

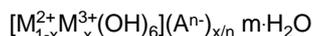
Nanocomposti ibridi da argille anioniche

di Francesco Basile, Giuseppe Fornasari e Angelo Vaccari

La struttura delle argille anioniche, la flessibilità compositiva e i metodi preparativi sono descritti con particolare riferimento alla possibilità di inserire specie anioniche nell'interstrato. Le applicazioni, catalitiche o come elettrodi selettivi, di argille anioniche intercalate sono descritte insieme alle possibilità di ottenere nuovi materiali nanocristallini ibridi e polimeri intercalati.

Le argille anioniche sono presenti in natura come minerali a varia composizione. Il più studiato di questi minerali è senza dubbio l'idrotalcite la cui formula è $[\text{Mg}_6^{2+}\text{Al}_2^{3+}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Per cui l'appellativo "composti tipo idrotalcite" viene spesso utilizzato come nome generico per indicare la struttura di questa classe di composti.

La struttura a strati di questi composti

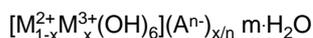


denominati per contrapposizione con le argille (cationiche) propriamente dette, presenta uno strato inorganico costituito da Mg/Al(OH) carico positivamente ed anioni nell'interstrato che bilanciano la carica. Nelle argille anioniche i cationi (Mg/Al nell'idrotalcite) sono coordinati ottaedricamente con ioni OH⁻, gli ottaedri giacciono su una faccia e condividono fra loro uno spigolo (Figura 1), ricalcando la struttura della brucite Mg(OH)₂ [1, 2]. La presenza di Al genera un eccesso di carica positiva nello strato che è bilanciato dalla presenza di anioni nell'interstrato, le posizioni libere nell'interstrato sono colmate dalla presenza di molecole di H₂O. Le marcate differenze fra strato ed interstrato fanno sì che questi composti siano intrinsecamente ibridi ovvero costituiti da uno strato cationico solido e da un'interfaccia anioni-

ca mobile. L'altezza dell'interstrato, ovvero la separazione fra due strati è definita "Gallery" e la sua misurazione risulta determinante per caratterizzare la struttura. La struttura idrotalcitica è descritta da una cella romboedrica (parametri a e c) con simmetria 3R, l'altezza della cella lungo l'asse C (Figura 1) è tre volte la dimensione strato-interstrato (C') per cui estremamente caratteristico è il riflesso 003 che permette di stabilire attraverso l'analisi XRD (Figura 2) direttamente la dimensione strato-interstrato (C'). Sul piano la struttura è costituita da una dispersione omogenea e disordinata dei cationi. Gli ottaedri Al(OH)₆ risultano leggermente distorti (Figura 2, riflessi 015 e 018 non simmetrici). La dimensione dei cristalli in genere risente di una crescita preferenziale lungo l'asse c [1, 2].

Variabili compositive

La descrizione dei composti ibridi



passa attraverso la comprensione della

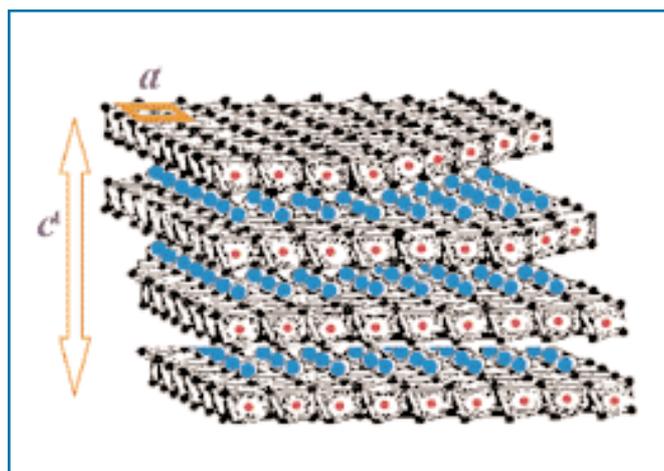


Figura 1 - Struttura delle argille anioniche di formula $\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_6(\text{CO}_3^2-)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (• M²⁺, M³⁺, ● OH⁻, ● CO₃²⁻)

flessibilità strutturale di ciascuna parte delle argille anioniche a cominciare dallo strato cationico. Il campo di esistenza dello strato cationico è caratterizzato dal rapporto M²⁺/M³⁺ ovvero dal valore di (x) che deve essere compreso fra 0,33 e 0,20, anche se in alcuni casi vengono riportati composizioni con 0,1 < x < 0,5. Per i composti Mg/Al il valore massimo della x è comunque vicino a 0,33 che costituisce la quantità oltre la quale si hanno gruppi Al(OH)₆ vicinali. Il tipo di catione è limitato dal raggio ionico di Mⁿ⁺ compreso tra 68 e 90 pm, dalla ste-

Lavoro presentato al workshop, organizzato da Federchimica e Cnr, "Le nanotecnologie nella catalisi eterogenea: prospettive di sviluppo per processi puliti e ad alta selettività". Milano, 10 luglio 2001.

