



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
رساله دکترا
رشته شیمی معدنی

نانوساختارهای هیدروکسیدی دوگانه لایه‌ای: سنتز، شناسائی و کاربرد در زمینه های داروئی و فتوکاتالیستی

استاد راهنما:
دکتر ذوالفقار رضوانی

اساتید مشاور:
دکتر موید حسینی صدر
دکتر کاملیا نجاتی

پژوهشگر:
مریم سرکارات

دی ماه ۱۳۹۱
تبریز-ایران

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- مقدمه	۱
۱-۲- تاریخچه هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای	۱
۱-۳- ترکیبات لایه ای	۳
۱-۴- ترکیب و ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای (LDHs)	۵
۱-۵- گالری بین لایه ای LDH ها	۵
۱-۶- آنیون های بین لایه ای بکار رفته در LDH ها	۶
۱-۷- کاتیونهای ۲ و ۳ ظرفیتی مورد استفاده برای تهیه LDH ها	۸
۱-۸- تهیه LDH ها	۹
۱-۸-۱- روش هم رسوبی	۹
۱-۸-۲- اثرحافظه	۱۰
۱-۸-۳- هیدروترمال و مایکروویو-هیدروترمال	۱۰
۱-۸-۴- هیدرولیز اوره	۱۰
۱-۹- خواص LDH ها	۱۱
۱-۹-۱- تبادل آنیون بین لایه ها و محیط اطراف	۱۱
۱-۹-۲- جذب سطحی اکسی آنیونها روی LDH ها	۱۱
۱-۹-۲-۱- اثر pH	۱۱
۱-۹-۲-۲- اثر آنیونهای رقابتی	۱۲
۱-۹-۲-۳- اثر دما	۱۲
۱-۹-۲-۴- اثر طبیعت فلزات موجود در LDH ها	۱۲
۱-۹-۲-۵- اثر بار لایه و بار آنیون داخل لایه	۱۲
۱-۹-۲-۶- اثر اندازه ذرات	۱۲
۱-۹-۲-۷- تکلیس و اثر حافظه	۱۳
۱-۱۰- تکنیک های شناسائی LDHs	۱۳
۱-۱۰-۱- بررسی ساختار LDH ها توسط پراش اشعه X (XRD)	۱۴
۱-۱۰-۲- بررسی مورفولوژی LDH ها	۱۵

۱۵	۱-۱۰-۳- بررسی پایداری حرارتی LDH ها
۱۷	۱-۱۰-۴- چرخه کلسیناسیون و اثر حافظه
۱۸	۱۱-۱- پایداری شیمیائی LDH ها
۱۹	۱۲-۱- بررسی آلاینده های محیط زیست
۲۰	۱-۱۲-۱- آلودگی محیط زیست توسط مواد رنگزای آلی
۲۰	۱-۱۲-۱- مروری بر مواد رنگزای آلی
۲۴	۱۳-۱- بررسی کاربرد لایه های دوگانه هیدروکسیدی
۲۴	۱-۱۳-۱- کاربرد LDH ها در تخریب آلاینده ها از محیط زیست
۲۸	۲-۱۳-۱- کاربرد LDH ها در تهیه باتریهای لیتیم دار
۲۹	۳-۱۳-۱- کاربرد LDH ها به عنوان جاذب
۳۳	۴-۱۳-۱- کاربرد LDH ها در انتقال و رهایش دارو
۳۷	۱-۱۳-۴-۱- دارو رسانی هدفمند
۳۹	۱۴-۱- بررسی داروهای بکار رفته در کار پژوهشی
۳۹	۱-۱۴-۱- ناپروکسن
۴۰	۲-۱۴-۱- فولیک اسید
۴۲	۱۵-۱- اهداف کار پژوهشی حاضر

فصل دوم : مواد و روش ها

۴۴	۱-۲- معرفی دستگاهها
۴۶	۲-۲- مواد شیمیایی مصرفی
۴۷	۳-۲- روش تهیه مواد
۴۷	۱-۳-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن
۴۸	۲-۳-۲- تهیه هیدروکسیدهای لایه دوگانه $MgAl-NO_3LDH$
۴۸	۳-۳-۲- تهیه کامپوزیت مغناطیسی $MgAlNO_3-LDH@Fe_3O_4$
۴۸	۴-۳-۲- تهیه کامپوزیت $Nap-MgAlLDH@Fe_3O_4$
۴۹	۵-۳-۲- تهیه $Nap-MgAlLDH$
۴۹	۶-۳-۲- تهیه لایه های هیدروکسیدی دوگانه $ZnAl-NO_3 LDH$
۴۹	۷-۳-۲- تهیه $FA-ZnAlLDH_{Cop}$ به روش همرسوبی
۵۰	۸-۳-۲- تهیه $FA-ZnAlLDH_{ion}$ به روش تبادل یونی

