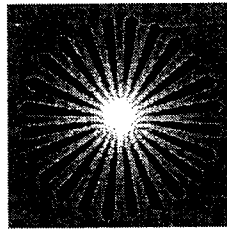


١٤٠٠١٤



دانشگاه پیام نور
مرکز تبریز
دانشکده علوم پایه
گروه علمی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان :

**تهیه نانوذرات لایه ای هیدروکسیدی دوگانه Zn-Al حاوی Mn^{2+} و Fe^{3+} با نسبت‌های
فلزی متفاوت و بررسی میزان تبلور و اندازه ذرات آنها**

استاد راهنما:

۱۳۸۹ / ۸ / ۲۴

دکتر ذوالفقار رضوانی

استاد مشاور:

گروه آزمایشات مدرک علمی تبریز
نسبت مدرک

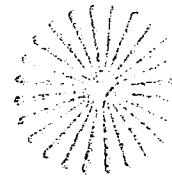
دکتر کاملیا نجاتی

پژوهشگر:

تراب ابراهیم زاده مشکنیر

شهریور ۱۳۸۹

۱۴۵۵۱۶



دانشگاه پیام نور
په
باستفالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه: تهیه نانو ذرات لایه ای هیدروکسیدی دوگانه Zn - Al حاوی Mn^{+2} یا Fe^{+3} با
نسبتهای فلزی متفاوت و بررسی میزان تبلور و اندازه ذرات آنها

که توسط آقای تراب ابراهیم زاده مشگنبر تهیه و به هیأت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.
تاریخ دفاع ۸۹/۶/۱۳ نمره: ۱۹ (نوزدهم) درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیأت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیأت داوران	مرتبه علمی	امضاء
۱ آقای دکتر ذوالفقار رضوانی	استاد راهنما	دانشیار	
۲ خانم دکتر کاملیا نجاتی	استاد مشاور	استادیار	
۳ آقای دکتر عبدالعلی عالمی	استاد داور خارجی	استاد	
۴ آقای دکتر لطفعلی سقط فروش	استاد داور داخلی	استادیار	
۵ آقای دکتر بخشعلی معصومی	نماینده گروه علمی	استادیار	
۶ آقای دکتر سید مهدی عراقی	نماینده تحصیلات تکمیلی	استادیار	

نام خانوادگی دانشجو: ابراهیم زاده مشگنبر		
نام: تراب		
عنوان پایان نامه: تهیه نانوذرات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی Zn-Al حاوی Mn^{2+} و Fe^{3+} با نسبت‌های فلزی متفاوت و بررسی میزان تبلور و اندازه ذرات آنها		
استاد راهنما: آقای دکتر ذوالفقار رضوانی		
استاد مشاور: خانم دکتر کاملیا نجاتی		
درجه تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: معدنی
دانشگاه: پیام نور- مرکز تبریز	تاریخ دفاع: شهریور ۸۹	تعداد صفحات: ۱۱۸
چکیده:		
<p>در این کار پژوهشی ابتدا ترکیبات Zn-Al با ساختار لایه ای دوگانه هیدروکسیدی را با دو روش ترمال و تحت تابش پرتوهای میکروویو و به فرمول $Zn_3Al_1(OH)_8(CO_3)_{0.5}.nH_2O$ تهیه کردیم و سپس نانوذرات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی Zn-Mn-Al را با وارد کردن Mn(II) به جای بخشی از Zn(II) در ترکیب لایه های Zn-Al در چهار نسبت فلزی متفاوت را به روش هم‌رسوبی و به عمل آوری با دو روش ترمال و تحت تابش پرتوهای میکروویو و به فرمول $(Zn_{2-y}Mn_y)_{1.5}Al_1(OH)_8(CO_3)_{0.5}.nH_2O$ با مقدار $y=0.2, 0.4, 0.6$ سنتز کردیم. سپس نانوذرات لایه دوگانه هیدروکسیدی Zn-Al-Fe را با وارد کردن Fe(III) به جای بخشی از Al(III) در ترکیب لایه های Zn-Al در نسبت‌های فلزی مختلف و به فرمول $Zn_3(Al_{1-y}Fe_y)_1(OH)_8(CO_3)_{0.5}.nH_2O$ با مقدار $y=0.2, 0.6$ و با دو روش ترمال و تحت تابش پرتوهای میکروویو تهیه کردیم. متوسط اندازه نانوذرات، ساختار لایه ای و شناسایی کیفی آنها توسط پراش اشعه ایکس (XRD)، مورفولوژی و ریخت شناسی ذرات، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تعیین شیوه های ارتعاشی گروهها توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) انجام گردید. رفتار حرارتی و تعیین ترکیب ماده توسط TGA و طیف سنجی جذبی اتمی (A.A.S) مورد بررسی قرار گرفت و همچنین با استفاده از معادله شرر قطر متوسط نانوذرات محاسبه شد و بطور خلاصه نتایج زیر حاصل شد.</p> <p>الف) نانوذرات لایه دوگانه هیدروکسیدی Zn-Al به عمل آوری شده با روش ترمال و میکروویو دارای ساختاری بلوری هستند، که این بلورها در سیستم هگزاگونال تبلور یافته اند.</p> <p>ب) یون فلز واسطه آهن (III) که در ترکیب لایه ها در محل یونهای آلومینیوم (III) قرار گرفته اند و با افزایش درصد آهن، بلورینگی و اندازه ذرات کاهش یافته و نیز از حالت هگزاگونال خارج شده و شکل کروی به خود می گیرند.</p> <p>ج) نانوذرات لایه دوگانه هیدروکسیدی حاوی یون فلز واسطه منگنز (II) بطور کامل تشکیل شده است. و با افزودن یون فلز واسطه منگنز (II) به نانوذرات Zn-Al به تدریج و با افزایش درصد منگنز اندازه ذرات کوچکتر</p>		

شده و نیز از حالت هگزاگونال خارج شده و شکل کروی به خود می گیرند. همچنین با افزایش درصد مولی منگنز میزان بلورینگی کاهش می یابد.

(د) با مقایسه منحنی های تجزیه حرارتی مشخص می شود که میزان آب تبلور و بین لایه ای نانوذرات به صورت مقابل $Zn-Al-CO_3 LDH > Zn-(AlFe)-CO_3 LDH > (ZnMn)-Al-CO_3 LDH$ از راست به چپ افزایش می یابد، این روند با شکل ذرات ارتباط مستقیمی دارد یعنی نمونه هایی با شکل ورقه های هگزاگونال به دلیل داشتن ضخامت کمتر و مساحت سطحی بیشتر، نسبت به نمونه های با شکل کروی، میزان جذب سطحی بالایی دارند.

