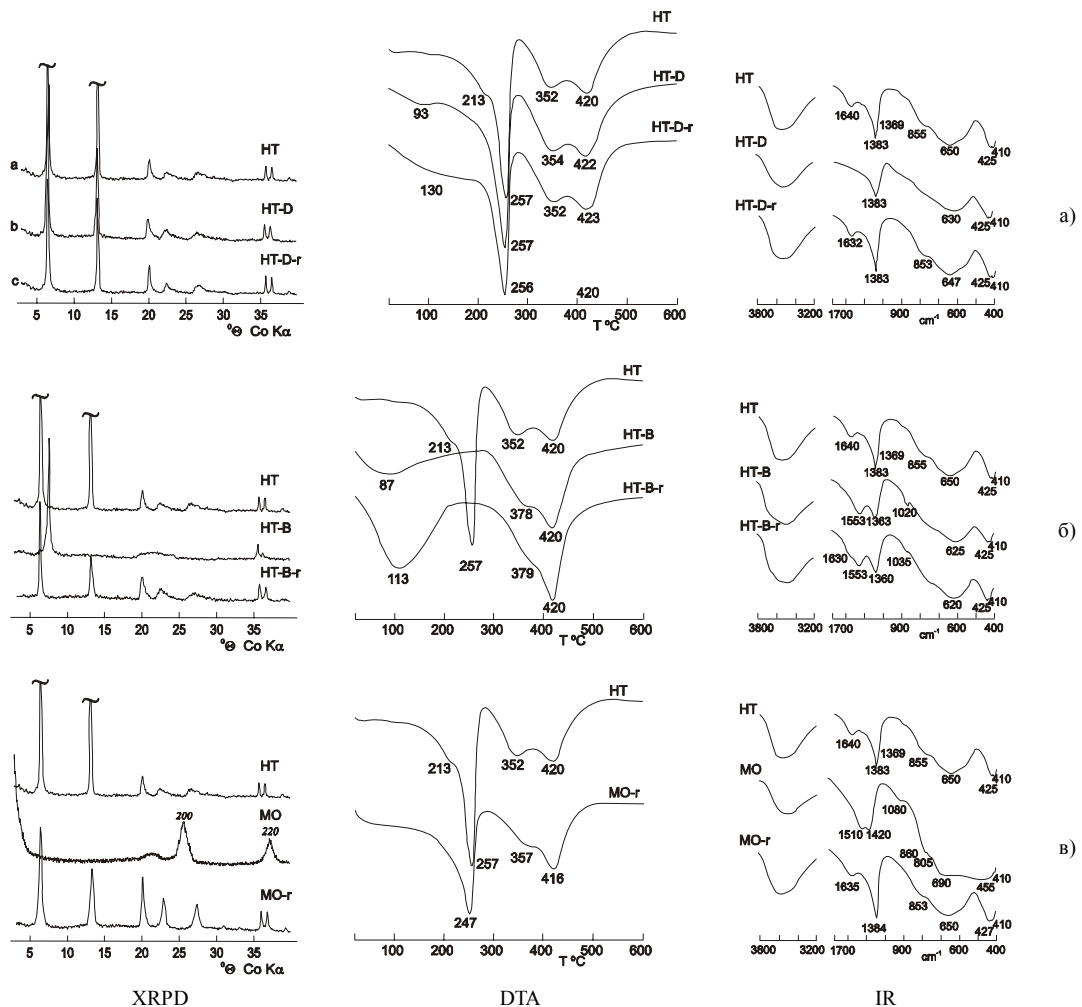


Дехидратацията е първият процес на термична декомпозиция на HT, който започва веднага след отделянето на слабосвързаната капилярна вода (фиг. 1, пик 1). Полученото количество на отделените водни молекули (пик 2) е равно на броя водни молекули в междуслоя. Дехидратацията завършва до 160–220°C и води до получаването на HT-D. Тази метафаза е с непроменени структурни параметри (c_0 е между 7.6 и 7.9 Å в зависимост от отношението Mg/Al), като CO_3^{2-} -група запазва своята ориентация и симетрия, поддържайки отворен дехидратиран междуслой (фиг. 2a - XRPD, IR). След рехидратация на HT-D напълно се възстановява структурата на изходния HT.

