بسم الله الرَّحمن الرَّحيم

دانشگاه پیام نور
مرکز تبریز
دانشکده علوم
گروه علمی شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

تهیه نانوذرات معدنی Al-Mg با ساختار لایه دوگانه هیدروکسیدی

استاد راهنما:
دکتر کاملیا نجاتی

استاد مشاور:
دکتر ذوالفقار رضوانی

پژوهشگر:
اکرم خضری
شهریورماه ۸۸

دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه: **تهیه نانو ذرات معدنی A L -Mg با ساختار لایه دوگانه هیدروکسیدی**

که توسط **خانم اکرم خضری** تهیه و به هیأت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع **۸۸/۶/۲۶** **نمره :** ۱۹/۱ **درجه ارزشیابی:** عالی

اعضای هیأت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیأت داوران	مرتبه علمی	امضاء
۱- خانم دکتر کاملیا نجاتی	استاد راهنما	استادیار	
۲- آقای دکتر ذوالفقار رضوانی	استاد مشاور	دانشیار	
۳- خانم دکتر معصومه خاتمیان	استاد داور (ممتحن)	دانشیار	
۴- آقای دکتر بخشعلی معصومی	نماینده گروه علمی	استادیار	
۵- آقای دکتر سیدمهدی عراقی	نماینده تحصیلات تکمیلی	استادیار	

سازمان مرکزی: تهران ۱۹۵۶۹ ابتدای جاده نشکرک - صندوق پستی ۴۶۹۷-۱۹۳۹۵، تلفن ۶۹-۲۰۶۰ (۰۲۱) ۲۴۴، دورنگار ۱۵۱۱ ۲۲۴ (۰۲۱)
پست الکترونیک: info@pnu.ac.ir نشانی الکترونیک: Http://www.pnu.ac.ir

منت خدای را عز وجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت.
خدای را سپاس می گویم که به من فرصتی ارزانی داشت تا بتوانم گوشه ای از خلقت با شکوهش را درک کنم و به معرفت خود بیافزایم. آموخته هایم را مدیون همه ی عزیزانی هستم که در این راه کمکم کردند و به من آموختند.
بر خود وظیفه می دانم که از راهنمایی های ارزنده و زحمات بی دریغ استاد ارجمند، سرکارخانم دکتر کاملیا نجاتی که سهم عمده ای در انجام این پایان نامه داشتند تشکر و قدر دانی نموده و برای ایشان آرزوی سلامتی و بهروزی از درگاه خداوند منان دارم.
استاد مشاور جناب آقای دکتر ذوالفقار رضوانی به جهت راهنمایی ها ی ارزشمند همچنین مساعدت در تهیه الگوهای XRD، تشکر و قدردانی می نمایم.
استاد گرامی جناب آقای دکتر بخشعلی معصومی، معاونت آموزشی و تحصیلات تکمیلی نهایت تشکر را دارم.
مسئولین محترم ستاد نانو که این پایان نامه را مورد حمایت قرار داده اند نهایت تشکر را دارم.
معاونت محترم مرکز تحقیقات کاربردی داروئی جناب آقای احمدی به خاطر مساعدت در تهیه آب دیونیزه تشکر می کنم.
از اداره آب و فاضلاب به خاطر مساعدت در زمینه اندازه گیری جذب اتمی نمونه ها تشکر می کنم.
کارشناسان محترم آزمایشگاه های پژوهشی، شیمی افزاری و عمومی خانم ها حاتم زاده، علایی و مقصودی، سرکار خانم سیار مسئول محترم تحصیلات تکمیلی و دوستان عزیزم که مرا به نحوی در انجام این پایان نامه یاری کرده اند، نهایت امتنان و سپاسگزاری را دارم.

فهرست مطالب

عنوان صـفحه **فصـل**

اول : بررسی منابع

۱– ۱ تاریخچه..... ۱

۱–۲ ترکیبات لایه ای ۱

۱–۳ ترکیب و ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای(LDHs) ۳

۱– ٤ آنیون های مورد استفاده در تهیه LDHs ٦

۱–۵ کاتیون های دو و سه ظرفیتی مورد استفاده برای تهیه LDHs ۷

۱–٦ ترتیب انباشتگی در LDH ها..... ۸

۱–۷ تهیه هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای..... ۱۰

۱–۸ روش های شناسایی LDH ها..... ۱۲

۱–۸–۱ تفرق اشعه ایکس(XRD) ۱۲

۱–۸–۲ طیف سنجی ارتعاشی FT-IR..... ۱٤

۱–۸–۳ آنالیز گرمایی (DTA/ TGA/DSC)..... ۱۵

۱–۸–٤ میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)..... ۱۷

۱–۸–۵ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)..... ۱۸

۱–۹ خواص LDH ها..... ۱۹

۱–۹–۱ تبادل آنیون بین لایه ها و محیط اطراف..... ۱۹

۱–۹–۲ جذب سطحی اکسی آنیونها روی LDH ها..... ۲۱

۱–۱۰ کاربردهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای..... ۲۲

۱–۱۰–۱ کاتالیزور..... ۲۲

۱–۱۰–۲ حذف آلاینده ها از محیط..... ۲۳

۱–۱۰–۳ کمپوزیت های پلیمری LDH ها..... ۲۳

۱-۱۰-٤ جذب و رهایش دارو..... ۲٤
۱-۱۰-۵ جای گیری (Intercalation)..... ۲٤
۱-۱۱ هدف از کار پژوهشی حاضر..... ۲۵