۵۰ FA-ZnAlLDH@Fe₃O₄ تهیه کامپوزیت مغناطیسی ۹-۳-۲

۵۱ Zn(OH)₄/MgAl-LDH تهیه پیش ماده ۱۰-۳-۲

۵۱ MgAlZn(MMO) تهیه اکسید مختلط ۱-۱۰-۳-۲

۵۱ ZnNiTiLa-LDH روش تهیه لایه های هیدروکسیدی ۱۱-۳-۲

۵۱ ZnNiTi-LDH روش تهیه لایه های هیدروکسیدی ۱۲-۳-۲

۵۲ ZnNiAlLa-LDH روش تهیه لایه های هیدروکسیدی ۱۳-۳-۲

۵۲ ZnNiAl-LDH روش تهیه لایه های هیدروکسیدی ۱۴-۳-۲

۵۲ Ti³⁺/ZnNiAl La-LDH روش تهیه لایه های هیدروکسیدی ۱۵-۳-۲

۵۳ Ti³⁺/ZnNiAl LDH روش تهیه لایه های هیدروکسیدی ۱۶-۳-۲

۵۳ روش تهیه نانوکامپوزیت روی تیتانات ۱۷-۳-۲

۵۴ مطالعه میزان رهائش دارو ۴-۲

۵۴ روش تهیه بافر فسفات مطابق با USP ۱-۴-۲

۵۴ رهائش ناپروکسن از Nap-MgAlLDH و Nap-MgAlLDH@Fe₃O₄ ۲-۴-۲

۵۵ رهائش فولیک اسید از کامپوزیت های تهیه شده ۳-۴-۲

۵۶ بررسی خواص فتوکاتالیزوری ZnO/MMO در حذف رنگ آبی ۳ ۵-۲

۵۸ بررسی حذف گاز NOx توسط کاتالیزورهای سنتز شده ۶-۲

۵۸ شرایط آزمایش ۱-۶-۲

فصل سوم: بحث و نتایج

۶۰ بررسی لایه های هیدروکسیدی حاوی ناپروکسن ۱-۳

۶۰ بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه ۱-۱-۳

۶۱ بررسی الگوی پراش Nap-MgAlLDH و MgAl-NO₃LDH ۱-۱-۳

۶۲ بررسی الگوی پراش نانوکامپوزیت های مغناطیسی ۲-۱-۳

۶۶ بررسی شیوه های ارتعاشی نمونه ها به کمک طیف سنجی (FT-IR) ۲-۱-۳

Fe₃O₄ و NO₃-LDH ,MgAl-NO₃LDH@Fe₃O₄ بررسی طیف های FT-IR نمونه های ۱-۲-۱-۳

۶۷ ۲-۲-۱-۳

۶۸ بررسی طیف های FT-IR نمونه های Nap-MgAl LDH@Fe₃O₄ , Nap-MgAlLDH و ناپروکسن ۲-۲-۱-۳

۶۸ ۳-۱-۳

۶۹ آنالیز حرارتی ۳-۱-۳

۷۰ NO ₃ -MgAILDH@Fe ₃ O ₄ نمونه	۱-۳-۱-۳
۷۰ ناپروکسن	۲-۳-۱-۳
۷۱ Nap-MgAILDH@Fe ₃ O ₄	۳-۳-۱-۳
۷۴ TEM	۴-۱-۳
۷۴ Nap-MgAILDH@Fe ₃ O ₄ و Fe ₃ O ₄ مربوط به TEM	۱-۴-۱-۳
۷۵ Nap-MgAILDH@Fe ₃ O ₄	۵-۱-۳
۷۶ اسید	۲-۳
۷۶ الگوی پراش نمونه ها	۱-۲-۳
۷۹ FT-IR	۲-۲-۳
۸۰ نمونه ها	۳-۲-۳
۸۰ اسید	۱-۳-۲-۳
۸۱ FA-ZnAILDH _{Ion}	۲-۳-۲-۳
۸۲ FA-ZnAILDH _{Cop}	۳-۳-۲-۳
۸۳ FA-ZnAILDH@Fe ₃ O ₄	۴-۳-۲-۳
۸۵ نمونه ها	۴-۲-۳
۸۵ FA-ZnAILDH@Fe ₃ O ₄ و FA-ZnAILDH _{Cop} مربوط به TEM	۱-۴-۲-۳
۸۶ اسید	۵-۲-۳
۸۸ ZnO/MMO مشتق شده از لایه های هیدروکسیدی	۳-۳
۸۸ Zinc hydroxide/MgAl-LDH	۱-۳-۳
۹۱ FT-IR	۲-۳-۳
۹۱ FT-IR رنگ آبی بازی ۳ قبل و بعد از تخریب فتوکاتالیزوری	۱-۲-۳-۳
 ZLDH96 FT-IR و ZnO/MMO(700°C) قبل و بعد از تخریب	۲-۲-۳-۳
۹۳ فتوکاتالیزوری	
۹۴ الگوی پراش	۳-۳-۳
۹۴ ZLD96	۱-۳-۳-۳
۹۵ نمونه ها	۴-۳-۳
۹۵ ZLDH96 و ZLDH96 کلسینه شده در ۷۰۰ °C	۱-۴-۳-۳
۹۶ الگوی پراش	۵-۳-۳
۹۶ UV	۱-۵-۳-۳

۹۸	ZnO/MMO-700 °C	بررسی مکانیسم حذف رنگ توسط
۱۰۰	ZnO/MMO-700 °C	بررسی طیف UV-vis فتوکاتالیزور
۱۰۰		بررسی تغییرات غلظت اولیه کاتالیزور در فرایند فتوکاتالیستی حذف رنگ
۱۰۱		بررسی تغییرات غلظت رنگ در فرایند فتوکاتالیزور حذف رنگ
۱۰۲	ZnO/MMO	بررسی پایداری فتوکاتالیزور تحت تابش نور UV
۱۰۴		بررسی لایه های هیدروکسیدی چهار کاتیونی
۱۰۴		بررسی الگوی پراش نمونه ها
	ZnNiTiLa-LDH و ZnNiTi-LDH	بررسی الگوی پراش هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای
۱۰۴		
	ZnNiAlLa-LDH و ZnNiAl-LDH	بررسی الگوی پراش هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای
۱۰۵	Ti ³⁺ / ZnNiAlLa-LDH و Ti ³⁺ / ZnNiAl-LDH	
۱۰۷	ZnNiTiLa-LDH	بررسی الگوی پراش کلسینه شده بین دماهای ۳۰۰-۸۰۰ °C
	ZnNiTi-LDH	بررسی الگوی پراش هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای کلسینه شده بین دماهای C
۱۰۸		۳۰۰-۸۰۰ °C
	ZnNiAl-LDH	بررسی الگوی پراش هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای کلسینه شده در
۱۱۰		دمای بین ۴۰۰-۸۰۰ °C
۱۱۱	Ti ³⁺ / ZnNiAlLa-LDH	بررسی الگوی پراش هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای کلسینه شده
۱۱۲		بررسی الگوی پراش روی تیتانات
۱۱۳	FT-IR	بررسی طیف هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای کاتیونهای سه و چهارتایی
۱۱۴		بررسی آنالیز حرارتی نمونه ها
۱۱۴	ZnNiTiLa-LDH	بررسی آنالیز حرارتی
۱۱۵	ZnNiTi-LDH	بررسی آنالیز حرارتی
۱۱۶	ZnNiAl-LDH و ZnNiAlLa-LDH	بررسی آنالیز حرارتی
۱۱۸	Ti ³⁺ / ZnNiAlLa-LDH	بررسی آنالیز حرارتی
۱۱۸	Ti ³⁺ / ZnNiAl-LDH	بررسی آنالیز حرارتی
۱۱۹	SEM	بررسی طیف نمونه های سنتز شده
۱۲۳		بررسی خواص فتوکاتالیزوری نمونه های کلسینه شده
۱۲۶		نتیجه گیری
۱۲۸		پیشنهاد برای کارهای بعدی