HT-B, частично дехидроксилизиран HT,



При компютърното разделяне на DTA-кривата за HT с Mg/Al = 2:1 става ясно, че процесът на отделяне на вода за сметка на дехидроксилизация на слоя протича на три етапа (фиг. 1, пик 3, 4 и 5). Почти 1/3 от всички OH^- -групи се разрушават по време на всеки етап или около $2OH^-$ -групи за всеки Al атом. Излизането на първата порция OH^- -групи (пик 3) изисква най-голямо количество енергия - 3-4 пъти повече от това, при излизането във високотемпературната област (пик 4 и 5). Първият етап на дехидроксилизация води до образуването на втората HT метафаза - HT-B. Структурата ѝ също е слоиста, но със значително по-малко

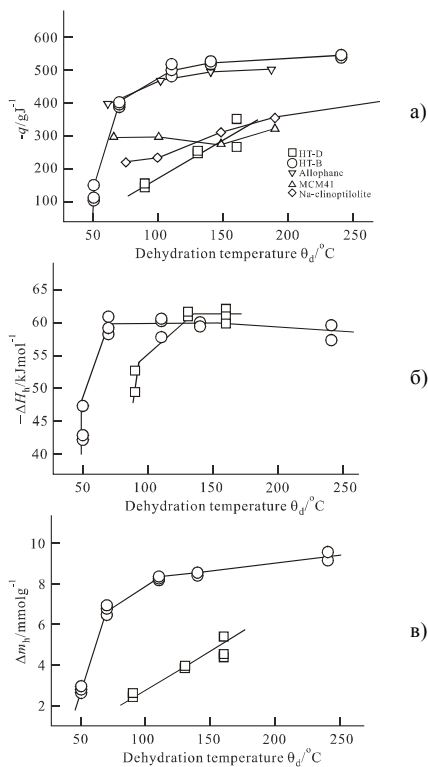


Фиг. 2. Характеристика на хидроталкитови метафази (Mg/Al = 2:1)

разстояние на междуслоя ($c_0 = 6.6-6.7\text{\AA}$); карбонатната група е с променена симетрия и позиция в междуслоя (фиг. 2б - XRPD, IR). Фазата е стабилна до 200-260°C в зависимост от отношението Mg/Al, като нейното формиране се проявява с остър екзотермичен пик (7). Съществуват различни концепции за структурния модел на тази метафаза. В съответствие с XRPD, IR и сорбционните данни ние допускаме (Stanimirova *et al.*, 1999), че по време на дехидроксилизацията два кислородни атома от CO_3^{2-} -група се включват в един и същ OH-слой, в резултат на което в междуслоя остава един карбонатен кислороден атом. По този начин се увеличава адсорбционния обем за водни молекули в сравнение с HT-D. Нашият модел обаче не отчита тетраедрично координирания Al в структурата (три OH-групи от слоя и един кислороден атом от CO_3^{2-} -група), съгласно модела на Bellotto *et al.* (1996). Vaysse *et al.* (2002) допускат монодентатно включване на CO_3^{2-} с един кислороден атом в слоя. При този тип свързване два кислородни атома остават в междуслоя, което води до намаляване на адсорбционния обем два пъти, а това влиза в противоречие със сорбционните данни. От друга страна, разцепването на линията ν_3

при 1383 cm^{-1} от IR спектъра, $\Delta\nu_3=223\text{ cm}^{-1}$, (фиг. 2б-IR) е много по-голямо от стойностите за монодентатно свързване на CO_3^{2-} . Най-интересното за тази метафаза е, че след рехидратация не се възстановява първоначалната структура, а се образува нова форма (HT-B-r) с 40% повече съдържание на вода в междуслоя, която се отделя обратимо (HT-B \leftrightarrow HT-B-r) при по-ниски температури (70-130°C) в сравнение с HT \leftrightarrow HT-D (100-160°C).