F. Basile, G. Fornasari, A. Vaccari, Dipartimento di Chimica industriale e dei materiali - Università di Bologna - Viale Risorgimento, 4 - 40131 Bologna. basile@ms.fci.unibo.it

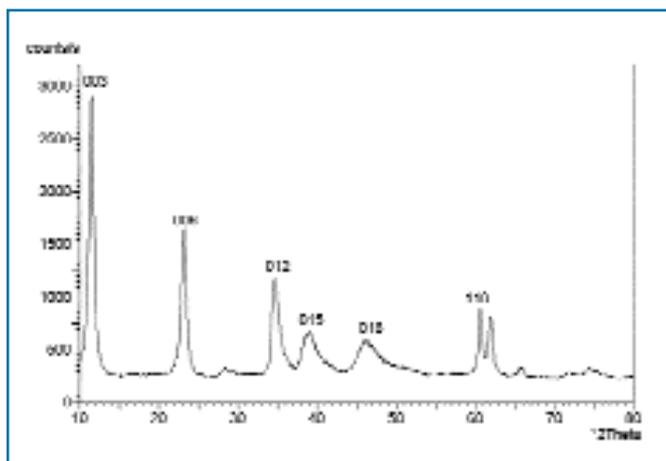


Figura 2 - Diffratogramma RX ed indici di Miller dei principali riflessi di un idrotalcite $[Mg_{71}^{2+}Al_{29}^{3+}(OH)_2](CO_3)_{14,5} \cdot m \cdot H_2O$

reochimica degli ioni, essendo limitante la coordinazione ottaedrica e dalla stabilità dello stato di ossidazione per cui non si conoscono idrotalciti contenenti Ti^{3+} . La struttura dell'argilla anionica Li/Al risulta significativa in quanto il rapporto fra gli ioni è fisso e pari a 2 $[Li+Al]_2^{3+}(OH)_6(A^n)_{1/n} \cdot m \cdot H_2O$ e l'arrangiamento spaziale è tale da non consentire la presenza di $Li^+(OH)$ vicini. Una struttura analoga ai composti Li/Al è quella contenente Ca (idrocolumbite), caratterizzata, oltre che da una distribuzione ordinata dei cationi, anche dalla presenza di ottaedri di OH aperti verso l'interstrato. Tali composti potrebbero essere utilizzati anche per la sintesi di argille anioniche contenenti La^{3+} . Nuove formulazioni riguardanti lo strato cationico sono state recentemente rivendicate. Cationi di metalli nobili quali

10% mantenendo una buona cristallinità dell'idrotalcite [5, 6]. Infine La e Ca sono difficili da inserire per le loro dimensioni elevate e per la tendenza a formare carbonati stabili. La preparazione di argille anioniche contenenti nitrati ha reso possibile l'inserimento di percentuali di La^{3+} , evidenziato da uno spostamento significativo di tutte le righe di diffrazione del diffratogramma XRD.

Le argille anioniche sono preparate facilmente per coprecipitazione a partire dai nitrati degli elementi aggiunti a pH controllato in una soluzione contenente l'anione desiderato. In questa fase sono sempre possibili contaminazioni da parte di carbonati presenti nell'atmosfera o in soluzione qualora si voglia preparare un'idrotalcite con anioni diversi da carbonati. L'idrotalcite prima di essere essiccata deve essere filtrata e lavata. Vie alter-

native per modificare la composizione dell'interstrato sono: la "ricostruzione" ovvero la calcinazione a temperatura tale da eliminare gli anioni e successiva digestione in soluzione con l'anione desiderato (sfruttando l'effetto "memoria" delle argille anioniche) o direttamente lo scambio anionico in soluzione dove l'utilizzo di un agente di swelling come il glicoletilenico può facilitare la preparazione.