منابع ۱۲۹

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: ظرفیت جذب LDH برای انواع گوناگون از رنگ ها ۲۹
- جدول ۲-۱: مواد شیمیائی بکار رفته ۴۷
- جدول ۲-۲: خصوصیات شیمیائی ناپروکسن ۵۵
- جدول ۲-۳: خصوصیات شیمیائی فولیک اسید ۵۶
- جدول ۲-۴: خصوصیات ماده شیمیائی ماده رنگزای آبی بازی ۳ ۵۷
- جدول ۳-۱: پارامترهای شبکه نمونه های سنتز شده ۶۵
- جدول ۳-۲: محل پیکهای ارتعاشی گروه های عاملی مربوط به نمونه های $\text{NO}_3\text{-LDH}$, $\text{LDH@Fe}_3\text{O}_4$ و Fe_3O_4 ۶۹
- جدول ۳-۳: نتایج آنالیز عنصری نانوکامپوزیت های $\text{NO}_3\text{-MgAlLDH@Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Nap-MgAlLDH@Fe}_3\text{O}_4$ ۷۳
- جدول ۳-۴: پارامترهای شبکه مربوط به نمونه های سنتز شده ۷۸
- جدول ۳-۵: پارامترهای سلول واحد و فواصل بین لایه ای ۸۹
- جدول ۳-۶: محل پیک های ارتعاشی گروه های عاملی رنگ BB3 ۹۲
- جدول ۳-۷: راندمان حذف فتوکاتالیزورهای های سنتز شده ۹۸
- جدول ۳-۸: پارامترهای شبکه و سطح ویژه LDH های چهارتائی ۱۰۶
- جدول ۳-۹: فعالیت فتوکاتالیستی نمونه های سنتز شد تحت نور مرئی و UV و مقادیر سطح ویژه آنها ۱۲۵

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای ۲
- شکل ۱-۲: نمایش شماتیک ساختار LDH ۴
- شکل ۱-۳: ساختار عمومی LDH پلی مرف (a) هگزاگونال (b) رومبهدرال ۵
- شکل ۱-۴: نحوه قرار گیری آنیونها بین لایه های شبه بروسیت ۶
- شکل ۱-۵: تغییر فضای بین لایه ای LDHs در اثر وارد شدن آنیون های با سایزهای متفاوت ۷
- شکل ۱-۶: کاتیون های بکار رفته برای تهیه هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای ۸
- شکل ۱-۷: روش تهیه LDH به روش هم رسوبی تحت گاز نیتروژن ۹
- شکل ۱-۸: تخریب لایه های هیدروکسیدی و ایجاد اکسیدهای مختلط ۱۳
- شکل ۱-۹: طیف XRD مربوط به $ZnAl-(CO)_3LDH$ ۱۴
- شکل ۱-۱۰: نشان دهنده ضخامت لایه هیدروکسیدی و فاصله بین لایه ای ۱۵
- شکل ۱-۱۱: مورفولوژی نانو ذرات (a) $Cu/CrLDH$ و (b) $Mg/AlLDH$ ۱۵
- شکل ۱-۱۲: منحنی DTA از $MgAl-CO_3 LDH$ با نسبت های متفاوت از Mg/Al ۱۶
- شکل ۱-۱۳: تغییرات XRD از $MgAl-CO_3 LDH$ با نسبت Mg/Al برابر با ۲ به ۱ که در دمای بین ۱۰۰۰-
۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شده است ۱۷
- شکل ۱-۱۴: تخریب از $MgAl-CO_3 LDH$ بوسیله کلسینه کردن و ایجاد دوباره لایه ها در محیط آبی ۱۸
- شکل ۱-۱۵: رنگهای متداول بکار رفته در صنعت نساجی ۲۱
- شکل ۱-۱۶: ساختار شیمیائی رنگ آبی بازی ۳ ۲۲
- شکل ۱-۱۷: انتقال الکترونی و دیاگرام سطح انرژی از ZnO و SnO_2 ۲۶
- شکل ۱-۱۸: ساختار $TiO_2/CuMg-RLDH$ و مکانیسم فتوکاتالیزوری ۲۷
- شکل ۱-۱۹: مکانیسم فتوکاتالیزوری در اثر تابش نور مرئی و UV ۲۷
- شکل ۱-۲۰: مکانیسم جذب آرسنات بر روی LDH با نسبت های M^{II}/M^{III} برابر با ۴:۱، ۳:۱ و ۲:۱ ۳۱
- شکل ۱-۲۱: کاربرد هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای در محیط زیست ۳۲
- شکل ۱-۲۲: مکانیسم جذب فسفات روی $MgAl(Zr)-LDH(CO_3)$ ۳۳
- شکل ۱-۲۳: نحوه قرار گیری DNA بین هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای ۳۵
- شکل ۱-۲۴: مکانیسم جذب سلولی نانو هیبرید LDH همراه با دارو در داخل سلول ۳۶
- شکل ۱-۲۵: ساختار داروهای ناپروکسن و سالیسیلیک اسید ۳۷
- شکل ۱-۲۶: نحوه قرارگیری داروها را بین لایه های هیدروکسیدی $MgAl/LDH$ نشان می دهد ۳۷
- شکل ۱-۲۷: تجمع حاملین مغناطیسی دارو در یک میدان مغناطیسی برای درمان درد زانو ۳۹
- شکل ۱-۲۸: پاسخ مغناطیسی نانوکامپوزیت های مغناطیسی در حضور آهن ربا ۳۹