(ه) از مقایسه روش ترمال با میکروویو نتیجه گیری می شود که سنتز با روش مایکروویو زمان سنتز را به طور قابل توجهی کاهش می دهد.

واژگان کلیدی: هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه (LDH), Zn-Al LDH, Zn-Al-Fe LDH, Zn-Mn- Al LDH بعمل آوری ترمال، بعمل آوری تحت امواج ریز موج، منگنز، آهن.

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: بررسی منابع

- ۱-۱. مقدمه ای بر ترکیبات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی..... ۱
- ۲-۱. ساختار LDH ها..... ۱
- ۳-۱. استخلاف کاتیونی لایه شبه بروسیتی..... ۴
- ۱-۳-۱. ماهیت کاتیونهای M^{II} و M^{III} و نسبت مولی کاتیون دو ظرفیتی به سه ظرفیتی..... ۴
- ۴-۱. بررسی پارامتر ابعادی سلول واحد a_0 و c_0 برای LDH ها..... ۶
- ۵-۱. فاصله پایه ای LDH ها..... ۸
- ۶-۱. فضای بین لایه ای، لایه دوگانه هیدروکسیدی..... ۸
- ۷-۱. صلبیت لایه ۱۰
- ۸-۱. تعیین جزئیات ماهیت ساختاری LDH ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)..... ۱۰
- ۹-۱. روشهای تهیه LDH ۱۷
- ۱-۹-۱. همرسوبی..... ۱۷
- ۲-۹-۱. فرآیند ترمال..... ۱۸
- ۳-۹-۱. فرآیند هیدرو ترمال ۱۸
- ۴-۹-۱. رسوبگیری در فوق اشباع پایین ۱۸
- ۵-۹-۱. رسوبگیری در شرایط فوق اشباع بالا..... ۱۹
- ۶-۹-۱. روش شامل هسته زایی مجزا و مراحل رشد بعدی..... ۱۹
- ۷-۹-۱. روش هیدروولیز اوره..... ۲۲
- ۸-۹-۱. روش تعویض یونی ۲۴
- ۹-۹-۱. دهیدراسیون با استفاده از اثر حافظه ای ساختار..... ۲۵
- ۱۰-۹-۱. روش هیدروترمال..... ۲۶
- ۱۱-۹-۱. جای دادن ثانویه..... ۲۶
- ۱۲-۹-۱. یک روش جای دادن شامل حل کردن و همرسوبی مجدد..... ۲۷
- ۱۰-۱. خواص و کاربردهای ترکیبات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی..... ۲۹
- ۲-۱۰-۱. کاربردهای دارویی و پزشکی..... ۲۹
- ۳-۱۰-۱. کاربردهای آرایشی و بهداشتی..... ۳۰
- ۴-۱۰-۱. کاربرد در محیط زیست و حذف آلاینده ها..... ۳۲
- ۱۱-۱. هدف از کار پژوهشی حاضر..... ۳۴

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲. مشخصات مواد اولیه.....	۳۶
۲-۲. دستگاهها و تجهیزات آزمایشگاهی.....	۳۶
۳-۲. روش تهیه نانوذرات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی Zn-Al حاوی Mn^{2+} و Fe^{3+}	۳۷
۱-۳-۲. سنتز Zn-Al CO_3 -LDH با استفاده از روش همرسوبی و به دنبال آن عملیات ترمال.....	۳۸
۲-۳-۲. سنتز Zn-Al CO_3 -LDH با استفاده از روش همرسوبی و به عمل آوری به کمک امواج مایکروویو.....	۳۹
۴-۲. سنتز نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+}	۴۰
۱-۴-۲. سنتز نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+} با استفاده از روش همرسوبی و به دنبال آن عملیات ترمال.....	۴۰
۲-۴-۲. سنتز نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+} با استفاده از روش همرسوبی و به عمل آوری به کمک امواج مایکروویو.....	۴۱
۵-۲. سنتز نانو ذرات Zn-Al حاوی یون فلز واسطه Fe^{3+}	۴۲
۱-۵-۲. سنتز نانو ذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+} با روش ترمال.....	۴۲
۲-۵-۲. سنتز نانو ذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+} با کمک تابش امواج مایکروویو.....	۴۳
۶-۲. سنتز نانوذره Mn-Al CO_3 -LDH با استفاده از روش همرسوبی و به دنبال آن عملیات هیدروترمال.....	۴۴
۷-۲. سنتز نانوذره ZnO با استفاده از روش همرسوبی.....	۴۵

فصل سوم: نتایج و بحث

۱-۳. بررسی شیوه های ارتعاشی نمونه ها با طیف سنجی FT-IR.....	۴۸
۱-۱-۳. بررسی FT-IR. نانو ذرات Zn-Al- CO_3 LDH تهیه شده به روش ترمال و تحت تابش مایکروویو.....	۴۸
۲-۱-۳. بررسی FT-IR نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+} تهیه شده به روش ترمال و تحت تابش مایکروویو.....	۵۱
۳-۱-۳. آنالیز FT-IR نانو ذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+} تهیه شده به روش ترمال و تحت تابش مایکروویو.....	۵۵
۲-۳. بررسی ساختار کریستالی نمونه ها بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD).....	۵۹
۳-۳. بررسی XRD نانو ذرات Zn-Al- CO_3 LDH تهیه شده به روش ترمال و تحت تابش مایکروویو.....	۶۱
۴-۳. بررسی مورفولوژیکی نانوذرات Zn-Al- CO_3 LDH تهیه شده به روش ترمال و تحت تابش مایکروویو.....	۶۴
۵-۳. بررسی طیف سنجی جذب اتمی (A.A.S) نمونه ۱.....	۶۵
۶-۳. بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+}	۶۸
۱-۶-۳. بررسی و مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+}	۷۵
۷-۳. بررسی مورفولوژیکی نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+} با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبش.....	۷۶
۸-۳. بررسی طیف سنجی جذب اتمی (A.A.S) نمونه نانو ذرات Zn-Al حاوی Mn^{2+}	۷۸
۹-۳. آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه های نانو ذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+}	۸۱
۱-۹-۳. بررسی و مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+}	۸۵