فصل دوم : مواد و روشها

۲ـ۱ مواد شیمیایی مصرفی..... ۲۷
۲ ـ ۲ معرفی دستگاهها..... ۲۷
۲ـ۳ روش تهیه هیدروکسیدهای لایه دوگانه منیزیم– آلومینیم..... ۲۹
۲ـ۳ـ۱ تهیه نمونه های ۱ و ۲ و ۳ ..... ۳۲
۲ـ۳ـ۲ تهیه نمونه های ٤ و ۵ ..... ۳۳
۲ـ۳ـ۳ تهیه نمونه های ٦ و ۷ و ۸ ..... ۳٤
۲ـ۳ـ ٤ تهیه نمونه های ۹ و۱۰ و ۱۱ ..... ۳۵
۲-۳- ۵ تهیه نمونه های ۱۲ و ۱۳ ..... ۳٦
۲ـ۳ـ ٦ تهیه نمونه ۱٤..... ۳۷
۲ـ۳ـ ۷ تهیه نمونه های ۱۵ و ۱٦..... ۳۸
۲ـ۳ـ ۸ تهیه نمونه های ۱۷ و ۱۸..... ۳۹
۲ـ۳ـ۹ تهیه نمونه های ۱۹ و ۲۰ ..... ٤۰

فصل سوم : نتایج و بحث

۳-۱ مقدمه..... ٤۲
۳-۲ بررسی شیوه های ارتعاشی نمونه ها به کمک طیف سنجیFT-IR..... ٤۳
۳ -۳ بررسی ساختار کریستالی نمونه ها به روش پراش اشعه ایکس (XRD) ۵۲
۳-۳-۱ تعیین اندازه متوسط نانو ذرات با استفاده از طیف سنجی پراش اشعه X..... ۵۵
۳-٤ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه های ۱ و ۲ و ۳ ..... ۵٦

۳-۵ بررسی الگوهای پراش اشعه X نمونه های ٦ و ۷ و ۸ ..... ٦۲
۳-٦ بررسی الگوهای پراش اشعه X نمونه های ٤ و ۵ ..... ٦۹
۳-۷ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه های ۹ و ۱۰ و۱۱ ..... ۷۳
۳-۸ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه های ۱۲ و۱۳ ..... ۷۸
۳-۹ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه های ۸ و ١٤ ..... ۸۱
۳-۱۰ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه های ۱۵ و ١٦ ..... ۸۷
۳-۱۱ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه های ۱۵ و ۱۷ ..... ۹۰
۳-۱۲ بررسی پراش اشعه X نمونه های ۱۵ و ۱۹ و ۱۷ و۲۰ ..... ۹۲
۳-۱۳ بررسی پراش اشعه X نمونه های ١٦ و ۱۸ ..... ۹۷
۳-١٤-۱ مطالعه ترموگراویمتری نمونه های ۸ و ١٤ و ۱۹ ..... ۹۹
نتیجه گیری ۱۰٤
پیشنهادات ۱۰۵
پیوست ها ۱۰٦
مراجع ۱۱۹

نام خانوادگی: خضری **نام:** اکرم

عنوان پایان نامه: تهیه نانو ذرات معدنی Al-Mg با ساختار لایه دو گانه هیدروکسیدی

استاد راهنما: دکتر کاملیا نجاتی
استاد مشاور: دکتر ذوالفقار رضوانی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: معدنی دانشگاه: پیام نور تبریز
دانشکده: علوم تاریخ فارغ التحصیلی:شهریور ۱۳۸۸ تعداد صفحات: ۱۲٤

چکیده:

هیدروکسیدهای لایه دوگانه(LDH) گروهی از ترکیبات لایه ای هستند که ساختار آنها را می توان بر اساس ساختمان لایه ای ماده معدنی بروسیت، $[Mg(OH)_2]$ شرح داد. بروسیت شامل لایه های خنثی روی هم انباشته شده $[Mg(OH)_2]$ است. وقتی که به مقدار x مول از یونهای منیزیم با یک کاتیون سه ظرفیتی مثل آلومینیم جایگزین شود، ترکیب لایه ای بصورت $[Mg_{1-x}\ Al_x\ (OH)_2]^{+x}$ در می آید و لایه ها دارای بار مثبت می شوند. آنیون هایی نظیر Cl^- , NO_3^- , CO_3^{-2} و غیره همراه با مولکول های آب می توانند در ناحیه بین لایه ها قرار گرفته و باعث خنثی شدن بار لایه ها و پایداری گردند.

در این کار پژوهشی، هیدروکسیدهای لایه دوگانه Al-Mg با نسبت Mg/Al = ۳:۱ از مواد اولیه نیترات منیزیم ٦ آبه و نیترات آلومینیم ۹ آبه در حضور سود و کربنات سدیم در شرایط مختلف (دماهای ٦٥ و ۸۰ و ۱٦۰ درجه سانتیگراد، زمان های واکنش ۱٦ و ۲٤ ساعت و مخلوط حلال های ۱- پروپانل یا ۲- پروپانل، آب و گلیسرول بعنوان سورفکتانت) به دو روش ترمال و هیدروترمال تهیه شده اند.