شکل ۱-۲۹: ساختار شیمیائی ناپروکسن	۴۰
شکل ۱-۳۰: ساختار شیمیائی فولیک اسید	۴۱
شکل ۲-۱: منحنی کالیبراسیون ناپروکسن	۵۵
شکل ۲-۲: نمودار کالیبراسیون فولیک اسید	۵۶
شکل ۲-۳: سامانه طراحی شده برای حذف رنگ آبی بازی ۳	۵۷
شکل ۲-۴: منحنی کالیبراسیون رنگ آبی بازی ۳	۵۸
شکل ۲-۵: سامانه طراحی شده برای حذف گاز NO_x	۵۹
شکل ۳-۱: الگوی پراش (a) $MgAlNO_3-LDH$ و (b) $Nap-MgAlLDH$	۶۲
شکل ۳-۲: کشیدگی اکسید مغناطیسی آهن پس از تهیه به سمت آهن ربا	۶۲
شکل ۳-۳: الگوی پراش اکسید مغناطیسی آهن	۶۳
شکل ۳-۴: الگوی پراش (a) Fe_3O_4 , (b) $MgAl-NO_3LDH@Fe_3O_4$ و (c) $Nap-$	
$MgAlLDH@Fe_3O_4$	۶۴
شکل ۳-۵: نحوه قرارگیری آنیون ناپروکسن بین لایه های LDH	۶۶
شکل ۳-۶: شکل FT-IR مربوط به (a) $MgAlNO_3-LDH @Fe_3O_4$, (b) Fe_3O_4 و (c) $MgAlNO_3-$	
LDH	۶۷
شکل ۳-۷: طیف FT-IR مربوط به نمونه های (a) ناپروکسن , (b) $Nap-MgAlLDH$ و (c) $Nap-$	
$MgAlLDH@Fe_3O_4$	۶۹
شکل ۳-۸: آنالیز حرارتی $NO_3-MgAlLDH@Fe_3O_4$	۷۰
شکل ۳-۹: آنالیز حرارتی ناپروکسن خالص	۷۱
شکل ۳-۱۰: آنالیز حرارتی $Nap-MgAlLDH@Fe_3O_4$	۷۲
شکل ۳-۱۱: آنالیز حرارتی $Nap-MgAlLDH$	۷۳
شکل ۳-۱۲: تصاویر TEM مربوط به (a) Fe_3O_4 , (b) $Nap-MgAlLDH@Fe_3O_4$ و (c) بررسی آنالیز	
عنصری $Nap-MgAlLDH@Fe_3O_4$	۷۵
شکل ۳-۱۳: رهایش ناپروکسن از $Nap-MgAlLDH@Fe_3O_4$ و مخلوط فیزیکی از ناپروکسن و	
$MgAlLDH@Fe_3O_4$	۷۶
شکل ۳-۱۴: XRD مربوط به Fe_3O_4 و $FA-ZnAlLDH@Fe_3O_4$	۷۷
شکل ۳-۱۵: طیف XRD مربوط به (a) $ZnAl-NO_3LDH$ (b) $FA-ZnAlLDH_{10n}$ و (c) $FA-$	
$ZnAlLDH_{Cop}$	۷۸

- شکل ۳-۱۶: نحوه قرار گیری فولیک اسید بین لایه های هیدروکسیدی..... ۷۹
- شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR مربوط به (a) فولیک اسید خالص (b) FA-ZnAlLDH@Fe₃O₄ (c) FA-ZnAl..... ۸۰
- شکل ۳-۱۸: آنالیز حرارتی فولیک اسید..... ۸۱
- شکل ۳-۱۹: آنالیز حرارتی FA-ZnAlLDH_{ion}..... ۸۲
- شکل ۳-۲۰: آنالیز حرارتی FA-ZnAlLDH_{Cop}..... ۸۳
- شکل ۳-۲۱: آنالیز حرارتی FA-ZnAlLDH@Fe₃O₄..... ۸۴
- شکل ۳-۲۲: تصاویر TEM مربوط به (a) FA-ZnAlLDH_{Cop}، (b) با بزرگنمایی بالا (c) FA-..... ۸۶
- شکل ۳-۲۳: بررسی رهایش فولیک اسید در pH=7.4 و دمای ۳۷ درجه سانتیگراد..... ۸۷
- شکل ۳-۲۴: الگوی پراش ZLDH سنتز شده در زمانهای ۱۶۸، ۴۸ و ۹۶ ساعت..... ۸۸
- شکل ۳-۲۵: پراش اشعه X ZLDH96 کلسینه شده در سه دمای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت..... ۹۰
- شکل ۳-۲۶: طیف XRD مربوط به ZLDH96 و ZnO/MMO 700 پس از تخریب فتوکاتالیزوری رنگ BB3..... ۹۱
- شکل ۳-۲۷: طیف FT-IR رنگ بازی آبی (a) در حالت جامد (b) پس از ۴ ساعت از شروع تخریب فتوکاتالیزی رنگ (c) پس از ۱۰ ساعت از شروع تخریب..... ۹۲
- شکل ۳-۲۸: طیف FT-IR نمونه (a) ZLDH96 (b) ZnO/MMO (c) ZnO/MMO پس از تخریب فتوکاتالیزوری..... ۹۳
- شکل ۳-۲۹: آنالیز حرارتی ZLDH96..... ۹۴
- شکل ۳-۳۰: تصاویر TEM از (a) ZLDH96 (b) ZnO/MMO-700°C و (c) نتایج EDX نمونه ZnO/MMO-700..... ۹۶
- شکل ۳-۳۱: راندمان حذف رنگ BB3 در حضور فتوکاتالیزورهای های تهیه شده..... ۹۷
- شکل ۳-۳۲: مکانیسم حذف رنگ توسط فتوکاتالیزور ZnO/MMO-700°C تحت نور UV..... ۹۹
- شکل ۳-۳۳: تغییرات طیف جذبی UV-vis رنگ BB3 در فرایند فتوکاتالیزوری بر حسب زمان تابش..... ۱۰۰
- شکل ۳-۳۴: بررسی تغییرات غلظت اولیه کاتالیزور در فرایند فتوکاتالیزوری حذف رنگ..... ۱۰۱
- شکل ۳-۳۵: بررسی تغییرات غلظت رنگ در فرایند فتوکاتالیزوری حذف رنگ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۳۶: بررسی پایداری فتوکاتالیست ZnO و ZnO/MMO تحت تابش نور UV..... ۱۰۳
- شکل ۳-۳۷: الگوی پراش لایه های هیدروکسیدی ZnNiTi-LDH و ZnNiTi-La-LDH..... ۱۰۵