Evoluzione termica

L'evoluzione termica delle argille anioniche è caratterizzata da due transizioni endotermiche che avvengono a temperature di 100-300 °C e 400-900 °C, rispettivamente. Le transizioni corrispondono alla perdita dell' H_2O dell'interstrato ed alla condensazione degli OH⁻ dello strato cationico contemporaneamente alla perdita dell'anione presente nell'interstrato. Durante la prima trasformazione diminuisce la dimensione dell'interstrato (galleria); durante la seconda trasformazione è possibile invece generare un'elevata porosità controllata (area superficiale 100-300 m²/g) dovuta all'evoluzione delle specie anioniche e dell'acqua dalla struttura. La struttura ossidica generata mantiene la distribuzione omogenea dei cationi per cui, grazie all'interdispersione degli elementi, è possibile generare proprietà basiche e ossido-riduttive interagenti. Le idrotalciti e gli ossidi derivanti con dimensione dei cristalliti inferiore ai 10 nm sono utilizzati in diversi campi:

- 1) catalizzatori e supporti multicomponenti,

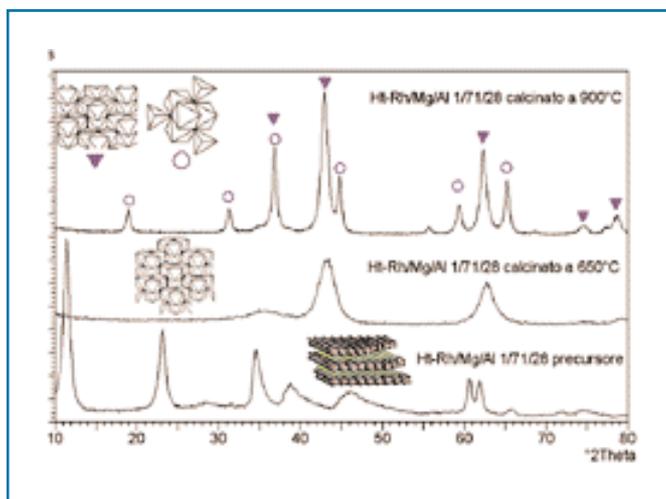


Figura 3 - Evoluzione termica di un'idrotalcite $[Rh^{3+}Mg_{71}^{2+}Al_{29}^{3+}(OH)_2](CO_3)_{14,5} \cdot m \cdot H_2O$ essiccata (fase tipo idrotalcite), calcinata a 650 °C (fase MgO difettiva) e calcinata a 900 °C (fase tipo MgO e tipo spinello $MgAl_2O_4$)

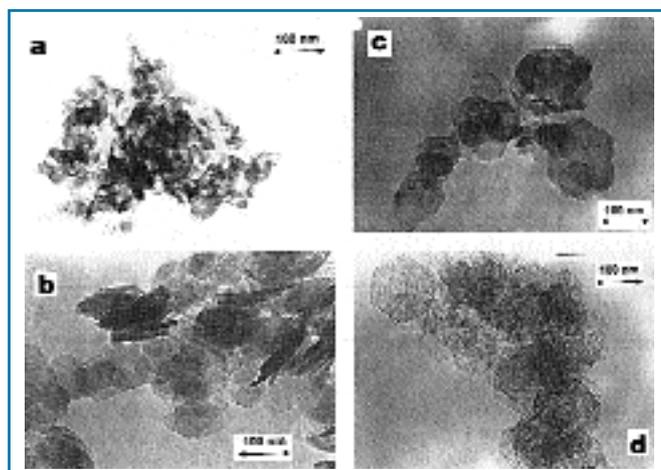


Figura 4 - Immagine TEM della dimensione e della forma dei nanocristalliti di argille anioniche preparate: a) senza trattamento idrotermale, b) con trattamento idrotermale a 80 °C, c) con trattamento idrotermale a 120 °C, d) dopo calcinazione a 450 °C del campione preparato per trattamento idrotermale a 120 °C