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۱۰-۳. بررسی مورفولوژیکی نانو ذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+} با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۸۶
۱۱-۳. بررسی طیف سنجی جذب اتمی (A.A.S) نمونه نانو ذرات Zn-Al حاوی Fe^{3+}	۸۸
۱۲-۳. بررسی رفتار حرارتی نمونه ۱،۵،۶ و ۱۱ با استفاده از آنالیز TGA.....	۹۰
۱۳-۳. نتیجه گیری.....	۹۷
پیشنهادهات.....	۹۸
پیوستها.....	۱۰۰
منابع.....	۱۰۸

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱. مقدمه ای بر ترکیبات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی

کشف ترکیبات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی^۱ به هیدروتالسیت های معدنی که طبقه بزرگی از مواد معدنی با ساختاری کاملا مشابه می باشند، بر می گردد. هیدروتالسیتها به یک طبقه از کلی های آنیونی تعلق دارند که ساختار آنها از به اشتراک گذاشتن لبه های واحدهای هشت وجهی $Al(OH)_6$ و $Mg(OH)_6$ که ایجاد تعداد زیادی لایه های دارای بار مثبت داده و این لایه ها بوسیله آنیونهای موازنه کننده بار و مولکولهای آب بین لایه ای از هم جدا می شوند [۱-۴]. هیدروتالسیت $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ نخستین بار در سال ۱۸۴۲ در کشور سوئد کشف شد و به صورت یک هیدروکسوکربنات Mg و Al است. فرمول مولکولی هیدروتالسیت و مواد مشابه آن نخستین بار بوسیله مانس^۲ در سال ۱۹۱۵ تعیین گردید. در سال ۱۹۴۲ فیکنیچت^۳ یک سری از ترکیبات هیدروتالسیتی را سنتز نمود و ساختار آنها را بصورت ورقه هایی با هیدروکسیدهای بین لایه ای در نظر گرفت. الما و تایلور^۴ [۵-۷] در سال ۱۹۶۰ ویژگیهای اصلی ساختاری ترکیبات لایه دوگانه هیدروکسیدی را بر پایه آنالیز پراش اشعه ایکس تک کریستال تعیین کردند. ترکیبات لایه ای دوگانه هیدروکسیدی، خاکهای رسی آنیونی نیز نامیده می شوند، زیرا بطور شگفت آوری بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی خاکهای رسی را نشان می دهند [۱] و همچنین واژه عمومی ترکیبات شبه هیدروتالسیت را نیز بکار می برند، احتمالا به خاطر اینکه بسیاری از خواص ماهیتی هیدروتالسیت (هیدروکسوکربنات Mg و Al) را از خود بروز می دهند. واژه لایه ای دوگانه هیدروکسیدی (LDH) از کارهای اولیه فیکنیچت، کسی که این ترکیبات را ساختارهای ورقه ای دوگانه نامیده، اخذ شده است، که یک ساختاری با هیدروکسیدهای بین لایه ای در نظر گرفت. این نظریه چندین سال بعد بر پایه آنالیز پراش اشعه ایکس تک کریستال منتفی شد و نتایج آنالیزها نشان داد که همه کاتیونها در لایه های مشابه و آنیونها و مولکولهای آب در نواحی بین لایه ای جای گرفته اند (شکل ۱-۲). با وجود این بایستی در نظر داشت که واژه هیدروتالسیت یا کلی های آنیونی به طور عمومی پذیرفته نشده است [۱].

۱-۲. ساختار LDH ها

ساختار ترکیبات لایه دوگانه هیدروکسیدی بر پایه ساختار بروسیت هاست $[Mg(OH)_2]$ ، در بروسیت هر

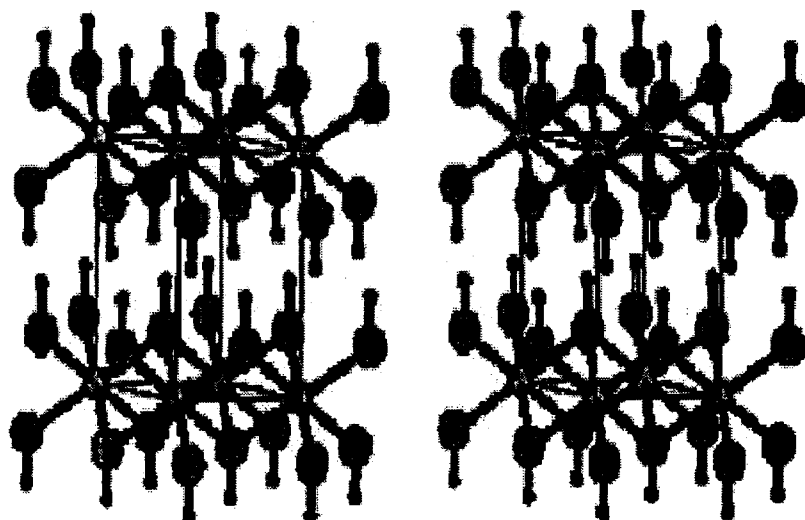
¹ Layered Double Hydroxide(LDH)

² Manasse

³ Feitknecht

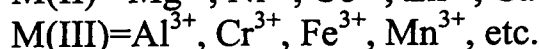
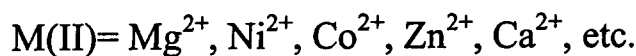
⁴ Taylor and Allman

یون منیزیم با آرایش هشت وجهی توسط یونهای هیدروکسید احاطه شده اند، همان طوری که در شکل (۱-۱) مشاهده می شود این واحد های هشت وجهی از تعداد زیادی لایه، با لبه های مشترک با یونهای هیدروکسیدی، که به طور عمود نسبت به صفحه لایه ها چیده شده اند و سپس لایه ها بر روی هم انباشته شده و تشکیل ساختار دو بعدی (بروسیت) را می دهند [۸].



شکل (۱-۱) تصویری شماتیک از ساختار لایه ای بروسیت

ساختار LDH ها در اثر جانشینی قسمتی از کاتیونهای دو ظرفیتی در یک شبکه بروسیتی با کاتیونهای سه ظرفیتی حاصل می شود [۹]. در نتیجه وارد کردن کاتیونهای سه ظرفیتی دانسیته بار مثبت لایه ها افزایش می یابد لذا برای خنثی نگه داشتن ترکیب، آنیونهای خنثی کننده بار و مولکولهای آب در ناحیه بین لایه ای قرار می گیرند. ترکیبات لایه دوگانه هیدروکسیدی یک گستره بزرگ از مواد دارای ساختار لایه ای و با فرمول عمومی $[M^{II}_{1-x} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot y H_2O$ هستند [۱۰]. به طوری که:



و A^{n-} آنیون بین لایه ای است که می تواند شامل:

(۱) آنیونهای معدنی مثل Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} و غیره باشد.