نمونه های تهیه شده با استفاده از تکنیک های پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، طیف سنجی مادون قرمز(FT-IR)، اسپکتروسکوپی جذب اتمی (A.A.S)، ترموگراویمتری (TG) مطالعه شده اند و از نظر بالا بودن خلوص، دانه بندی در اندازه نانو، شکل و مورفولوژی ذرات مورد مقایسه قرار گرفته اند. نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دمای واکنش (٦٥ و ۸۰ و ۱٦۰ درجه سانتیگراد) و با گذشت زمان پیر سازی از ۱٦ به ۲٤ ساعت اندازه متوسط نانوذرات افزایش می یابد. لایه های بروسیت در نسبت های مختلف حجمی از حلال ها، فقط در دمای بالا (۱٦۰درجه سانتی گراد) تشکیل می شوند. لایه های بروسیت در حضور گلیسرول به عنوان سورفکتانت تشکیل نمی شوند. حلال های ۱- پروپانل و ۲- پروپانل نتایج مشابهی دارند.

واژگان کلیدی: لایه دوگانه هیدروکسیدی منیزیم - آلومینیم، نانوذرات.

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱ تاریخچه

هیدروکسیدهای لایه دوگانه[1] [۳-۱] ۱۵۰ سال پیش بعد از کشف هیدروتالسیت[2] و یک دسته بزرگی از مواد معدنی توسط معدن شناسان گروه sjogrenite-hydrotalcite شناخته شده اند[٤]. هیدروتالسیت پودر سفید طلق مانندی از هیدروکسی کربنات منیزیم و آلومینیم است که در سال ۱۸٤۲ در sweden و snarum کشف شد[٥].

استوکیومتری و فرمول کلی هیدروتالسیت $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3.4H_2O$ برای اولین بار توسط Manasse در سال ۱۹۱٥ تعیین شد[٦]. Feitknecht در سال ۱۹٤۲ ساختاری پیشنهاد کرد که از لایه های بروسیت[3] $[Mg(OH)_2]$ و گیبسیت[4] $[Al(OH)_3]$ تشکیل شده بود. Feitknecht مواد با چنین ساختاری را هیدروکسیدهای دو گانه لایه ای نامید[۷].

در پایان سال ۱۹٦۰ با مطالعات پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه های تهیه شده توسط Almann و Taylor[۹،۸]، پیشنهاد Feitknecht رد شد و ساختار اصلی هیدروکسید لایه دوگانه شناخته شد. آنها نشان دادند که کاتیون ها در داخل لایه ها، کربنات و آب در بین لایه ها جمع می شوند. تقریباً ٤۰ سال پیش، ترکیبات و استوکیومتری هیدروکسیدهای لایه دوگانه شناخته شده بودند اما نوع انباشتگی لایه ها و ترتیب آنیون ها، ملکول های آب در بین لایه ها و کاتیون های فلزی داخل لایه ها مشخص نشده بود[۱۰، ٦].

۱-۲ ترکیبات لایه ای

ترکیبات لایه ای، ترکیبات کریستالی هستند که از واحدهای دو بعدی تشکیل شده و لایه ها با نیروی ضعیفی روی همدیگر انباشته شده اند. اهمیت این ترکیبات، تغییر فضای بین لایه ها به منظور مقایسه کردن خواص شیمیایی مختلف آنها است. ساده ترین این نوع مواد، گرافیت و هیدروکسیدهای فلزات قلیایی خاکی یا واسطه می باشند.

1-Layered double hydroxide
2- hydrotalcite
3-Brucite
4-Gibbsite

ساختارهای این ترکیبات بصورت نمک های هیدروکسید لایه ای[1] (LHS) با فرمول عمومی $[M_x^{+2}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m}.nH_2O]$ و هیدروکسیدهای لایه دوگانه (LDHs) با فرمول کلی $[M^{2+}_{1-x}M_x^{3+}(OH)_2\ (A^{m-})_{x/m}.nH_2O]$ مشاهده شده است. ترکیبات لایه ای می توانند بر اساس بارهای الکتریکی لایه ها به سه دسته طبقه بندی شوند[۱۱]:

۱- لایه های باردار منفی، مانند کالکوژنیدهای فلزات واسطه و برخی مواد خاک رس که توانایی مبادله کاتیون ها را دارند.
۲- لایه های باردار مثبت، مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای و نمک های هیدروکسیدلایه ای، که با حضور آنیون ها پایدار می شوند.
۳- لایه های خنثی، مانند گرافیت و هیدرو کسیدهای لایه ای.