- شکل ۳-۳۸: بررسی الگوی پراش لایه های هیدروکسیدی (a ZnNiAl-LDH (b ZnNiAlLa-LDH (c
 ۱۰۶..... $Ti^{3+}/ZnNiAlLa-LDH$ (d و $Ti^{3+}/ZnNiAl-LDH$
- شکل ۳-۳۹: الگوی پراش ZnNiTiLa-LDH کلسینه شده بین دماهای ۸۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت
 ۱۰۸..... یک ساعت
- شکل ۳-۴۰: الگوی پراش ZnNiTi-LDH کلسینه شده بین دماهای ۸۰۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک
 ۱۰۹..... ساعت
- شکل ۳-۴۱: الگوی پراش لایه های هیدروکسیدی Ti^{3+} into ZnNiAl-LDH کلسینه شده در دمای بین ۸۰۰-
 ۱۱۰..... ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت
- شکل ۳-۴۲: الگوی پراش لایه های هیدروکسیدی $Ti^{3+}/ZnNiAlLa-LDH$ کلسینه شده در دماهای ۸۰۰-
 ۱۱۱..... ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت
- شکل ۳-۴۳: طیف XRD روی تیتانات (a) ۴۰۰ و (b) ۸۰۰ درجه سانتیگراد.....
 ۱۱۲.....
- شکل ۳-۴۴: طیف FT-IR نمونه های (a) ZnNiTi-LDH و (b) ZnNiTiLa-LDH.....
 ۱۱۳.....
- شکل ۳-۴۵: طیف FT-IR نمونه های (a) $Ti^{3+}/ZnNiTiLa-LDH$ (b, $Ti^{3+}/ZnNiTiLa-LDH$ (c
 ۱۱۴..... ZnNiAlLa-LDH (d و ZnNiAl-LDH
- شکل ۳-۴۶: آنالیز حرارتی ZnNiTiLa-LDH.....
 ۱۱۵.....
- شکل ۳-۴۷: آنالیز حرارتی ZnNiTi-LDH.....
 ۱۱۶.....
- شکل ۳-۴۸: آنالیز حرارتی (a) ZnNiAlLa-LDH و (b) ZnNiAl-LDH.....
 ۱۱۷.....
- شکل ۳-۴۹: آنالیز حرارتی Ti^{3+} into ZnNiAlLa-LDH.....
 ۱۱۸.....
- شکل ۳-۵۰: آنالیز حرارتی $Ti^{3+}/ZnNiAl-LDH$
 ۱۱۹.....
- شکل ۳-۵۱: تصاویر SEM LDH های سنتز شده (a) ZnNiTiLa-LDH (b) ZnNiTi-LDH (c
 ۱۲۱..... $Ti^{3+}/ZnNiAl-LDH$ (d و $Ti^{3+}/ZnNiAlLa-LDH$
- شکل ۳-۵۲: تصاویر SEM نمونه های (F) ZnNiTiLa-LDH (g) ZnNiTi-LDH (h) $Ti^{3+}/ZnNiAlLa-$
 ۱۲۲..... LDH (d و $Ti^{3+}/ZnNiAl-LDH$
- شکل ۳-۵۳: تصویر کلسینه شده تیتانات روی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.....
 ۱۲۳.....
- شکل ۳-۵۴: بررسی خواص فتوکاتالیستی نمونه های کلسینه شده در تخریب گاز NO_x تحت نور مرئی و UV
 ۱۲۴.....

چکیده:

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای طبقه‌ای از خاک‌های رس آنیونی هستند که در چند دهه اخیر به علت داشتن خواص متعدد به عنوان جاذب‌های سطحی، حامل‌های دارویی، کاربردهای کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری بسیار مورد توجه می‌باشند.

در این کار پژوهشی ابتدا نانوکامپوزیت مغناطیسی از هیبرید آلی-معدنی شامل ناپروکسن (Nap) به عنوان یک گونه غیر استروئیدی وارد شده بین لایه‌های نانوکامپوزیت مغناطیسی $Mg-Al\ LDH@Fe_3O_4$ به روش هم‌رسوبی با موفقیت تهیه گردید. ساختار محصولات تهیه شده با استفاده از پراش اشعه X، اسپکتروسکوپی FT-IR و آنالیز حرارتی بررسی شد. مطالعات XRD نشان داد که ناپروکسن در بین لایه‌های هیدروکسیدی وارد شده و فاصله d_{003} از $0/88$ به $2/157$ نانومتر تغییر یافته است که بیانگر این است که ناپروکسن به حالت دو لایه‌ای در هم فرورفته در بین لایه‌های هیدروکسیدی قرار گرفته و بر روی نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن رسوب کرده است. بررسی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌های تشکیل شده نشان داد که با وارد کردن دارو بین هیدروکسید دوگانه لایه‌ای پایداری حرارتی آن افزایش یافته و در دمای بالا شروع به تخریب می‌کند. برهمکنش قوی ایجاد شده بین لایه‌ها و آنیون‌های ناپروکسن یک رهایش تدریجی را در pH برابر با $7/4$ نشان می‌داد. در ادامه این کار داروی فولیک اسید (FA) وارد شده بین نانوکامپوزیت مغناطیسی $ZnAl-LDH@Fe_3O_4$ با موفقیت سنتز گردید. همچنین فولیک اسید با هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای روی و آلومینیم به دو روش هم‌رسوبی و تبادل یونی بدون نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن نیز سنتز شد. نتایج حاصل از XRD نشان داد که فولیک اسید بین لایه‌های هیدروکسیدی بصورت دست نخورده وارد شده و فاصله بین لایه‌ای در نانوکامپوزیت مغناطیسی $2/048$ نانومتر و بدون نانوذرات مغناطیسی آهن در روش هم‌رسوبی $1/739$ نانومتر و در روش تبادل یونی $1/483$ نانومتر تغییر کرده است. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فولیک اسید به حالت خمیده و تک لایه‌ای بین لایه‌های هیدروکسیدی قرار گرفته و میزان خمیدگی در نانوکامپوزیت مغناطیسی کمتر است. بررسی رهایش داروی فولیک اسید در pH برابر با $7/4$ یک رهایش تدریجی را نشان داد. بررسی تصاویر TEM مشخص می‌کند که داروی وارد شده در بین لایه‌های هیدروکسیدی بر روی ذرات اکسید مغناطیسی آهن رسوب کرده است. بررسی رفتار حرارتی نانوکامپوزیت‌های تشکیل شده نشان داد که وارد شدن فولیک اسید بین هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای منجر به افزایش پایداری حرارتی آن شده است.

در قسمت دوم از کار پژوهشی فتوکاتالیزوری از اکسید روی در بستری از مخلوط اکسیدهای فلزات منیزیم و آلومینیوم (ZnO/MMO) با استفاده از پیش ماده $Zn(OH)_2/MgAl-NO_3LDH$ به روش هم‌رسوبی تهیه گردید. ساختار محصولات تهیه شده با استفاده از پراش اشعه X، اسپکتروسکوپی FT-IR، آنالیز حرارتی، BET و TEM بررسی شد. نتایج نشان داد که در مدت زمان ۹۶ ساعت LDH تهیه شده بیشترین بلورینگی را دارد. پس از کلسینه کردن آن در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سانتیگراد هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای از بین رفته و اکسید روی در مخلوطی از اکسیدهای منیزیم و آلومینیم تشکیل گشته است (ZnO/MMO). از اکسید روی تشکیل شده در این بستر بعنوان فتوکاتالیزور موثر برای حذف رنگ آبی بازی ۳ استفاده شد. بررسی حذف رنگ با فتوکاتالیزور‌های سنتز شده نشان داد که نمونه کلسینه شده در ۷۰۰ درجه سانتیگراد دارای بیشترین فعالیت فتوکاتالیزوری است. همچنین نمونه کلسینه شده در ۷۰۰ درجه سانتیگراد کمترین مقدار خوردگی را از خود نشان داد.