(۲) آنیونهای هتروپلی مثل $Mo_7O_{24}^{6-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$

(۳) کمپلکسهای آنیونی مثل $[IrCl_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$

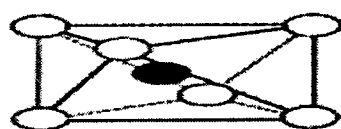
(۴) اسیدهای آلی مثل مالونیک، سوکسینیک اسید و... باشد.

(۵) لیگاندهای ماکروسیکل فلزی مثل کبالت فتالوسیانین و..... باشد..

بسیاری از LDH های سه تایی، شامل مخلوطهایی از کاتیونهای دو ظرفیتی و سه ظرفیتی مختلف و همچنین LDH های چهارتایی نیز گزارش شده است [۹]، آنها اندازه ذرات مختلفی وابسته به نوع روش سنتزی نشان می دهند و دارای دانسیته بار بالایی هستند (۲-۵ meq/g) که ایجاد نیروی الکترواستاتیک قوی بین لایه های بروسیت مانند و آنیونها می نماید، به همین دلیل LDH ها آنیونها، مخصوصا آنیونهای چند ظرفیتی را در ناحیه بین لایه ای، بخاطر جاذبه الکترواستاتیک قویتر، ترجیح می دهند [۱۱]. فاصله پایه^۵ LDH ها (فاصله مرکز یک لایه تا مرکز لایه مجاور) به طور واضح خیلی بزرگتر از فاصله پایه ای بروسیت هاست ($c_0=0.4766\text{nm}$) زیرا هیچ نوع آنیونی در این قسمت حضور ندارد. فاصله پایه لایه دوگانه هیدروکسیدی با نوع ترکیب بین لایه ای یا بطور دقیقتر اندازه آنیون و تعداد مولکولهای آب بین لایه ای ارتباط مستقیم دارد. ویژگیها و خواص نیروهای ضعیف بین لایه ها، مربوط به مشارکت نیروهای پراکندگی لاندن و پیوند هیدروژنی است.



واحد اکتاهدرال



کاتیون فلزی $M(II)$ یا $M(III)$

آنیون OH^-

شکل (۲-۱) ساختار یک ترکیب لایه ای دوگانه هیدروکسیدی

۳-۱. استخلاف کاتیونی لایه شبه بروسیتی

⁵ Basal Spacing

۱-۳-۱. ماهیت کاتیونهای M^{II} و M^{III} و نسبت مولی کاتیون دوظرفیتی به سه ظرفیتی

LDH ها با فرمول عمومی $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ نشان داده می شوند به طوری که M^{II} کاتیونهای دوظرفیتی مانند $Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ و غیره می باشد. و M^{III} کاتیون سه ظرفیتی مثل $Fe^{3+}, Al^{3+}, Ga^{3+}$ و... می باشد [۱۳]. برای بسیاری از LDH ها مقدار x (یا عبارتی دیگر نسبت کسر مولی $M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ در محدوده $0/2 < x < 0/33$ تشخیص داده شده است. ولی گستره این ترکیبات بزرگتر از حوزه فرمول بالا هست برای این که ترکیبات حاوی لیتیم تک ظرفیتی دارای ساختاری مشابه LDH ها و به فرمول $[Li Al_2(OH)_6]^+[A^{n-}]_{1/n} \cdot yH_2O$ نیز شناخته شده اند [۱۴].

یک سری از مطالعات تجربی برای تعیین مرز یونهای که می توانند LDH ها را تشکیل دهند، انجام گرفته است، برای مثال نقش شعاعهای یونی و اختلاف در شعاعهای یونی M^{II} و M^{III} و میزان حلالیت محصولات $M^{II}(OH)_2$ و $M^{II}(CO_3)$ در تشکیل LDH ها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵]. باترمن^۶ و همکارانش پایداری LDH های $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]Cl_x \cdot nH_2O$ را نسبت به هیدروکسیدهای فلزی/اکسیدهای فلزی آبدار مربوطه آنالیز کردند و نتیجه گرفتند پایداریها طبق ترتیب $Mg < Mn < Co \approx Ni < Zn$ برای M^{II} و ترتیب $Al < Fe$ برای M^{III} تغییر می کنند [۱۶]. اخیراً یک سری از مطالعات، بر روی عوامل ترمودینامیکی که تشکیل LDH ها را متاثر می کنند، گزارش شده است، مثلاً آنتالپی های تشکیل سری LDH های $Mg/Al-CO_3$ با نسبتهای مختلف Mg/Al اندازه گیری شده و با آنتالپی تشکیل مخلوطی از $Mg(OH)_2$ ، $Al(OH)_3$ ، $Mg(CO_3)$ و آب مقایسه شد و مشخص گردید که LDH ها به اندازه 10 تا 20 KJ/mol پایدارتر هستند [۱۷]. در مقالات و انتشارات اولیه اغلب تصور می شد که یونهای مثل Cu^{2+} که دچار واپیچش یان تلمر می شوند، تشکیل LDH نمی دهند مگر اینکه بوسیله کاتیونهای دیگر رقیق شوند اما برخلاف تصور LDH های دارای Cu^{2+} مثل $[Cu_{0.69}Cr_{0.31}(OH)_2]Cl_{0.31} \cdot 0.61H_2O$ و $Cu_2Al-LDH$ سنتز و شناسایی شدند [۲۳]. محاسبات نظری بر پایه اصول دینامیک مولکولی [۱۹] برای $Mg_nAl-LDHs$ نشان داد که ترکیب در حالت $n=3$ ($x=0.25$) خیلی پایدارتر هست و عملاً نیز بسیاری از هیدروتالسیت ها دارای این استوکیومتری هستند. گزارش شده که سنتز LDH هایی با آنیون بین لایه ای بنزوات یا ترفتالات از محلولی با نسبت مولی $Mg/Al=2$ منجر به LDH هایی دارای ترکیب مشابه می شود، اگر سنتز در دماهای متوسط انجام گیرد، اما در صورتی که واکنش تحت شرایط هیدروترمال انجام شود LDH هایی با نسبت مولی $Mg/Al=3$ تشکیل می شود همانظوری که قبلاً هم ذکر شد محصول