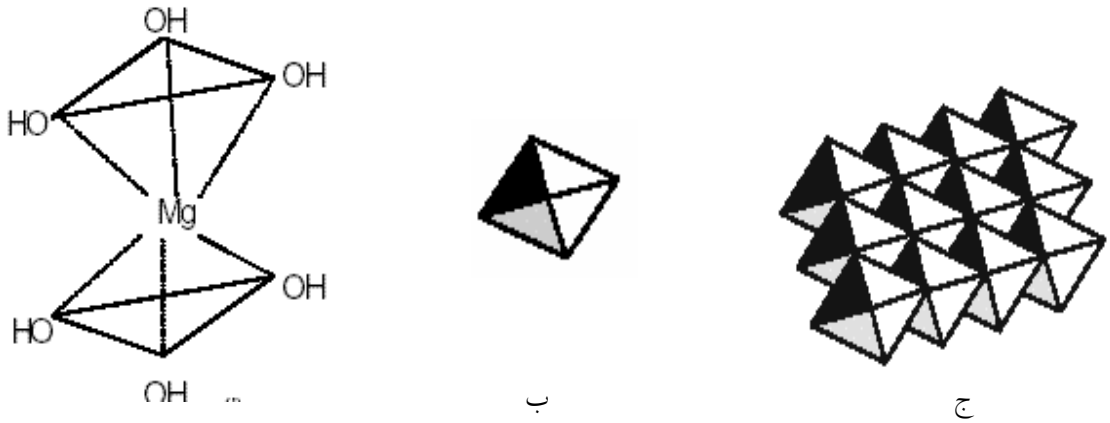
ترکیبات لایه ای می توانند گونه های شیمیایی باردار الکتریکی را در خود نگه داشته، و فضای بین لایه ها را کوچک یا بزرگ کنند. از میان سه دسته فوق هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای به علت ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی و کاربردشان بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند که در اینجا توضیح داده می شوند.

1- Layered double hydroxide salts

۱-۳ ترکیب و ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای (LDHs)

هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای دسته ای از خاک های رس آنیونی هستند که ساختارشان بر اساس بروسیت $[Mg(OH)_2]$ قابل توجیه است. بروسیت شامل لایه های خنثی روی هم انباشته شده $[Mg(OH)_2]$ است. در بروسیت یون Mg^{2+} توسط شش یون OH^- احاطه شده است[۱۳،۱۲].

کاتیون فلزی در مرکز و گروه های هیدروکسیل در رئوس هشت وجهی قرار دارند. واحدهای اکتاهدرال، لایه های نامحدود با لبه های تیز را تشکیل می دهند. شکل ۱-۱ ساختار بروسیت را نشان می دهد.



الف ب ج

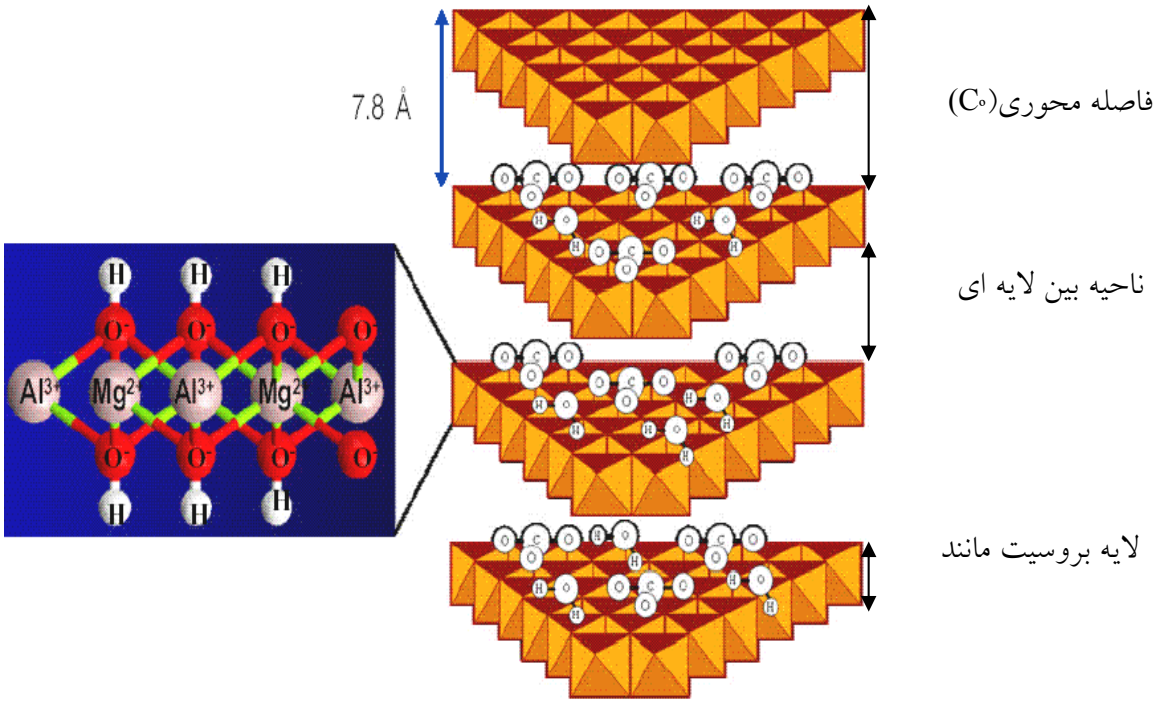
شکل ۱-۱ الف) ساختار بروسیت $[Mg(OH)_2]$ ب) نمایش هشت وجهی از یک سلول بروسیت ج) یک لایه بروسیت$[Mg(OH)_2]$

تغییر جزئی در ساختار بروسیت موجب تغییر در فاصله محوری[۱] (مجموع ضخامت یک لایه بروسیت مانند با یک بین لایه ای) بروسیت می شود.