در قسمت آخر از کار پژوهشی مخلوط اکسیدهای چهارتایی از Zn, Ni, La و Ti پس از کلسینه کردن لایه های هیدروکسیدی چهارتایی در دماهای مختلف تهیه گردید و از آن برای تخریب گاز NO_x استفاده شد. به علت اینکه گاز NO_x یکی از مهمترین آلاینده های هوای داخل ساختمان و خارج ساختمان بوده و اثرات بسیار زیان آوری بر سلامت انسان دارد حذف آن در این کار بررسی گردید. ساختار محصولات تهیه شده با استفاده از پراش اشعه X، اسپکتروسکوپی FT-IR و آنالیز حرارتی بررسی شد. نتایج نشان داد که حضور نیکل و لانتانیم نقش مهمی در تشکیل اکسیدها در دماهای مختلف کلسیناسیون دارد. بطوریکه وجود نیکل مانع از تشکیل روی تیتانات خالص می شود و حضور لانتانیم تشکیل فاز اصلی روی نیکل تیتانیم اکسید را به تاخیر می اندازد. از کامپوزیت های سنتز شده برای حذف گاز مونواکسید نیتروژن استفاده گردید و نتایج نشان داد که وارد شدن نیکل در ساختار کریستالی روی تیتانات و تشکیل روی نیکل تیتانیم اکسید موجب کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری شده است. ZnNiTiLa-LDH کلسینه شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بیشترین فعالیت فتوکاتالیزوری از خود نشان داد. مطالعات XRD نشان داد که فاز اصلی تشکیل شده در این دما اکسید روی است. اما با افزایش دمای کلسیناسیون تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد یک انتقال فاز از اکسید روی به روی نیکل تیتانات رخ می دهد، که موجب کاهش فعالیت فتوکاتالیزوری از ۳۲٪ به ۲۰/۵٪ می شود، در نتیجه فاز اکسید روی فاز موثری در حذف گاز اکسید نیتروژن است. افزایش دمای کلسیناسیون از ۴۰۰ به ۸۰۰ درجه سانتیگراد منجر به کاهش سطح ویژه از ۱۲۳ m²/g به ۲۹/۸ شد. کاهش سطح اثر منفی در فعالیت فتوکاتالیزوری نمونه ها می گذارد. بلورینگی هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای با وارد کردن لانتانیم کاهش یافت که این علت این امر به دلیل اختلاف شعاعی زیاد بین کاتیونها است.

کلمات کلیدی:

هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای، فتوکاتالیزور، رهایش، غیراستروئیدی، پایداری نوری، تخریب NO_x، نانو کامپوزیت مغناطیسی و اکسیدهای مختلط

۱-۱- مقدمه

امروزه دانشمندان در تلاش برای سنتز ترکیباتی هستند که نه تنها روش سنتز آسانی داشته باشند، بلکه تهیه آنها مقرون به صرفه بوده و به محیط زیست نیز آسیبی نرسانند و بتوان از آنها در زمینه های گوناگون استفاده نمود.

کاربرد مشتقات گوناگون از نانوساختارهای خاک رس در زمینه های گوناگون بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیبات به علت داشتن ساختارهای منسجم و منظم، سطح وسیع، داشتن گروه های عاملی قابلیت اتصال به ترکیبات آلی و بیوسازگار بودن یک زمینه وسیعی برای تحقیق در مورد این مواد بوجود آورده است.

۱-۲- تاریخچه هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای^۱

هیدروکسیدهای دوگانه لایه ای بعد از کشف هیدروتالیسیت^۲ ها^۱ توسط معدن شناسان گروه سجوقرنیت-هیدروتالیسیت^۳ شناخته شده اند. هیدروتالیسیت پودر سفید طلق ماندی از هیدروکسی کربنات منیزیم و آلومینیم است که در سال ۱۸۴۲ کشف شد [۱]. استوکیومتری هیدروتالیسیت ها اولین بار در سال ۱۹۱۵ توسط ماناس^۴ با فرمول کلی $[Mg_6 Al_2 (OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$ تعیین شد