⁶ Bateman

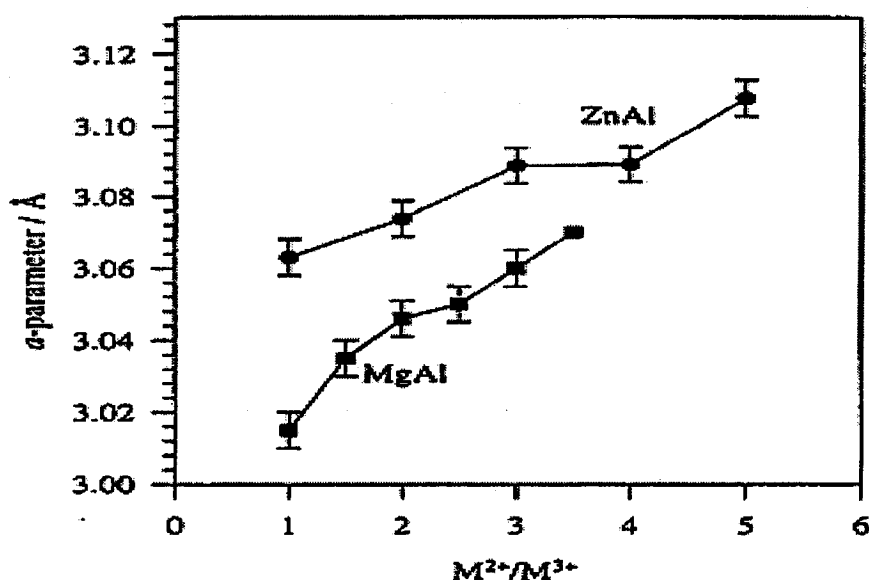
اخیر از نظر ترمودینامیکی بسیار مطلوب است [۲۰] برای محلولهایی با نسبت آغازین $Ni^{II}/Fe^{III} = 2$ گزارش شده که سنتز در شرایط هیدروترمال منجر به تشکیل LDH با نسبت $Ni^{II}/Fe^{III} = 3$ و $Ni^{II}Fe_2^{III}O_4$ میشود [۲۱]. و در تلاش برای سنتز $Co^{II}Al$ ، اکسایش جزئی کبالت (II) منجر به تشکیل LDH $Co^{II}_{0.7}Co^{III}_{0.3}$ می شود که با مهاجرت کامل یونهای Al^{3+} از لایه ها برای ایجاد گونه های اکسی آلومینیوم بین لایه ای همراه است [۲۲].

بسیاری از ادعاها مبنی بر این که LDH در استوکیومتری خارج از محدوده $0.2 < x < 0.33$ تشکیل می شوند [۱۲-۱۳]، با مقدار x کمتر از ۰.۰۷ برای $Mg/Ga-CO_3$ LDHs و مقدار x بزرگتر مثل ۰.۴۱-۰.۴۸ برای $M^{II}/M^{III}-CO_3$ LDHs ($M^{III}=Al, V$) و ($M^{II}=Mg, Ni, Co, Cu$) [۱۹-۱۴] و مقدار $x = 0.5$ برای $Fe^{II}/Fe^{III}-LDH$ [۲۰] گزارش شده است. پیشنهاد شده که واکنشهای تعویض یونی در pH های نسبتاً پایین یونهای M^{II} را از لایه ها شسته شده و بنابراین مقادیر بالایی از x ایجاد می کند [۲۱] با این حال مشکلات زیادی در تعیین دقیق مقادیر x در LDH ها وجود دارد، آنالیز عناصر فلزی یک LDH جامد، در صورتی که LDH سنتز شده دارای $M^{II}(OH)_2$ ، $M^{III}(OH)_3$ و یا دارای فازهای دیگری باشد، دارای خطای قابل ملاحظه ای است [۲۲]، در حالی که چنین فازهایی را گاهی اوقات می توان بوسیله XRD مشاهده نمود [۲۳-۲۸]. روشهای دیگر بعضی اوقات دلایل مستند بر ناخالصیهای فازی را فراهم می آورند، برای مثال میزان کمی از Co_3O_4 مخلوط شده با $Co^{III}Co^{II}Mg$ LDHs بوسیله روش FT-IR شناسایی می شود [۲۹]. یا حضور مقادیر قابل توجهی از اکسیدهای آهن (III) آمورف مخلوط شده با $Mg/Fe^{III}-LDHs$ با اسپکتروسکوپی موزباور دردمای ۴.۲K تشخیص داده می شود [۳۰-۳۱]. پیشنهاد شده که اگر هیچ تغییری در نسب Mg/Al بعد از شستوی $Mg/Al-CO_3$ LDH با محلول NaOH داغ مشاهده نشود، می توان نتیجه گیری کرد که گونه های اکسی آلومینیوم حضور ندارند [۳۰]. همچنین سازگاری میزان محتوای فلزی فاز توده ای (به عنوان مثال، با استفاده از ICP) و سطح آن (با استفاده از EDAX تعیین میگردد) یک گواه خوب برای تشکیل LDH تک فاز هست [۳۱]. همچنین استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری پوششگر (STEM) جفت شده با EDAX امکان تعیین ترکیب لایه ای LDH را در حضور ناخالصیهای غیر LDH، که دارای ذراتی با مورفولوژی کاملاً متفاوت هستند را می دهد [۳۲]. از آنجایی که LDH های دارای کربنات، با فرمول $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot nH_2O$ نشان داده می شوند، پیشنهاد شده بود که آنالیز محتوای کربن یک راهنمای قابل قبول برای تعیین مقدار x به جای آنالیز فلزی می تواند باشد [۳۳]، اما مطالعات بعدی نشان داد که LDH ها می توانند مقادیر قابل توجهی CO_2 یا آنیونهای کربنات را جذب سطحی کنند و طبیعتاً این کار بر میزان محتوای کربن تاثیر می گذارد و

بنابراین آنالیز محتوای کربن یک روش غیر قابل قبول برای تعیین مقدار X به جای آنالیز عناصر فلزی است [۳۴-۳۵].