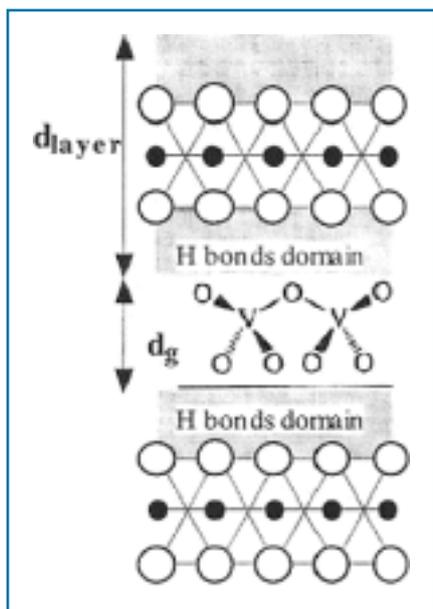


Figura 5 - Orientamento dell'anione pirovanadato in un'argilla anionica $LiAl_2(OH)_6(V_2O_7)_{1/4}^{4-}$

2) scavenger di alogeni, ritardanti di fiamma, assorbenti per purificazione di H_2O ,

3) in applicazioni farmaceutiche [1, 2].

L'evoluzione termica di un'argilla anionica contenente Rh/Mg/Al analizzata attraverso la diffrazione a raggi X (Figura 3) mostra due cambiamenti di fase. Nel campione calcinato a 650 °C la struttura dell'argilla anionica ha lasciato il posto alla fase $(Mg/Al)O_x$ ossido misto difettiva, costituita da un arrangiamento simile a quello dell' MgO , con vacanze anioniche ed una consistente presenza di cationi in coordinazione tetraedrica (che richiama la struttura dello spinello $MgAl_2O_4$). Nel campione calcinato a 900 °C vi è un ulteriore riarrangiamento con formazione di un'effettiva fase spinello e di una fase MgO molto vicina a quella ideale [4]. Per riduzione è possibile ottenere nano particelle di metallo stabilizzate sulla superficie ed utilizzabili in processi ad alta temperatura (Figura 4).

La morfologia dell'argilla anionica può essere modificata attraverso un processo idrotermale per cui si ottiene un notevole aumento delle dimensioni delle particelle soprattutto sul piano (particelle esagonali).

Di notevole interesse è la capacità di questa struttura di mantenere la medesima morfologia dopo calcinazione e trasformazione in ossido misto (Figura 5). Tale capacità conferma che la decomposizione è un processo di collasso topotattico degli strati uno sull'altro.

Tabella - Esempi di argille anioniche pilastrate e relativa altezza dell'interstrato

Argille anioniche	Agente pilastrante	Altezza strato (nm)	Area superficiale (m^2g^{-1})
Zn/Al	$V_{10}O_{28}^{6-}$	1,19-1,23	169
Li/Al	$V_4O_{12}^{4-}$	0,95	n.d.
Mg/Al	$Mo_7O_{26}^{6-}$	1,22	71
Zn/Al	$\alpha-(H_2W_{12}O_{40})^{6-}$	1,46	63
Zn/Al	$\alpha-(SiV_3W_9O_{40})^{7-}$	1,46	155
Mg/Al	$PV_3W_9O_{40}^{9-}$	1,20	136
Mg/Al	$Fe(CN)_6^{4-}$	1,10	246
Mg/Al	$Fe(CN)_6^{3-}$	1,10	235

Stabilità dell'interstrato

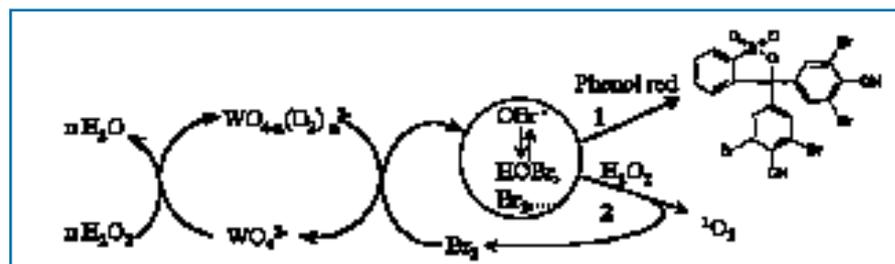
L'interstrato è composto da anioni e da H_2O . L'interazione degli anioni con l'interstrato è mediato in molti casi attraverso un legame idrogeno. Non vi sono limitazioni alla presenza di anioni nell'interstrato se non quelli dovuti al metodo preparativo. Tuttavia è difficile evitare la contaminazione da CO_3^{2-} se non si lavora in atmosfera inerte (N_2) e con reagenti non contaminati; la preparazione per coprecipitazione permette di ottenere solo anioni stabili nell'intervallo di coprecipitazione 8-11, mentre gli altri metodi possono essere utilizzati per inserire anioni stabili anche a pH diversi. La difficoltà nell'effettuare lo scambio ionico è dovuta alla densità di carica elevata delle argille anioniche rispetto a quelle cationiche. La scala di affinità per i cationi monovalenti è: $OH^>F^>Cl^>Br^>NO_3^>I^-$ e per i cationi bivalenti che generalmente sono significativamente più affini rispetto a quelli monovalenti è: $CO_3^{2-}>HPO_4^{2-}>CrO_4^{2-}>SO_4^{2-}>MO_4^{2-}$. Per cui X^- e NO_3^- sono gli anioni favoriti per lo scambio ionico [2].