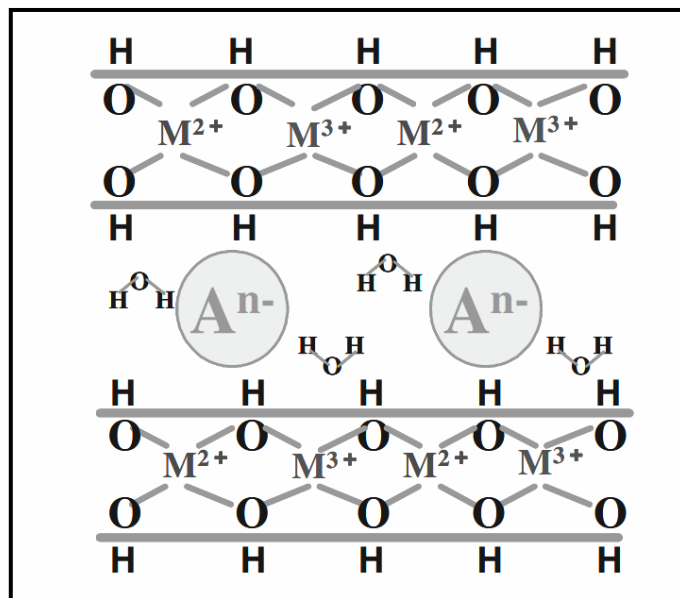
¹ Layered Double Hydroxides

² Hydrotalcites

³ Sjogrenite-hydrotalcite

⁴ Manasse

[۲]. در سال ۱۹۶۰ با مطالعات پراش اشعه X (XRD)^۱ نمونه های معدنی، ساختار اصلی هیدروتالیسیت ها توسط آلمان و تیلور^۲ شناخته شد [۳]. آنها نشان دادند که کاتیونهای دو و سه ظرفیتی در یک لایه، کربنات و آب در بین لایه ها جمع می شوند. هیدروتالیسیت، یکی از معروفترین مواد معدنی از گروه هیدروکسیدهای لایه ای دوگانه است لذا به LDH ها ترکیبات هیدروتالیسیت مانند (HTLC) نیز گفته می شود. ساختار هیدروتالیسیت ها شبیه به بروسیت با فرمول مولکولی $Mg(OH)_2$ است، ولی ساختار لایه ها طوری است که برخی از کاتیونهای دو ظرفیتی توسط کاتیونهای سه ظرفیتی جایگزین شده و این جایگزینی منجر به ایجاد بار مثبت در لایه ها می شود. بارهای مثبت ایجاد شده در لایه ها توسط آنیون های بین لایه ای خنثی می گردد. همانطور که در شکل (۱-۱) دیده می شود کاتیونها مرکز حفره های اکتاهدرال را در لایه ها اشغال می کنند و گروه های هیدروکسیل به آنها متصل شده اند [۴-۶]. واحدهای اکتاهدرال^۳، لایه های نامحدود با لبه های تیز را تشکیل داده، و لایه ها توسط پیوندهای ضعیف هیدروژنی که مولکول های آب با آنها ایجاد می کند به هم متصل می شوند. این ترکیبات لایه ای ایجاد شده را به نام ترکیبات هیدروکسیدی دوگانه لایه ای (LDH) نام نهادند [۷-۹].



شکل ۱-۱: ساختار هیدروکسید دوگانه لایه ای

¹ X-ray diffraction

² Almann and Taylor

³ Octahedral

۳-۱- ترکیبات لایه ای

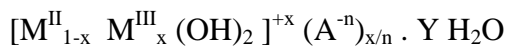
ترکیبات لایه‌ای، ترکیبات کریستالی هستند که از واحدهای دو بعدی تشکیل شده و لایه‌ها با نیروهای ضعیفی روی همدیگر انباشته شده‌اند [۱۰].

ترکیبات لایه‌ای می‌توانند بر اساس بارهای الکتریکی لایه‌ها به ۳ دسته طبقه بندی شوند:

- ۱- لایه‌های باردار مثبت: مانند هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای و نمک‌های هیدروکسید لایه‌ای که با حضور آنیون‌ها پایدار می‌شوند.
- ۲- لایه‌های خنثی: مانند گرافیت و هیدروکسیدهای لایه‌ای
- ۳- لایه‌های باردار منفی: مانند خاک‌های رسی معدنی که قابلیت مبادله کاتیون را دارند.

ترکیبات لایه‌ای می‌توانند گونه‌های شیمیایی باردار الکتریکی را در خود نگهداشته و فضای بین لایه‌ها را کوچک یا بزرگ کنند [۱۱]. از میان سه دسته از مواد بالا هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به علت ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی و کاربردشان بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

فرمول شیمیایی LDH ها عموماً به صورت زیر بیان می‌شود:



M^{II} : کاتیون ۲ ظرفیتی

کاتیون‌هایی مانند:



M^{III} : کاتیون ۳ ظرفیتی

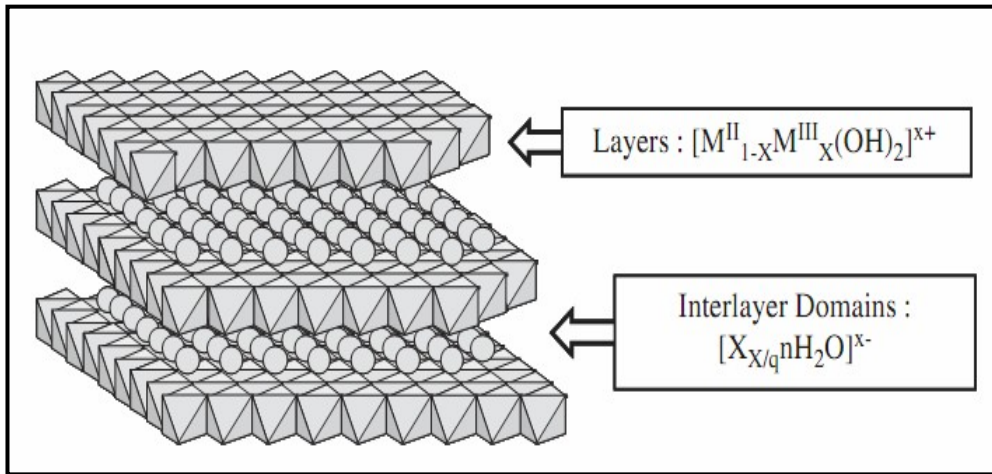
کاتیون‌هایی مانند:



A^{-n} : آنیون بین لایه‌ای نظیر: CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- و غیره همراه با مولکول‌های آب می‌توانند در ناحیه بین لایه‌ها قرار گرفته و باعث خنثی شدن بار لایه‌ها و پایداری گردند [۱۲]. این ساختار جدید، هیدروکسید لایه‌ای دوگانه یا ترکیب هیدروتالسیت مانند نامیده می‌شود که در شکل (۱-۲) ساختار آنها نشان داده شده است.

-n: بار روی آنیون بین لایه‌ای

x و y: ثابت‌های جزئی (برای بیشتر LDH ها مقدار x معمولاً در حدود ۰/۲۰ تا ۰/۳۳ تعیین شده که با کسر مولی $M^{+3}/M^{+2}+M^{+3}$ متناسب است)



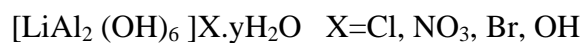
شکل ۱-۲: نمایش شماتیک ساختار LDH

اخیرا فاق^۱ و همکارانش از واکنش آلومینیم هیدروکسید^۲ با نیترات فلزاتی نظیر Zn, Cu, Ni, Co توانسته لایه های هیدروکسیدی جدیدی با فرمول زیر را سنتز نمایند [۱۳].

$$[MAl_4(OH)_{12}](NO_3)_2 \cdot nH_2O \quad M = Zn, Cu, Ni, Co$$

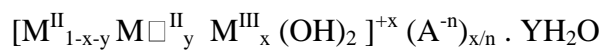
کاتیون ها در فضاهای خالی آلومینیم هیدروکسید قرار می گیرند و آنیون نیترات در بین لایه ها وارد می شود.

LDH های با کاتیون های تک ظرفیتی مانند Li^+ نیز با فرمول زیر سنتز شده اند.



کاتیون های Li^+ وارد فضاهای خالی هیدروکسید آلومینیم شده و آنیون بین لایه ها قرار می گیرد [۱۴].

۱۵]. ترکیب LDH ها محدود به دو نوع کاتیون نمی شود بلکه LDH های سه کاتیونی نیز سنتز شده اند که با جایگزینی جزئی از فلز دو ظرفیتی ایجاد LDH های سه کاتیونی را می نماید.