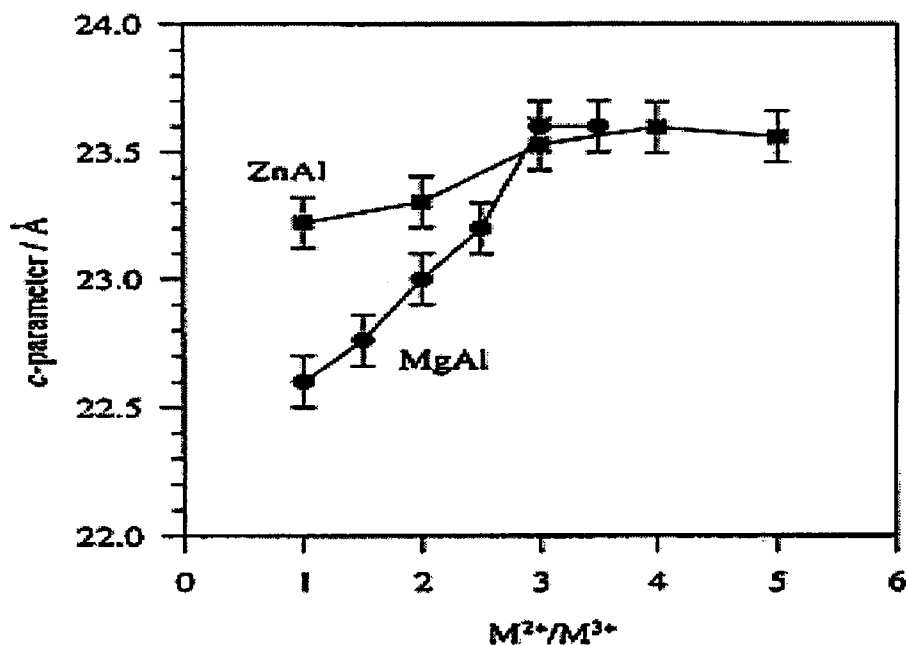
۴-۱. بررسی پارامتر ابعادی سلول واحد a_0 و c_0 برای LDH ها

مقدار پارامتر سلول واحد a_0 برای بروسیت مساوی متوسط فاصله بین مراکز کاتیونهای همسایه در ورقه های انباشته شده نزدیک است و مقدار a_0 برای LDH ها را می توان با شعاع متوسط کاتیونهای فلزی در LDH ها مرتبط کرد، در تقریب نخست مقدار a_0 را می توان با در نظر گرفتن قانون وگارد^۷ و آرایش اتمی ایده ال برای کاتیونها محاسبه کرد [۳۶]، $a_0 = \sqrt{2d(M-O)}$ و طول پیوند اکسیژن-فلز $d(M-O)$ با شعاع یونی بوسیله معادله $d(M-O) = (1-x)r(M^{II}) + xr(M^{III})$ ارتباط می یابد. لذا مقدار تغییر a_0 برابر $\frac{\delta a_0}{\delta x} = -\sqrt{2} [r(M^{II}) - r(M^{III})]$ است [۳۶-۳۷]. مقدار a_0 برای $Mg_{1-x}Al_x$ LDH برابر $0.302-0.37$ nm است که نسبت به a_0 بروسیت، کوچکتر هستند [۳۸] و همچنین با افزایش X کاهش می یابد زیرا شعاع یونی Al^{3+} کوچکتر از Mg^{2+} است (0.0675 °A در مقابل 0.0860 °A) بسیاری از این نتایج در شکل (۳-۱) برای $Mg/Al - CO_3$ LDH و $Zn/Al - CO_3$ LDH نشان داده شده است [۳۹].



شکل (۳-۱) الف: تغییر پارامتر شبکه ای a_0 برای $Mg/Al - CO_3$ LDH و $Zn/Al - CO_3$ LDH با تغییر نسبت مولی Mg/Al و Zn/Al .

⁷ Vegard



شکل (۳-۱) ب: تغییر پارامترهای شبکه ای c_0 برای $\text{Mg/Al-CO}_3 \text{LDH}$ و $\text{Zn/Al-CO}_3 \text{LDH}$ با تغییر نسبت مولی Mg/Al و Zn/Al .

محاسبات اوربیتال مولکولی *ab-initio* بر روی دیمرهایی از $[\text{OH}_2]_2(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_2$ - محاسبات اوربیتال مولکولی *ab-initio* بر روی دیمرهایی از $[\text{OH}_2]_2(\text{OH})_2\text{Mg}(\mu\text{-OH})_2$ و از نوع $[\text{OH}_2]_2(\text{OH})_2\text{Mg}(\mu\text{-OH})_2$ ، مقادیر آزمایشی فواصل $M\dots M$ در بروسیت ها و LDH ها را بازسازی کرده است [۴۹]، در جایی که بین مقادیر a_0 و ترکیب ظاهری (نسبت مولی کاتیونها) LDH ها همبستگی وجود ندارد، ممکن است نشان دهنده حضور فازهای ناخالصی (فاز غیر LDH) باشد [۵۰] که این حالت اغلب در مورد Mg/Al-LDH شامل آنیون بین لایه ای کربنات یا نترات مشاهده شده است. برای مقادیری از $x \geq 0.33$ در بعضی مواقع حضور یک فاز ناخالص مثل $\text{Al}(\text{OH})_3$ بوسیله XRD قابل شناسایی است [۵۱]. در Mg/Al-LDH با $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ به عنوان آنیون میهمان یک تغییر خطی در مقدار a_0 برحسب x در گستره 0.1-0.48 گزارش شده است [۵۲]، در عین حال با مقدار $x=0.48$ وابسته به $a_0=0.302$ برای Zn/Al CO_3 LDHs بین a_0 و x در مقادیر $x > 0.44$ همبستگی وجود دارد [۵۳]. اگر چه در اصل مقدار a_0 یک روش مفید برای برآورد مقدار x است همانطوری که در بخش ۱-۸ بحث خواهد شد، مقدار تجربی a_0 از محل انعکاس ۱۱۰ در الگوی پراش اشعه ایکس تعیین می شود این انعکاس اغلب ضعیف و ممکن است نسبتاً پهن شده باشد و با انعکاسهای مجاور همپوشانی کند به طوری که تعیین موقعیت آن مشکل باشد [۵۴].

۵-۱. فاصله پایه ای LDHها

فاصله پایه^۸ یک LDH، مجموع ضخامت یک لایه بروسیتی و فاصله بین لایه ای است و این فاصله با نوع ترکیب لایه ها یعنی نوع و کسر مولی کاتیونهای دو ظرفیتی و سه ظرفیتی و اندازه آنیون و تعداد مولکولهای آب بین لایه ای تغییر می کند. به طور مثال برای $Mg_n Al-CO_3$ LDHs فاصله پایه از $0.7928nm$ برای $n=5$ تا $0.7591nm$ برای $n=2.4$ تغییر می کند که آن را می توان به یک انقباض کوچک در ضخامت لایه از $0.2001nm$ ($n=5$) به $0.1959nm$ ($n=2$) و نیز به کاهش در ضخامت فضای بین لایه ای نسبت داد. دانسیته بار لایه ها با کاهش n افزایش می یابد که منجر به پیوند الکترواستاتیکی قویتر با آنیونهای بین لایه ای و پیوند هیدروژنی قویتر با مولکولهای آب بین لایه ای می شود [۴۰-۴۱].