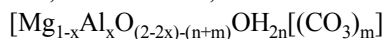
Тази особеност е изследвана със сорбционен адиабатичен калориметър като са измерени енталпиите на хидратация (ΔH) и количествата сорбирана вода (Δm), пресметнати са топлините на хидратация (q) за HT-D и HT-B (фиг. 3а, б, в) и е изучено влиянието на отношението Mg/Al и аниона в междуслоя върху топлинообменната способност на HT-B (Petrova *et al.*, 2002; 2003). Показано е, че при една и съща температура на дехидратация (Θ_d) топлините на хидратация на HT-B са 2-3 пъти по-високи от тези на HT-D. Сорбционната способност на HT-B с Mg/Al = 3.7:1 е по-висока в сравнение с другите форми при ниска температура на активация - 70°C, което го прави особено атрактивен нов топлинен адсорбент (Petrova *et al.*, 2003). Както се вижда на



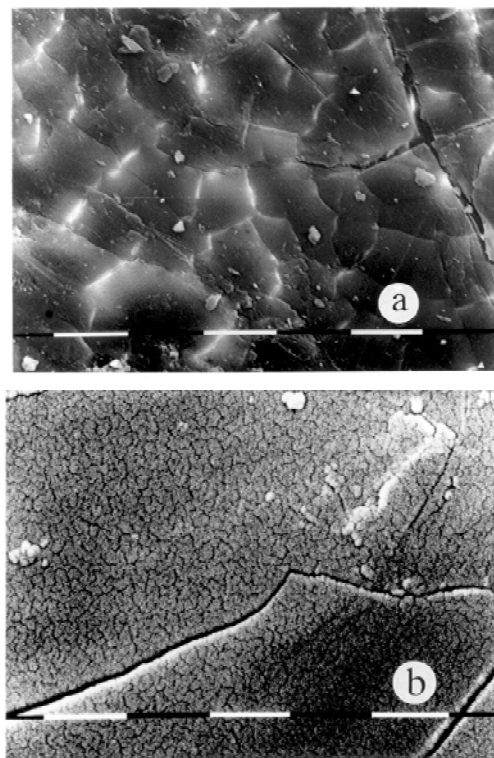
Фиг. 3. Калориметрични данни за HT-D, HT-B и други топлинни сорбенти

сравнителните q - θ_d зависимости (фиг. 3а) за HT-B и други сорбенти (Petrova *et al.*, 2001), стойностите за $|q|$ на HT-B са близо два пъти по-високи от тези на Na-клиноптилолит и MCM41 при една и съща температура на дехидратация.

МО, смесен оксид,



Вторият етап на дехидроксилизация (Stanimirova *et al.*, 2004) в температурния интервал 280-350°C (пик 4 от фиг. 1) води до образуването на рентгеноаморфна фаза с един широк дифракционен максимум, $d = 2.53 \text{ \AA}$, (фиг. 2в-XPDP), оставащ почти непроменен до 750-800°C. Тази фаза вероятно е с високо съдържание на Al, означено от нас условно като MO-S (шпинелоподобен смесен оксид) и с параметър a , по-висок от този на шпинела. Третият етап на дехидроксилизация (пик 5) отразява деструкцията на оставащите OH-групи, свързани с Mg и Al катиони или само с Mg катиони (което рефлектира върху дълбочината и температурата на пика). По време на този етап се извършва основната декарбонатизация на образца. Процесът води до образуването на дефектна периклазоподобна структура (MO-P), като намира израз в екзотермичния ефект (пик 8) на DTA-кривата. Метафазата MO-P е регистрирана в температурния интервал 350-800°C с рефлексите 200, 220 и 222 (периклазов решетъчен параметър, фиг. 2в - XRPD) и е с отношение Mg/Al неколkokратно по-високо от това



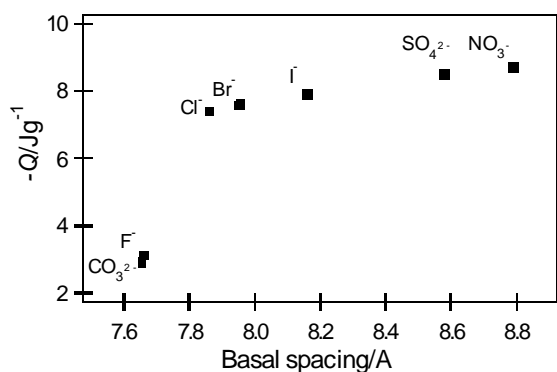
Фиг. 4. SEM- снимки на нагreti при 500°C природни HT: а) 10 μm ; б) 1 μm

на изходния образец. В съответствие с данните от IR и EGA получените смесени оксиди задържат известни количества CO_3^{2-} и OH-групи. Метафазата MO-P се характеризира с размер на зърната 3-6 nm (оценени по уравнението на Scherrer) в зависимост от отношението Mg/Al. Средният размер на зърната съответства на около $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ повърхностна площ за нагretите образци, което е 10 пъти повече от тази на изходните, а обемът на MO е около 33% от изходния. Вземайки под внимание, че размерът на кристалите се запазва (псевдоморфно заместване), оставащите 67% са пори; както се вижда от SEM- снимките на нагreti образци (фиг. 4) възниква система от макро- (а) и микропукнатини (б).