وقتی که به مقدار x مول از یون های منیزیم با یک کاتیون سه ظرفیتی مثل آلومینیم جایگزین شود، ترکیب لایه ای بصورت $[Mg_{1-x}\ Al_x\ (OH)_2]^{+x}$ در می آید و لایه ها دارای بار مثبت میشوند. آنیون هایی نظیر Cl^- , NO_3^- , CO_3^{-2} و غیره همراه با مولکول های آب می توانند در ناحیه بین لایه ها قرار گرفته و باعث خنثی شدن بار لایه ها و پایداری گردند.

۱-Basal spacing(C۰)

این ساختار جدید، هیدروکسید لایه دوگانه یا ترکیب هیدروتالسیت مانند، نامیده می شود[١٤] که در شکل ١-٢ نشان داده شده است[١٦].



شکل ١-٢ ساختار هیدروکسیددوگانه لایه ای باآنیون بین لایه ای کربنات

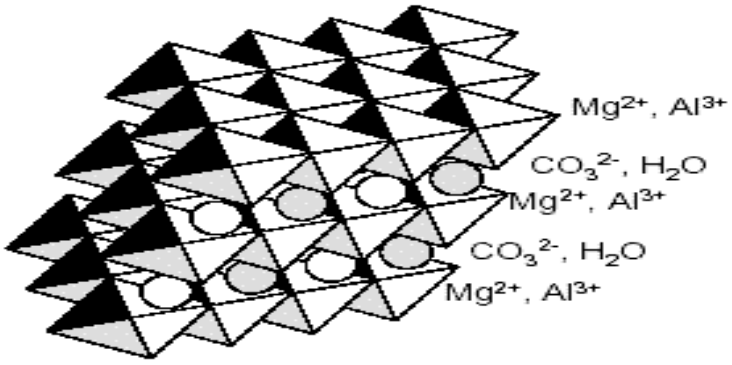
هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای با فرمول عمومی $[M^{II}_{(1-x)}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}A_{x/m}^{m-}.nH_2O$ نشان داده می شوند.

بطوری که M^{2+} کاتیون های دو ظرفیتی مانند، ...Zn^{2+}، Mg^{2+}، Cu^{2+}، Co^{2+}، Fe^{2+}، Ni^{2+} و M^{3+} کاتیون های سه ظرفیتی مانند، ....Ga^{3+}، Cr^{3+}، Al^{3+}، Fe^{3+} می باشند[٦].

برای بیشتر LDHها مقدار x معمولاً در حدود ٠/٢٠ تا ٠/٣٣ تعیین شده که با کسر مولی $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ متناسب است. A بیانگر آنیون بین لایه ای با ظرفیت m مانند NO_3^-، CO_3^{2-}، Cl^- و SO_4^{2-} است. مقدار M^{2+} ، M^{3+} ، x و A^{n-} می تواند در دامنه وسیعی تغییر کنند[١٦].

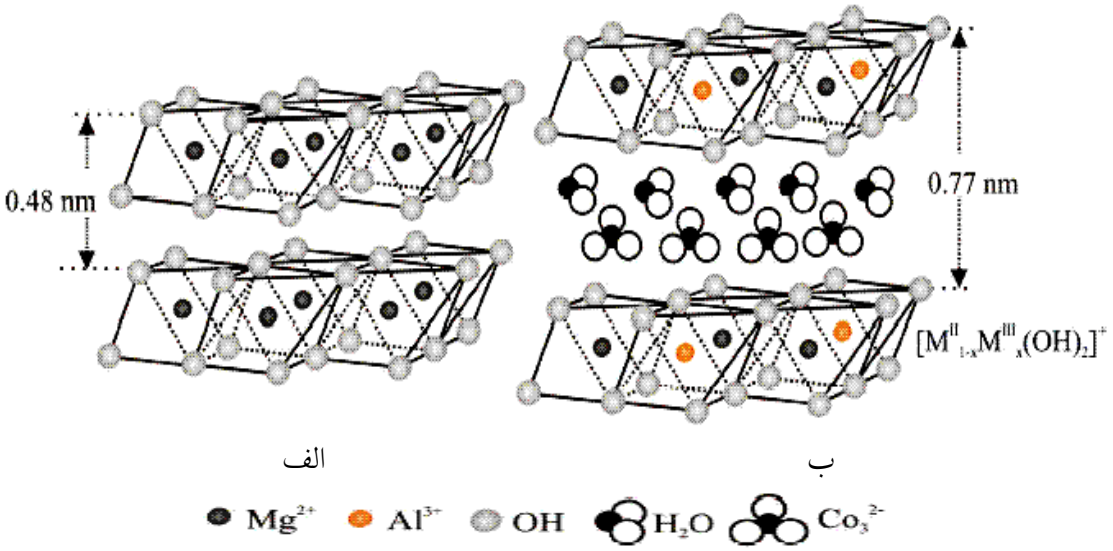
بنابر این دسته بزرگی از مواد با ساختار هم شکل و با خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع می تواند بوجود آید. ازجمله هیدروکسیدهای لایه دوگانه می توان به خود هیدروتالسیت با فرمول کلی،

$Mg_6\ Al_2(OH)_{16}CO_3\ .4H_2O$ اشاره کرد که با ساختار سه بعدی در شکل ۱-۳ نشـان داده شـده است[۱٤].