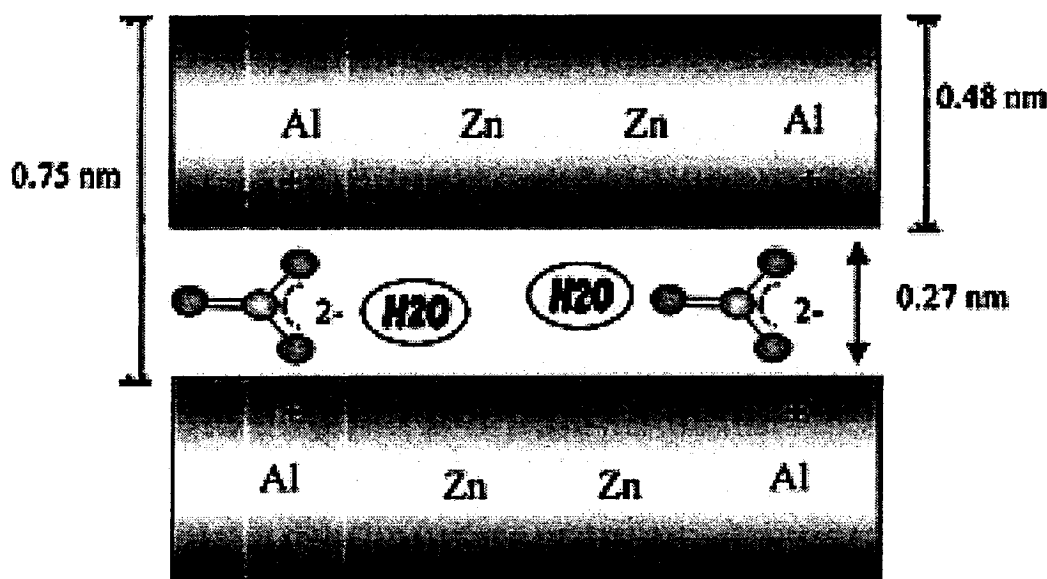
در مورد $[Ni_{6-x}Mg_xFe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot nH_2O$ یک افزایش یکنواخت در فاصله پایه از $0.778nm$ ($x=0$) به 0.791 ($x=6$) مشاهده شده است [۴۲] اگر چه بار کاتیونی کل لایه ها تغییر نمی کند و این بدین صورت تفسیر می شود، مشخص شده که گروههای OH پیوند شده به Ni^{2+} نسبت به آنهایی که به Mg^{2+} متصل شده اند، به صورت خیلی قویتری پلاریزه می شوند و از این رو پیوندهای هیدروژنی قویتری با آنیونهای کربنات بین لایه ای می دهند، لذا با افزایش Ni^{2+} ضخامت بین لایه ای کاهش می یابد. افزایش مشابهی در فاصله پایه لایه دوگانه های هیدروکسیدی از نوع $[Co_2Fe_yAl_{1-y}(OH)_2] Cl \cdot n H_2O$ از $0.7637nm$ ($y=0$) تا $0.7893nm$ ($y=1$) مشاهده شده که این افزایش را می توان به تغییر ضخامت لایه ها نسبت داد [۴۳].

۶-۱. فضای بین لایه ای، لایه دوگانه هیدروکسیدی

فضای بین لایه ای شامل آنیونهای بین لایه ای و مولکولهای آب و یک شبکه پیچیده از پیوندهای هیدروژنی بین گروههای هیدروکسیل لایه ای و مولکولهای آب و آنیونها است. بین لایه ها اساساً بی نظم بوده و پیوندهای هیدروژنی در یک حالت پیوسته ای از شار قرار دارند به طوری که شناخت دقیق بین لایه ای کاملاً پیچیده است [۳]، نیروی جاذبه بین لایه های اکتاهدرال و ترکیبات بین لایه ای شامل ترکیبی از اثرات

⁸ Basal Spacing

الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی است، گروههای هیدروکسیل مخصوصا آنهایی که به کاتیونهای سه ظرفیتی پیوند یافته اند به طور خیلی قوی پلاریزه شده و با آنیونهای بین لایه ای بر همکنش می دهند و اضافی بارهای مثبت بر روی لایه ها به وسیله آنیون بین لایه ای خنثی می شود. آنیونهای مختلف ساختار ها و اندازه های مختلفی را در فضای بین لایه ای بوجود می آورند و آنیونها در بین لایه ها جهت گیری خاصی برای ایجاد حداکثر برهمکنش الکترواستاتیکی با لایه ها دارند، همانطوری که در شکل (۴-۱) مشاهده می شود آنیون کربنات CO_3^{2-} موقعیت موازی با لایه ها دارد زیرا در این حالت سه اتم اکسیژن حداکثر برهمکنش الکترواستاتیکی را با لایه های باردار مثبت دارد [۴۴].



شکل (۴-۱) تصویر شماتیک از ساختار لایه ای و آنیون بین لایه ای، لایه دوگانه هیدروکسید

همان طوری که در شکل ۴-۱ مشاهده می شود در بین لایه های بروسیت مانند آنیون های کربنات و مولکولهای آب قرار گرفته است. این لایه ها با نیروهای الکترواستاتیک و پیوندهای هیدروژنی روی یکدیگر انباشته شده اند. با قرار گرفتن آنیونهای کربنات و مولکولهای آب فاصله پایه ای از 0.48 nm در بروسیت به 0.75 nm در $\text{Zn}_n \text{Al-CO}_3 \text{LDHs}$ تغییر می یابد.