La specie anionica presente è chiaramente influenzata dal pH di esistenza; tale dipendenza è stata ampiamente studiata per metalli di transizione come il V che danno origine in soluzione a numerose specie anioniche (deca-, meta-, piro-vanadati) fortemente influenza-

te dal pH. Solo un'attenta selezione del pH rende possibile la presenza di una fase pura, tuttavia, la presenza di un pH superficiale diverso da quello in soluzione, perché influenzato dalla basicità del Mg, rende complessa, in alcuni casi, la selettiva inserzione di una specie anionica.

La stabilità termica degli anioni è un altro parametro significativo nella preparazione di materiali nanostrutturati puri. Lo ione pirovanadato può essere utilizzato come esempio per evidenziare l'effetto della temperatura sulla composizione dell'interstrato nel campione $LiAl_2(OH)_6(V_2O_7)_{1/4}^{4-}$. Lo ione pirovanadato si trasforma prima in metavanadato (100 °C), successivamente in polivanadato (fra i 150 ed i 300 °C) e quindi a temperature più elevate reagisce con lo strato cationico per dare $LiVO_3$.

Lo studio dello ione pirovanadato (V_2O_7)⁴⁻ è un utile esempio per illustrare le possibili orientazioni e le interazioni all'interno dell'interstrato. L'altezza dell'interstrato sembra non modificare né l'orientazione dell'anione con l'asse V-V parallelo agli strati (0,50 nm) né quella con l'asse V-V perpendicolare agli strati (0,78 nm) tuttavia la prima ipotesi è consistente con la dimensione dell'interstrato ipotizzando la presenza di uno ione idrato [2], ovvero di un'interazione strato-interstrato mediata dal legame idrogeno dell' H_2O .



Schema - Schema di reazione semplificato dell'attivazione dell' H_2O_2 e dello stadio successivo di brominazione condotto utilizzando un'argilla anionica contenente tungstati

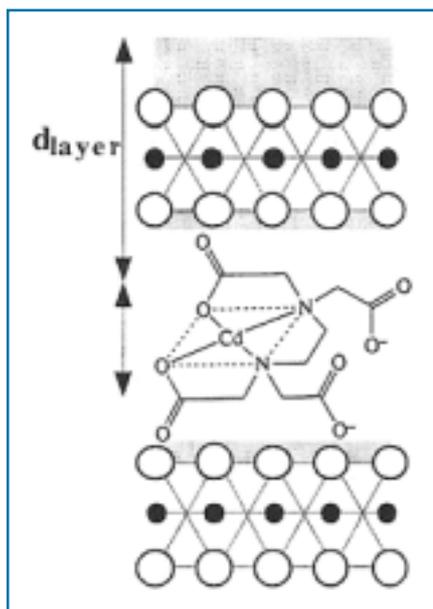


Figura 6 - Struttura dell'argilla anionica contenente $Cd(edta)^{2-}$, intermedio nella preparazione di nanoparticelle semiconduttori

Argille anioniche pilastrate

Le argille anioniche analogamente a quelle cationiche possono essere pilastrate sebbene in questo caso la minore altezza dell'interstrato e la maggiore carica specifica limitano l'accessibilità all'interstrato. L'altezza dell'interstrato e la sua accessibilità, misurata attraverso misure di porosità, sono indicative dell'avvenuta pilastrazione. La presenza di polianioni ad alta carica e di grandi dimensioni produce sia un aumento delle

dimensioni dell'interstrato sia una maggiore accessibilità, essendo sufficienti una quantità di molecole minori per bilanciare la carica dello strato cationico. Esempi di argille pilastrate sono riportate in Tabella.