شکل ۱-۳ نمایش ساختار سه بعدی هیدروتالسیت

همانطور که در شکل ۱-۳ مشاهده می شود در بین لایه های بروسیت مانند، آنیـون کربنـات قـرار گرفته است. این لایه ها با نیروهای الکترواستاتیک و پیونـدهای هیـدروژنی روی یکـدیگر انباشـته شده اند. همچنین یک محدوده وسیعی از کاتیون های اصـلی دو و سـه ظرفیتـی(Mg^{+2}, Al^{+3}) در درون لایه های بروسیت ماننـد، نشـان داده شـده اسـت. بـا قـرار گـرفتن آنیـون هـای کربنـات و ملکولهای آب فاصـله محـوری از ۰/٤۸ nm در بروسـیت بـه ۰/۷۷ nm در $Mg\text{-}Al\text{-}CO_3^{2-}\text{-}LDH$ تغییر می یابد. در شکل۱-٤ ساختار بروسیت $(Mg(OH)_2)$ و Al-Mg-LDH مقایسه شـده اسـت [۱۵].



شکل ۱-٤ مقایسه ساختار کریستالی الف- بروسیت ب- هیدروکسید لایه دوگانه منیزیم-آلومینیم

همانطور که گفته شد تعداد زیادی از هیدروکسیدهای لایه دوگانه در لایه های بروسیت مانند دارای کاتیون های (M^{2+} (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+}...) و M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+}, Fe^{3+} ...) هستند و دسته ای دیگر نیز شامل کاتیون های یک و سه ظرفیتی همچون هیدروکسیدهای لایه دوگانه لیتیم- آلومینیم با فرمول کلی $[Li\ Al_2\ (OH)_6\ ]^+\ A^-\ .\ mH_2O$ می باشند.

$$Li_n\ X\ +\ 2n\ Al\ (OH)_3\ +\ m\ H_2O = [\ Li\ Al_2\ (OH)_6\ ]_n\ X \cdot m\ H_2$$

دانسیته بار و ظرفیت تغییر آنیونی هیدروکسیدهای لایه دوگانه با تغییر نسبت Mg^{2+}/M^{3+} کنترل می شود. به دلیل اهمیت و تاثیر انواع کاتیون ها و آنیون ها در خواص و کاربرد هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای در قسمت بعدی بیشتر توضیح داده می شود.

۱- ٤ آنیون های مورد استفاده در تهیه LDHs

خصوصیات اصلی ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای با عواملی چون، طبیعت لایه بروسیت مانند، موقعیت آنیون ها و آب در ناحیه بین لایه ای و نوع انباشته شدن لایه های بروسیت مانند تعیین می شود [۱۰].
آنیون های مختلف ساختار ها و اندازه های متفاوتی را در فضای بین لایه ای بوجود می آورند. پایداری آنیون های بین لایه ای به ترتیب زیر می باشد[۱۳] :

$$NO_3^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-}$$

آنیون ها در بین لایه ها جهت دار می شوند، در چنین حالتی آنها می توانند ماکزیمم برهم کنش را با محیط اطراف خود داشته باشند. برای مثال آنیون های کربنات (CO_3^{2-}) موقعیت موازی با لایه بروسیت مانند دارند زیرا در این حالت سه اتم اکسیژن ماکزیمم برهم کنش الکترواستاتیک را با گروه های لایه هیدروکسیل دارند[١٦].

آنیون ضعیف NO_3^- می تواند با آنیون های قوی مانند CO_3^{2-} جایگزین شود. زیرا کربنات آنیونی است که اولاً به راحتی در میان شبکه هایLDH قرار می گیرد، دوماً یون کربنات به علت چگالی بار منفی زیاد، محکم تر توسط لایه های LDH نگه داشته می شود. برای جای دادن آنیون های مورد نظر بین لایه ها معمولاً از نمک های نیترات بعنوان ماده آغازین استفاده می شود. برای رسیدن به این هدف باید از آب بسیار خالص عاری از کربنات، همزن قوی مغناطیسی و گاز نیتروژن در طی فرایند سنتز، مورد استفاده قرار گیرد تا یون کربنات دور نگه داشته شود.
یون نیترات ظرفیت تبادل قوی و فاصله محوری بزرگتری ایجاد می کند، بطوری که در بیشتر آزمایشگاه ها از ترکیبات (Mg-Al- NO_3) بعنوان ماده آغازین برای تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری استفاده می شود [۱۸].

۱-۵ کاتیون های دو و سه ظرفیتی مورد استفاده برای تهیه LDHs

کاتیون های دو وسه ظرفیتی درمیان گروه های OH، در لایه های بروسیت مانند، قرار می گیرند. متداولترین کاتیون های دو و سه ظرفیتی مورد استفاده برای تهیه LDHها، Mg^{2+} و Al^{3+} هستند.
مهم ترین کاتیون ها آنهایی هستند که شعاع یونی آنها نزدیک به شعاع های یونی Mg^{2+} و Al^{3+} باشد. در جدول ۱-۱ شعاع یونی برخی از این کاتیون ها آورده شده اند [۱۰].