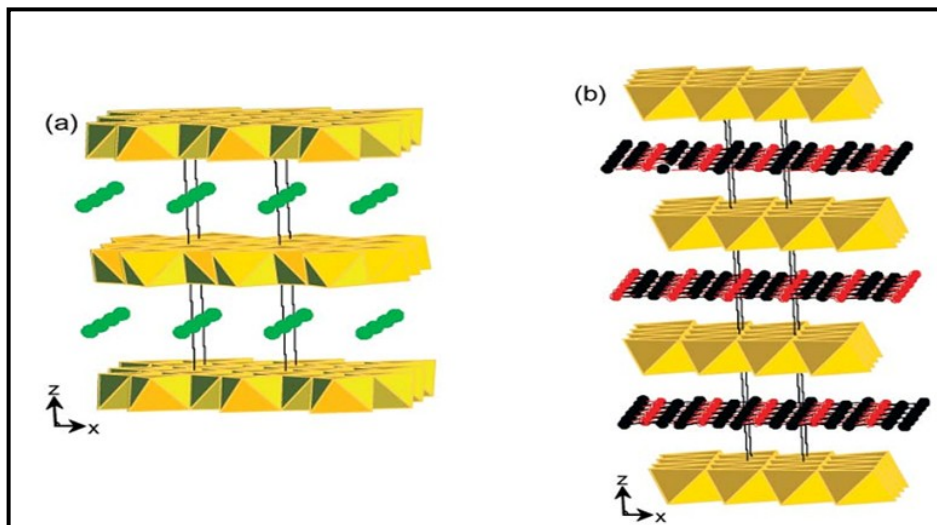
LDH های با فلزات ۴ ظرفیتی مثل Ti^{4+} , Si^{4+} , Zr^{4+} و Si^{4+} نیز سنتز شده اند [۱۶, ۱۷].

¹ Fogg

² $\gamma - Al(OH)_3$ gibbsite

۴-۱- ترکیب و ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs)

هندسه اطراف کاتیون‌ها در حالت فشرده معمولاً از آرایش ایده‌آل اکتاهدرال منحرف شده و در امتداد محور C_3 فشرده می‌شود و تقارن آن از حالت اکتاهدرال به D_{3d} تغییر می‌کند. در این حالت فاصله $O \dots O$ و $Mg \dots Mg$ از 0.297 (اکتاهدرال) به 0.3 نانومتر افزایش می‌یابد و ضخامت لایه‌ها از 0.2427 (اکتاهدرال) به 0.2112 نانومتر کاهش می‌یابد و زوایای پیوندی $O-Mg-O$ از 90 درجه به 96.7 و 83.3 درجه تغییر می‌کند. در حالت رومبوهدرال تقارن فضایی $R\bar{3}m$ است. شکل (۱-۳) ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای در دو فرم پلی مورفیک بدون انحراف و با انحراف را نشان می‌دهد [۱۸].



شکل ۱-۳: ساختار عمومی LDH $MgAl-NO_3$ پلی مورف (a) هگزاگونال (b) رومبوهدرال

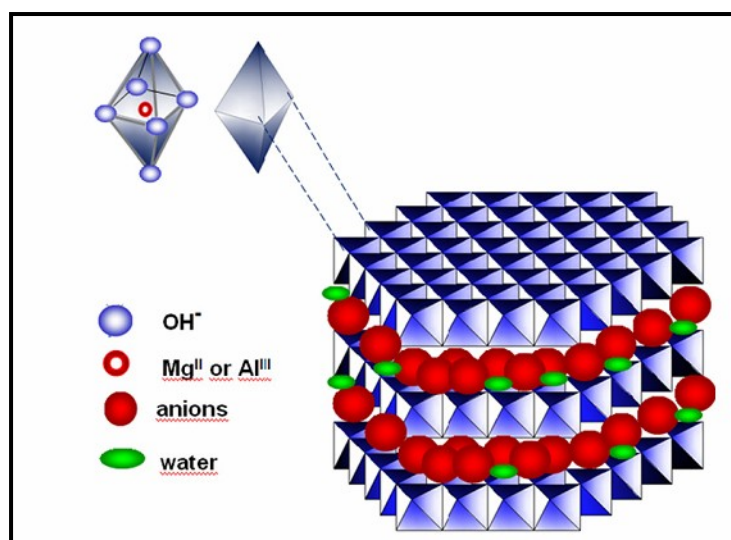
۵-۱- گالری بین لایه‌ای LDH ها

گالری‌های بین لایه‌ای LDH ها شامل آنیون‌ها و مولکول‌های آب است که یک شبکه پیچیده شامل پیوندهای هیدروژنی ما بین گروه‌های هیدروکسیل^۱، آنیون‌ها و مولکول‌های آب ایجاد می‌کند. پیوند ما بین لایه‌های اکتاهدرال بین لایه‌ای شامل ترکیب اثرات الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی است که گروه‌های هیدروکسیل با کاتیونهای^۳ ظرفیتی به طور قوی پلاریزه^۲ شده و با

¹ Hydroxyl

² Polarized

آنیونهای بین لایه‌ای برهمکنش می‌دهند. آنیون‌ها بارهای مثبت اضافی روی هر دو لایه اکتاهدرال ساندویچی را خنثی می‌کنند بطوری که از لحاظ الکتریکی دو لایه مجاور بدون بار می‌شوند. شکل (۱-۴) نحوه قرارگیری آنیون‌ها را بین هیدروکسید دوگانه لایه‌ای تشکیل شده از منیزیم و آلومینیم نشان می‌دهد [۱۹].



شکل ۱-۴: نحوه قرارگیری آنیون‌ها بین لایه‌های شبه بروسیت

۱-۶- آنیون‌های بین لایه‌ای بکار رفته در LDH ها

خصوصیات اصلی ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای با عواملی از قبیل: طبیعت لایه شبه بروسیت، موقعیت آنیون‌ها، آب بین لایه‌ای و نوع انباشته شدن لایه‌ها تعیین می‌شود. یکی از ویژگی‌های بسیار مهم LDH ها خاصیت انعطاف پذیری لایه‌ها است. آنیون‌هایی با اندازه و ساختارهای مختلف می‌تواند در فضای بین لایه‌ای قرار گیرند. حتی مولکول‌های خنثی نیز می‌توانند وارد لایه‌های LDH شوند [۲۰]. شکل (۱-۵) انواع آنیون‌ها با سایزهای مختلف که می‌توانند بین لایه‌ها قرار گیرند آورده شده است.