La preparazione di argille pilastrate contenenti eteropolianioni non dà vita a composti stabili ad elevata temperatura [7, 8]. Ad alte temperature infatti, l'elevata attività può essere attribuita alla dispersione degli eteropolianioni all'interno della struttura ossidica. Al contrario l'attività a bassa temperatura (fino a 200-250 °C) è caratterizzata dalla possibilità di avere eteropolianioni dotati di "shape selectivity" o, nelle reazioni con H_2O_2 , di facilitare il trasferimento di fase dell' H_2O_2 dalla fase acquosa alla fase organica, grazie alla presenza dell'interstrato, che agisce come fase "quasi-liquida". Un esempio specifico riportato recentemente [9] evidenzia come gli anioni tungstati possono essere utilizzati per reazioni biomimetiche o per formare singoletti di ossigeno attraverso il processo descritto nello Schema: in questa reazione è possibile effettuare reazioni di brominazione utilizzando bromuri invece di Br_2 in condizioni di reazione poco severe (25 °C, $6 < pH < 8$). Le metallocianine o le metalloporfirine possono essere inserite all'interno dell'interstrato per scambio con un anione organico ingombrante. Alcuni di questi campioni sono stati utilizzati come catalizzatori, biomimetici per attivare diossigeni o perossidi a temperatura ambiente al fine di ossidare tioli a disolfuri

e fenoli a chinoni insolubili in acqua. L'inserzione nell'argilla anionica ne migliora la stabilità durante reazione e permette di recuperarli per filtrazione [10]. L'utilizzo di questi materiali per reazioni fotocatalitiche è un aspetto di sicuro interesse grazie alla stabilizzazione della specie intercalata.

In campi diversi dalle applicazioni catalitiche sono di notevole interesse le argille anioniche contenenti nell'interstrato ioni $Fe(CN)_6^{3-}$ e $Fe(CN)_6^{4-}$, facilmente preparate per scambio dai nitrati e ad elevata accessibilità dell'interstrato [11]. Tali composti trovano applicazioni come setacci molecolari per separare miscele di gas ($H_2/O_2/N_2$, e $C_2H_4/aria$). Inoltre, analogamente alle argille anioniche contenenti poliossometallati, possono essere utilizzati come elettrodi ionoselettivi modificati.

Applicazioni innovative

La preparazione di nanoparticelle di CdS e Cd-ZnS da utilizzare come semiconduttori per detector è stata effettuata intercalando $Cd(edta)^{2-}$ e $Zn(edta)^{2-}$ all'interno di un'argilla anionica e facendo reagire il composto con Na_2S [12]. La dimensione dell'interstrato si è mantenuta costante durante la reazione con Na_2S (0,3 nm) permettendo di controllare la dimensione delle particelle ed ottenendo particelle subnanometriche (Figura 6).

La preparazione di argille anioniche con anioni organici permette di identificare due diversi comportamenti: gli anioni

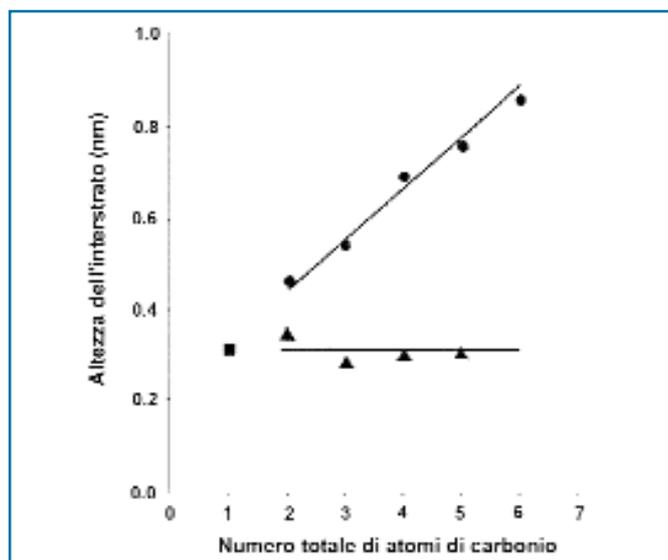


Figura 7 - Altezza dell'interstrato in funzione del numero di atomi di C contenuti in anioni di acidi mono e di carbossilici lineari