پایداری آنیونهای بین لایه ای با ترتیب زیر می باشد:



۷-۱. صلبیت لایه^۹

صلبیت لایه ها در یک جامد دو بعدی دارای اثر قابل توجهی بر خواص آن می باشد [۴۵]. مقدار پارامتر سختی (p) (نسبت به سختی نمونه استاندارد) تعیین شده برای ترکیب لایه ای دوگانه هیدروکسیدی زیر $[Zn_{0.61}Al_{0.39}(OH)_2](CO_3)_{0.195(1-y)}Cl_{0.39y}.nH_2O$ تقریباً مساوی ۵ است [۴۶-۴۷]، این مقدار مشخص می کند که لایه های LDH خیلی سختتر از گرافیت هستند، و سختی کمتری نسبت به خاکهای رسی فیلوسیلیکات 1 : 2 مثل ورمسکیولیت^{۱۰} ($P \approx 7$) دارند و نسبت به فلزات دی کالکوژنید ($P \approx 3.5$) اندکی سختتر هستند [۴۵]. این مقادیر با تعداد صفحاتی از آنها که لایه ها از آن تشکیل یافته، سازگار است (۱ برای گرافیت، ۳ برای LDH ها و فلزات دی کالکوژنید و ۷ برای خاکهای رسی (1 : 2) در نتیجه لایه های نسبتاً سخت نیروهای قوی بر روی میهمانهای بین لایه ای در LDH ها اعمال می کنند. از بزرگی جابجایی قرمز مشاهده در فوتولومینسانس بر روی آنیون بین لایه ای $[SmW_{10}O_{36}]^{9-}$ در لایه دوگانه های هیدروکسیدی، نشان داده شده که لایه ها بر روی آنیون میهمان یک تنش تک محوری تقریباً 14 GPa ^{۱۱} اعمال می کنند [۴۸-۴۹].

۸-۱. تعیین جزئیات ماهیت ساختاری LDHها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)

انعکاسهای پراش اشعه ایکس ترکیب لایه دوگانه هیدروکسیدی در سه گروه خلاصه می شود:

(۱) یک سری از انعکاسهای پایه قوی (00l) که به ما امکان اندازه گیری مستقیم فاصله پایه (Basal spacing) که مساوی ضخامت یک لایه بروسیت به اضافه ضخامت بین لایه ای است را می دهد. انعکاسی که در زاویه پایین قرار دارد با علامت (00n) مشخص می شود، انعکاسهای (00l) منظمتر با درجه نظم بالاتر به طور متداول به فاصله های $C_0/2$ ، $C_0/3$ و.....تعلق می یابند، در عین حال این همبستگی در صورت انباشتگی ناقص حول محور C از بین می رود، و این می تواند ناشی از چینه بندی بین لایه ای^{۱۱} (اگر فضای بین لایه ای دارای آنیونهای مختلف باشد) باشد [۵۰-۵۱]. اگر گستره وسیعی از بی نظمی در فضای بین لایه ای وجود داشته باشد [۵۲،۵۳]، بعلاوه اگر لایه دوگانه هیدروکسیدی از ورقه های

⁹ Layer Rigidity¹⁰ vermiculite¹¹ Giga Pascal¹¹ Interstratification

بسیار نازک تشکیل شده باشد، پیک پایه اندکی به سمت زاویه پایین منتقل می شود [۵۲]. در جایی که انعکاسهای پایه و غیر پایه همپوشانی کرده اند، اطلاعات مفید را می توان با مقایسه کردن الگوهای XRD نمونه های ترجیحا منظم با نمونه هایی که به طور تصادفی جهت گیری کرده اند، بدست آورد [۵۴].

(۲) موقعیت انعکاس (110) در زاویه بالا (نزدیک به $2\theta \approx 60^\circ$ برای تابش $K\alpha$ از Cu) که اجازه می دهد پارامتر شبکه a_0 را محاسبه کنیم زیرا $a_0 = 2d(110)$ که مقدار آن برابر فاصله دو کاتیون همسایه است و همچنین شعاع کاتیونها را انعکاس می دهد.

(۳) در نهایت انعکاسهای (01 ℓ) و یا (10 ℓ) در زوایای متوسط برای تعیین الگوی انباشتگی لایه ها استفاده می شود. با استفاده از مقادیر a_0 و c_0 تعیین شده در بالا، تعداد لایه های انباشته شده حول محور c از سلول واحد را می توان تعیین کرد، علاوه بر این نوع انباشتگی هگزاگونال و رومبوهدرال را می توان تشخیص داد [۲۰]، بطور مثال برای چند جزئی $3R_1$ شدت بازتابهای ((01($\ell + 1$)) قویتر از شدت بازتابهای (10 ℓ) {عدد صحیح $n = 3n + 1$ و $\ell = 3n + 1$ } است. در حالی که برعکس برای چند جزئی $3R_2$ شدت بازتابهای (10 ℓ) قویتر از شدت بازتابهای ((01($\ell + 1$)) است. حضور پیکهای (012)، (015) و (018) در شکل a (۵-۱) [۵۵] نشان می دهند که هیدروتاسیت ساختار $3R_1$ دارد، به طور عمومی پذیرفته شده که بیشتر لایه دوگانه های هیدروکسیدی کربنات دار این ساختار را دارند زیرا آرایشهای منشوری گروههای هیدروکسیل به آنها اجازه می دهد که هم در بالا و هم در پایین لایه ها تشکیل پیوند هیدروژنی با اتمهای اکسیژن آنیونهای کربنات دهند [۶۶]. جونز و همکارانش [۵۶] سترز گونه های چند جزئی $3R_2$ بوسیله روش هیدروترمال از مخلوط $Al(OH)_3$ و اکسید منیزیم را گزارش دادند، انعکاسهای قوی با علامتهای (101)، (104) و (107) در شکل (۶-۱) نشان می دهند که هیدروتاسیت انباشتگی از نوع $3R_2$ دارد.

(۴) برای محاسبه اندازه متوسط قطر نانوذرات از معادله شرر $D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ استفاده کردیم که

$\lambda = 1/54^\circ A$ و θ (زاویه پراش) و $K = 0.89$ و β (پهنای پیک در نصف ماکزیمم بر حسب رادیان). به دلیل اینکه مقدار پهنای پیک در نصف ارتفاع (β') بدست آمده از الگوی پراش بر حسب درجه می باشد با

تبدیل آن به رادیان و همچنین قرار دادن مقدار λ در معادله $D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} = \frac{0.89\lambda}{\beta(rad) \cdot \cos \theta}$ معادله زیر

بدست می آید. $D = \frac{7.87}{\beta \cdot \cos \theta}$ و $\beta = \sqrt{\beta'^2 - \beta_0^2}$ بطوری که β_0 پهنای دستگاهی نام دارد و

مساوی 0.103° است و β' برابر با پهنای در نصف ارتفاع مربوط به پیک 00 ℓ است [۱۱۲].