جدول ۱-۱ شعاع یونی برخی از کاتیون های دو و سه ظرفیتی بر حسب نانومتر

M(II)	Fe	Co	Ni	Mg	Cu	Zn	Mn	Cd	Ca
شعاع یونی	0.061	0.065	0.069	0.072	0.073	0.074	0.083	0.095	0.100
M(III)	Al	Co	Fe	Mn	Ga	Ru	Cr	V	In
	0.054	0.055	0.055	0.058	0.062	0.068	0.069	0.074	0.080

۱-٦ ترتیب انباشتگی در LDH ها

لایه های بروسیت مانند در هیدروکسید های لایه دوگانه به طرق مختلف روی همدیگر انباشته و ساختارهای متنوعی را بوجود می آورند. موقعیت هیدروکسید لایه ها با A و B و C و محل کاتیون های فلزی که حفره های اکتاهدرال را اشغال می کنند با a و b و c نشان داده می شوند. بنابراین AbC مشخصه یک لایه بروسیت است که A و C موقعیت هیدروکسیل ها و b محل کاتیون ها را نشان می دهد.

اگر گروه های OH لایه ها، بطور عمودی روبروی یکدیگر (هر دو در موقعیت C) قرار بگیرند یک منشور مثلثی شکل تشکیل داده و با علامت = نشان داده می شوند، ولی اگر گروه های OH یک لایه در موقعیت C و گروه های OH لایه مجاور در موقعیت B یا A قرار گیرند بطوری که شش گروه OH یک اکتاهدرال تشکیل دهند با علامت ~ نشان داده می شوند.

بنابراین انباشتگی لایه های بروسیت بصورت ....AbC ~ AbC ... یا 1H نشان داده می شود بطوریکه H نشانه ترتیب انباشتگی با تقارن هگزاگونال و 1 نشانه یک لایه بودن است. سه polytype دو لایه ای در زیر نشان داده شده است که انباشتگی لایه ها بصورت هگزاگونال می باشد[٦].

...AbC=CbA=AbC...	**$2H_1$**
...AbC~AcB~AbC...	**$2H_2$**
...AbC~BcA=AbC...	**$2H_3$**

توجه به اینکه در $2H_1$ polytype کاتیون ها موقعیت b و در دو polytype دیگر کاتیون ها یک در میان بین b و c قرار دارند. همچنین انباشتگی بین لایه ها در $2H_1$ polytype منشوری شکل و در $2H_2$ polytype همگی اکتاهدرال و در $2H_3$ polytype هم منشوری و هم اکتاهدرال دیده می شود. نه polytype سه لایه ای وجود دارد که دو تا از آنها تقارن لوزوجهی[۱] (3R) دارند.

۱- Rhombohedral

$$\ldots AbC{=}CaB{=}BcA{=}AbC\ldots \qquad 3R_1$$
$$\ldots AbC{\sim}BcA{\sim}CaB{\sim}AbC\ldots \qquad 3R_2$$

همچنین هفت polytype دیگر تقارن هگزاگونال دارند.

$$\ldots AbC{\sim}AcB{\sim}AcB{\sim}AbC\ldots \qquad 3H_1$$
$$\ldots AbC{\sim}AcB{\sim}CaB{\sim}AbC\ldots \qquad 3H_2$$
$$\ldots AbC{\sim}AcB{=}BcA{\sim}AbC\ldots \qquad 3H_3$$
$$\ldots AbC{\sim}AbC{=}CbA{=}AbC\ldots \qquad 3H_4$$
$$\ldots AbC{\sim}AcB{=}BaC{\sim}AbC\ldots \qquad 3H_5$$
$$\ldots AbC{\sim}AcB{\sim}CbA{=}AbC\ldots \qquad 3H_6$$
$$\ldots AbC{\sim}AbA{\sim}BcA{=}AbC\ldots \qquad 3H_7$$

در سه $3R_1$ polytype و $3R_2$ و $3H_2$ کاتیون ها بطور یکنواخت در موقعیت a و b و c قرار دارند. انباشتگی بین لایه ها در $3R_1$ polytype منشوری شکل، در $3R_2$ polytype و $3H_2$ و $3H_1$ همگی اکتاهدرال و در بعضی هم منشوری و هم اکتاهدرال مشاهده می شود[٦]. در جدول ۱-۲ تقارن بعضی هیدروکسیدهای لایه دوگانه آورده شده است[١٤].

جدول ۱-۲ پارامترهای کریستالوگرافی و تقارن های بعضی هیدروکسیدهای لایه دوگانه

Name	Chemical composition	Unit cell parameters		Symmetry
		a (nm)	*c* (nm)	
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3054	2.281	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3100	1.560	2H
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2{\cdot}4H_2O$	0.3046	2.292	3R
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4.5H_2O$	0.3109	2.341	3R
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4.5H_2O$	0.3113	1.561	2H
Caolingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3{\cdot}2H_2O$	0.3120	3.750	3R
Iowaite	$Mg_{4.63}Fe_{1.32}(OH)_{16}Cl_{1.22}{\cdot}1.95H_2O$	0.3119	2.425	3R
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3100	2.340	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3100	1.560	2H
Desautelsite	$Mg_6Mn_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3114	2.339	3R
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3025	2.259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3{\cdot}4H_2O$	0.3081	2.305	3R

3R انباشتگی Rhombohedral و 2H انباشتگی هگزاگونال را نشان می دهد.