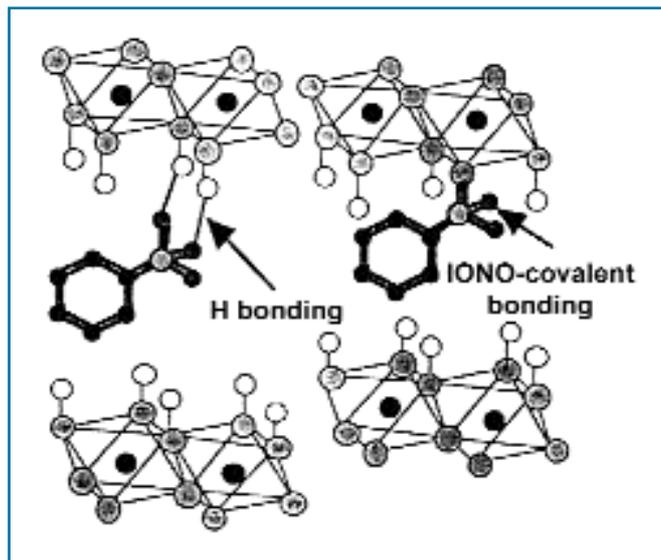


Figura 8 - Modello d'interazione di anioni organici attraverso legame idrogeno o attraverso legame covalente ottenuto per grafting dell'anione con lo strato cationico

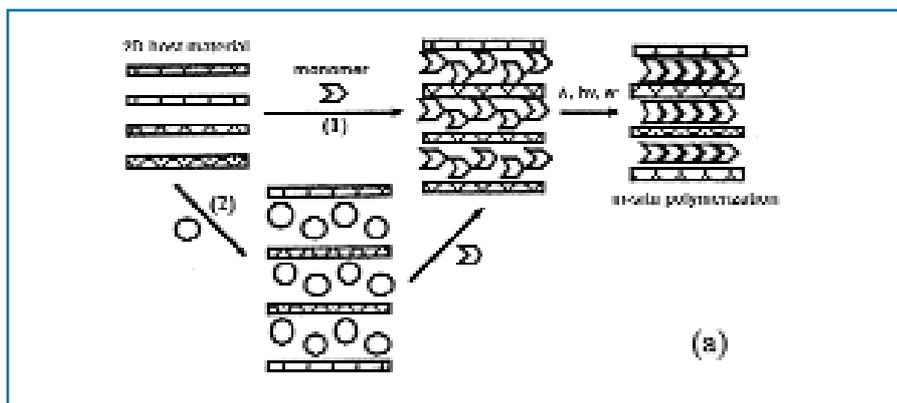


Figura 9 - Argille anioniche intercalate con polimeri: metodo di preparazione in due stadi: 1) inserimento del monomero, 2) polimerizzazione in situ

monocarbossilici si posizionano con l'asse inerziale principale parallelo al piano dello strato, al contrario, gli anioni dicarbossilici si posizionano verticalmente, come evidenziato dall'aumento lineare della dimensione dell'interstrato all'aumentare del numero di atomi di carbonio (Figura 7). Questi ultimi possono quindi essere utilizzati per aumentare l'altezza della galleria e facilitare lo scambio anionico. Infatti la sintesi di argille anioniche pilastrate con anioni di grandi dimensioni avviene con un'efficienza maggiore se si prepara l'argilla anionica per coprecipitazione con l'anione tereftalato e quindi si procede con lo scambio di anione a pH controllato (4,5).

Un numero notevole di anioni carbossilati, fosfonati e sulfonati sono stati intercalati fra gli strati per formare materiali ibridi. I composti sono stati preparati utilizzando argille anioniche contenenti Zn/Al o Cu/Cr [13]. Alcuni di questi anioni possono essere graffiati attraverso riscaldamento termico e reazione fra gli ossidrili dello strato e l'anione organico (Figura 8). In questo modo è possibile creare gallerie di dimensioni controllate ed ambienti utili per reazioni stereospecifiche. Tali arrangiamenti favoriscono, inoltre, la capacità di scambio di questi materiali grazie ad un'elevata accessibilità degli strati. Questi composti possono essere utilizzati come scambiatori di ioni o per costruire film sottili di carbonio attraverso un processo di polimerizzazione *in situ* e successiva pirolisi del polimero formato. I film sottili possono essere liberati attraverso dissoluzione dell'argilla anionica con HCl 0,1 M [14]. Ulteriori applicazioni di questi materiali ibridi sono in studio, considerato il carattere innovativo di questi materiali.