Голямата порьозност на MO се потвърждава и с малкоъгловото разсейване при $2^\circ\theta$ на дифрактограмата (фиг. 2в). Отношението между двете MO фази като “декорация” на MO-P от MO-S определя стабилността на синтероване: втората покрива площта на първата, забавяйки синтероването на MO-P наночастиците. Способността на MO да възстановява слоистата HT структура след рехидратация (фиг. 2в) е известна в литературата като “memory effect”.

Анионен обмен

HT материали са интересни и с приложимостта си като йонообменници. Въпреки че техните йонообменни свойства са добре изучени, термодинамичните

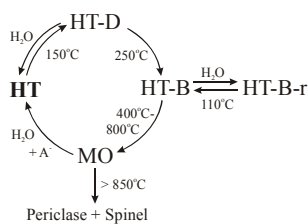


Фиг. 5. Зависимост на топлините на обмен от базалните разстояния на получените обменни форми

данни от директни калориметрични измервания са твърде ограничени (Israeli *et al.*, 2000). За целта беше използван диференциален калориметър *Calve type* (Petrova *et al.*, 1995; 1997) и определени топлините на анионен обмен на Mg-Al бензоатна форма (Mg/Al = 3:1 и $d_{003} = 16.3 \text{ \AA}$) в разтвори на 1.0M KF, KCl, KI, KNO₃, Na₂SO₄ и Na₂CO₃ (Petrova, Stanimirova, 2004). Зависимостта на топлините на анионен обмен (Q) от базалните разстояния (\AA) на получените обменни форми е дадена на фиг. 5. Стойностите за Q са екзотермични и доста ниски, като нарастват с увеличаване на базалните разстояния и могат да бъдат критерий за йонообменна селективност.

Заключение

- Връзката между хидрогалкита, неговите метафази и продуктите на тяхната рехидратация е представена схематично на фиг. 6;



Фиг. 6. Схема на термичната декомпозиция на хидрогалкит

- HT-B може да бъде използван като сорбент за топлино-помпени системи поради повишения адсорбционен обем в сравнение с HT-D, високите стойности за хидратационни топлини при ниски температури на хидратация (70-130°C) (слънчева и отпадна топлина), продължителната стабилност при повтаряща се дехидратация и много бързия процес на адсорбция на водните пари (само за няколко минути);

- Голямата повърхностна площ, наноразмерността и порьозността, както и стабилността на синтероване на смесените оксиди (дължаща се на тяхната дву-фазност), определят тяхната приложимост като

базични катализатори;

- Топлините на анионен обмен на HT състави могат да бъдат критерий за йонообменна селективност.

Благодарности. Авторите изказват благодарност за съвместната работа на проф. Г. Киров (Софийски Университет) и Prof. T. Mizota (Yamaguchi University, Japan), както и за финансовата подкрепа на Japan Society for the Promotion of Sciences (JSPS) при провеждането на част от изследванията.