۱-۷ تهیه هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای

هیدروکسیدهای لایه دوگانه بعنوان دسته ای از مواد که به سادگی در آزمایشگاه سنتز می شوند، مورد توجه قرار گرفته اند. برای تهیه هیدروکسیدهای لایه دوگانه روش های مختلفی بکار گرفته می شود، از جمله روش هیدرولیز اوره که وقتی اوره در حضور یک آنیون مناسب قرار می گیرد بعنوان یک معرف جالب توجه جهت ترسیب چندین یون فلزی بصورت هیدروکسید یا بصورت نمک های انحلال نا پذیر عمل می کند. هیدروکسیدهای لایه دوگانه با آنیون کربنات و کاتیونهای دو ظرفیتی M(II)=Mg, Zn, Ni و سه ظرفیتی M(III)=Al با روش هیدرولیز اوره تهیه شدند[۱۱،۱۳] .

روش سل- ژل، تبدیل یک پیش ماده محلول به یک جامد معدنی به وسیله واکنش های شیمیایی است. هیدروکسیدهای لایه دوگانه Ni/Al به نسبت مولی ۲/۵ با استفاده از نیکل استیل استونات و آلومینیم ایزوپروپیلات به روش سل- ژل سنتز می شوند.

روش هسته زایی و پیرسازی، ابتدا غلظت به سرعت افزایش و مخلوط کردن خیلی سریع انجام می گیرد و سپس با فرایند پیرسازی دنبال می شود. تبادل یونی[1] یکی دیگر از روش های سنتز LDHها است که در این روش در نواحی بین لایه ای LDHها، آنیون های مهمان با آنیون های موجود در بین لایه ها مبادله می شوند و همچنین با روش همرسوبی[2] مخلوط نمک های دو یون فلزی با آنیون انتخاب شده در محیط قلیایی، هیدروکسیدهای لایه دوگانه تهیه می شوند[۱۶]. روش دیگر تکلیس و اثر حافظه[3] است، در این روش ابتدا هیدرو کسید های لایه دوگانه در اثر حرارت تجزیه می شوند تا دمای ۲۰۰ ºC فقط آب سطحی و در دمای ۴۵۰-۲۵۰ ºC دی اکسید کربن و آب بین لایه ای را از دست می دهند. در دمای ۵۰۰-۴۵۰ ºC ساختار لایه ای هیدروکسیدی از بین می رود و کامپوزیت اکسید های فلزی بسیار فعال با پایداری حرارتی بالا و کریستال هایی با اندازه کوچک تشکیل می شود. این محصول تکلیس شده می تواند با هیدراسیون مجدد و جذب سطحی آنیون های متفاوت، ساختار لایه ای خود را تجدید کند[۲۱،۲۲].

1-Ion exchange
2-Copercipitation
3-memory effect

روش دیگر برای تهیه هیدروکسیدهای لایه دوگانه، روش ترمال و هیدروترمال می باشد که در این کار پژوهشی مورد استفاده قرار گرفته اند. در روش ترمال واکنش ها بصورت محلـول در دماهـای کمتر از ۱۰۰ ^{o}C انجام می گیرد. این روش بـرای مطالعـه سـاختار کریسـتال مناسـب نیسـت زیـرا کریستال ها از کیفیت خوبی برخوردار نیستند. مثلا با حرارت دادن محلـول هـای اسـتات مـس در دمای ۷۵-۵۰ درجه سانتیگراد استات هیدروکسـید مـس $[Cu_2(OH)_3(CH_3COO).H_2O]$ حاصـل می شود. ولی در دمای بـالای ۸۰ ^{o}C رسـوب قهـوه ای رنـگ در اثـر تبـدیل CuO بـه $Cu(OH)_2$ بدست می آید[۱۱].

در سنتز هیدروترمال واکنش ها بصورت محلول با استفاده از یـک اتـوکلاو در دمـای بـالای ۱۰۰ درجه سانتیگراد، تحت فشارهای زیاد ۱۰ الی ۱۰۰ مگاپاسکال قرار می گیرند. این روش مـی توانـد برای تهیه کاتالیست های پیشرفته با هزینه پایین با ویژگی های مورد نیاز بکار رود. همچنین بـرای جای گیری گونه های میهمان آلی با میل ترکیبی پایین در ناحیـه بـین لایـه ای روش هیـدروترمال مورد استفاده قرار می گیرد[٦].

این روش برای کنترل سایز و توزیع ذرات هیدروکسیدهای لایه دوگانه Mg-Al -CO_3 تهیـه شـده از مخلوط نمک های آلومینیوم و منیزیم با محلول قلیایی مورد استفاده قرار می گیرد[۱۹].

همچنـین کریسـتال هـای ترکیـب لایـه ای $3CaO.Al_2O_3$. $CaCO_3$. $11H_2O$ از مـواد اولیـه $Ca(OH)_2$ و $Al(OH)_3$ و $CaCO_3$ با روش هیدروترمال حاصل می شوند. دما سـاختار کریسـتالی مواد بدست آمده را تحت تاثیر قرار می دهد، بطوری کـه سـاختار مـنظم آنهـا در دمـای ۱۲۰ ^{o}C و ساختار نامنظم در دمای ۱۰۰ ^{o}C بدست می آید. هر دو ساختار مـنظم و نـامنظم ایـن هیدروکسـید های لایه دوگانه، لایه های اصلی $[Ca_4 Al_2 (OH)_{12}]^{2+}$ را دارا هستند، اما ترتیب ملکول هـای آب و گروه های کربنات بین لایه ای (ترکیب $((CO_3 .5H_2O)^{2-}$) با یکـدیگر متفـاوت مـی باشـند. ایـن منجر به اختلاف در انباشته شدن لایه ها روی همدیگر می شود[۱۳].