È possibile infine ottenere argille anioniche intercalate con polimeri attraverso

tre metodi preparativi:

- 1) inserzione e polimerizzazione *in situ*;
- 2) scambio diretto;
- 3) riempimento di strati con materiale ospite.

Dai recenti studi la polimerizzazione *in situ* sembra la più efficace [15] (Figura 9): in questo modo è possibile inserire principalmente polisulfonati e poliacrilati ma anche polivinilalcoli ed altri polimeri. I materiali ibridi godono di proprietà specifiche e possono dar vita a polimeri conduttori o a materiali resistenti alla fiamma, essendo inseriti in una matrice che funzioni da ritardante di fiamma. Anche nel caso dei polimeri la regione dell'interstrato può essere utilizzato per effettuare reazioni complesse e per produrre materiali innovativi, infatti l'orientazione dei monomeri e influenzata dalla distribuzione di carica dalla dimensione dell'interstrato e dall'interazione con gli strati cationici, per cui è possibile Taylorizzare polimerizzazioni stereospecifiche.

Conclusioni

In conclusione le argille anioniche, grazie alla flessibilità preparativa che coinvolge sia lo strato cationico sia quello anionico, possono essere utilizzate come materiali ibridi dalle proprietà specifiche per promuovere reazioni complesse o come materiali nanocristallini dalle proprietà controllabili per diverse applicazioni (scambiatori ionici, sequestranti, setacci molecolari, elettrodi ione-selettivi ecc.). In contemporanea è in forte sviluppo lo studio e l'utilizzo delle argille anioniche come strutture ospiti per la preparazione, di materiali con proprietà controllate, grazie alle caratteristiche dell'interstrato. Fra gli utilizzi recentemente promossi vi sono la preparazione

di film di carbonio a porosità controllata e la preparazione di nanoparticelle di CdS-ZnS con proprietà di semiconduttori. Infine la recente preparazione di materiali polimerici intercalati fra gli strati dell'argilla anionica apre il campo a nuove applicazioni che uniscono le diverse caratteristiche dei componenti di questi materiali ibridi. In particolare sono in sviluppo applicazioni per polimeri conduttori o resistenti alla fiamma. Tuttavia, lo sviluppo di questi materiali ed il loro utilizzo è ancora allo stadio iniziale per cui le caratteristiche e le possibilità di applicazione rimangono largamente inesplorate.

Bibliografia

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, 1991, **11**.
- [2] F. Trifirò, A. Vaccari, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood *et al.* (Eds.), Pergamon, Oxford, 1996, Vol. 7, 251.
- [3] L. Basini, G. Fornasari *et al.*, *EP101,059*, 1996, assegnato a Snamprogetti.
- [4] F. Basile, G. Fornasari *et al.*, *Applied Clay Science*, 2000, **16**, 185.
- [5] S. Velu, D.P. Sabde *et al.*, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3451.
- [6] F. Basile, G. Fornasari, A. Vaccari, *Catalytic Activity of Layer Double Hydroxide or Hydrotalcite Anionic Clays*, in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. Hubbard (Ed.), Dekker, New York, in press.
- [7] F. Basile, A. Vaccari, *Application of hydrotalcite-type anionic clays (layer double hydroxide) in catalysis*, in *Layer Double Hydroxides*, V. Rives (Ed.), Nova Publisher, New York, in press.
- [8] E.A. Gardner, S.K. Yun *et al.*, *Applied Clay Science*, 1998, **13**, 479.
- [9] B. Sels, D. Devos *et al.*, *Nature*, 1999, **400**, 855.
- [10] T.J. Pinnavaia, M. Chibwe *et al.*, *Applied Clay Science*, 1995, **10**, 117.
- [11] S. Therias, C. Mousty, *Applied Clay Science*, 1995, **10**, 147.
- [12] K. Itaya, H.C. Chang, I. Uchida, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 264.
- [13] T. Sato, H. Okuyama *et al.*, *React. Solids*, 1990, **8**, 63.
- [14] V. Prévot, C. Forano, J.P. Besse, *Applied Clay Science*, 2001, **18**, 3.
- [15] K. Putyera, T.J. Bandoz *et al.*, *Applied Clay Science*, 1995, **10**, 177.
- [16] F. Leroux: comunicazione al Congresso del gruppo francese di studi dei materiali d'inserzione, 20-23 marzo 2001, Balaruc-les-Bains (F).