Литература

- Bellotto, M., B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim. 1996. Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. - *J. Phys. Chem.*, 100, 8535-8542.
- Cavani, F., F. Trifiro, A. Vaccari. 1999. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. - *Catalysis Today*, 11, 173-301.
- Derouane, E., D. Blom, P. E. Hojlund-Nielsen. 1993. Aromatization of n-hexane by Al-stabilized magnesium oxide-supported noble metal catalysts. - *New Frontiers in Catalysis*, 1031-1042.
- Israeli, Y., C. Taviot-Gueho, J. P. Besse, J. P. Morel, N. Morel-Desrosiers. 2000. Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc-aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetry study. - *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 791-796.
- Hibino, T., Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima. 1995. Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heat treatment. - *Clays and Clay minerals*, 43, 427-432.
- Hudson, M., S. Carlino, D. Apperty. 1995. Thermal conversion of layered (Mg/Al) double hydroxide to the oxide. - *J. Mater. Chem.*, 5, 323-329.
- Miyata, S. 1980. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. - *Clays and Clay minerals*, 28, 50-56.
- Miyata, S. 1983. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. - *Clays and Clay minerals*, 31, 305-311.
- Mizota, T., N. Petrova, N. Nakayama. 2001. Entropy of zeolitic water. - *J. Thermal Anal. and Calorimetry*, v. 64, 211-217.
- Pesic, L., S. Sulipurovic, V. Markovic, D. Vucelic, W. Jones. 1992. Thermal characteristic of synthetic hydrotalcite-like material. - *J. Mater. Chem.*, 2, 1069-1073.
- Petrova, N., L. Filizova, G. N. Kirov. 1995. Calorimetric study of Na-K ion - exchange in clinoptilolite. - In: *Natural Zeolites '93, Occurrence, Properties, Use*, D. W. Ming, F. A. Mumpton (eds), Brockport, N. Y., 281-287.
- Petrova, N., G. Kirov. 1995. Zeolitization of glasses: a calorimetric study. - *Thermochim. acta*, 269/270, 443-452.
- Petrova, N., D. Kirov. 1995. Heats of immersion of clinoptilolite and its ion-exchanged forms: A calorimetric study. - *Journal of Therm. Anal.*, v. 43, 323-327.
- Petrova, N. 1997. Enthalpy of formation of chabazite, heulandite and clinoptilolite. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 50, 4, 69-72.
- Petrova, N., L. Filizova, G. N. Kirov. 1997. Calorimetric study of ion-exchange of clinoptilolite and mordenite at different temperatures. - In: *Natural Zeolites, Sofia '95*, G. Kirov, L. Filizova, O. Petrov (eds) Pensoft, Sofia-Moscow, 173-181.
- Petrova, N., T. Mizota, K. Fujiwara. 2001. Hydration heats of zeolites for evaluation as heat exchangers. - *J. of Thermal Anal. and Calorimetry*, v. 64, 157-166.
- Petrova, N., T. Mizota, Ts. Stanimirova, G. Kirov. 2002. Hydration enthalpy of hydrotalcite low-temperature metaphases. - *J. Mineral. Petrolog. Sci.* v. 97, 1-6.
- Petrova, N., T. Mizota, Ts. Stanimirova, G. Kirov. 2003. Sorption of water vapor on a low-temperature hydrotalcite metaphase: calorimetric study. - *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 63, 139-145.
- Petrova, N., Ts. Stanimirova. 2004. Anion exchange of a benzoate-intercalated layered double hydroxide: a calorimetric study. - In: *13th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry*, September 12-19, Chia Laguna, Sardinia, Italy, Abstracts, p. 337

- Rey, F., V. Fornes. 1992. Thermal decomposition of hydrotalcites. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 2233-2238.
- Stanimirova, Ts., N. Petrova. 1999a. DTA and TG study of minerals from the hydrotalcite - tokovite isomorphic series: I. Influence of Mg-Ni substitution. - *Comp. rend. Academ. bulg. Sci.*, 52, 1-2, 53-56
- Stanimirova, Ts., N. Petrova. 1999b. DTA and TG study of minerals from the hydrotalcite - tokovite isomorphic series: II. Influence of the M^{2+}/M^{3+} cation ratio. - *Comp. rend. Academ. bulg. Sci.*, 52, 11-12, 59-62.
- Stanimirova, Ts., I. Vergilov, G. Kirov, N. Petrova. 1999. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. - *J. Mater. Sci.*, v. 34, 4153-4161.
- Stanimirova, Ts., N. Piperov, N. Petrova, G. Kirov. 2004. Thermal Evolution of Mg-Al-CO₃ Hydrotalcites. - *Clay Minerals*, 177-191.
- Vaysse, C., L. Guerlou-Demourgues, C. Delmas. 2002. Thermal evolution of carbonate pillared layered double hydroxides with (Ni, L) (L=Fe, Co) based slabs: grafting or nongrafting of carbonate anions? - *Inorg. Chem.*, 41, 6905-6913.