



الهيروكسيدات ثنائية الطبقة

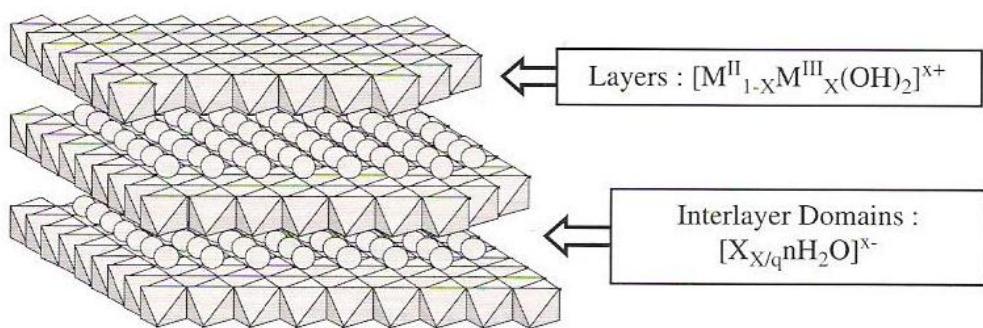
13.1.1 تعريفات:

من خلال مجموعة المواد التي تشير إلى "الأكسيد والهيروكسيدات منزوعة السيليكات" (Newman, 1987)، فإن الهيروكسيدات ثنائية الطبقة LDH لها خواص فيزيائية وكميائية متعددة والتي تدهش بأنها مشابهة لتلك لمعادن الطين. وتركيبها الطبقي، وتركيبها الكيميائي الواسع (من خلال اختلاف التشكيل عن طريق كاتيونات المعادن)، اختلاف كثافة شحنة الطبقة، خصائص تبادل الأيونات، التفاعل في فراغات الطبقة الثالثة، الانتفاخ في الماء، والخصائص الريولوجية والغروانية تجعل من LDH مشابهة للطين. لكن بسبب خصائص تبادل الأيونات، فإن LDH أشير إليها بالطين الأيوني.

وبما أن الهيدوتالسيت يعد واحداً من أكثر الفلزات تمثيلاً للمجموعة، فقد كان LDH تسمى بالمركبات شبيهة الهيدوتالسيت HTlc. إن تركيب الهيدوتالسيت مرتبط بتركيب البروسيليت، $Mg(OH)_2$ في أن بعض كاتيونات Mg^{+2} في تركيب الطبقة تم استبدالها ب Al^{+3} . ويتم إقحام أنيونات الكربونات بين الطبقات لتصحيح التعادل الإلكتروني. الصيغة الكيميائية للهيروتسالسيت يمكن أن تعطى بـ $[Mg-Al-CO_3] Mg_{0.75}Al_{0.25}(OH)_2(CO_3)_{0.5}0.5H_2O$ ، وتخصر إلى أو $[Mg-Al]$.

الصيغة العامة للمركبات الأخرى من العائلة والتي تعتمد على اتحاد كاتيونات فلزات ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ، يمكن كتابتها على النحو $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][X^{-q}_{x/q}.nH_2O]$ أو $[M^{II}-M^{III}]_x$ أو $[M^{II}-M^{III}_{1-x}]$ ، حيث $([M^{II}-M^{III}_x]([M^{II}-M^{III}]_x))$ تشير إلى الطبقة، $[X^{-q}_{x/q}.nH_2O]$ تشير إلى التركيب بين الطبقات (شكل 13.1.1 و 13.1.2). بالتوسيع إلى الأنظمة متعددة المركبات يمكن التعبير عنها $[M^{II}-M^{III}-M^{IV}-X-Y]$. الكاتيونات

رباعية التكافؤ مثل Zr^{+4} و Sn^{+4} يمكن كذلك أن تساهم في ذلك (Velu و آخرون، 1999). نصف قطر الكاتيون (الحجم) يعتبر عاملًا مهمًا في تركيب LDH. إن تركيب LDH ليس مستقرًا عندما يكون نصف قطر الأيوني $L > M(\text{II}) \text{ nm} / 0.06$. في وجود الكاتيونات الكبيرة مثل Ca^{+2} ، فإن تركيب الهيدروتاليسيت يتحول إلى ذلك للهيدروكاليومايت.



شكل 13.1.1 تركيب الهيدروكسيدات ثنائية الطبقة

H	Layers : $[M^{II}_{1-X}M^{III}_X(OH)_2]^{x+}$												He																	
Li	Be	M^+				M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}				B	C	N	O	F	Ne													
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
Fr	Ra	Ac													Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
															Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

H	Interlayers : $[X^{q-}_{x/q}, nH_2O]^{x-}$												He																	
Li	Be	organic anions.				metal complex.	oxo-anions	Halides				B	C	N	O	F	Ne													
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr													
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn													
Fr	Ra	Ac													Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
															Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

شكل 13.1.2 العناصر المدخلة في تكوين الطين الألبيوني الطبيعي والصناعي.

13.1.2 الوجود الطبيعي

الهيدروتاليسيت، $Mg_6Al_{12}(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$ ، عبارة عن معدن مائي أبيض بنظام بلورة على شكل منشور سداسي منتظم، صلابة منخفضة (2.009)، وكتافة منخفضة (2.06). ومكان تواجدها الأساسي في Snarum في النرويج لكن المعدن وجد في New South Wales و Tasmania في أستراليا. وتعتبر HTlc نادرة الوجود في الطبيعة، وتوجد غالباً مرتبطة مع serpentine والكالسيت. ويوضح الجدول 13.1.1 المعادن الأساسية المنتسبة لمجموعتي الهيدروتاليسيت والمانيسيت.

وعلى الرغم من أن المخزون للهيدروتاليسيت قد ينتهي، فإن مراحل تكوينها في التربة من خليط معدن هيدروكسيد الألومنيوم على سطح بلورات phyllosilicates gibbsite، قد تمت

ملاحظتها بواسطة XAFS (Scheidegger وآخرون، 1997، 1998). معظم الفلزات في سلاسل الانتقال الأولى يمكن أن تتحدد مع صفيحة الهيدروكسيل في المركبات شبيهة الهيدروتاليسيت. وبالتالي فإن تكوين تربات ثانوية من معدن الألومنيوم الممزوجة يمكن أن تكون آلية تفاعل عامة لمرحلة انتقال امتزار المعدن إلى معادن الطين.

و LDH بصيغتها الكيميائية العامة $[Fe^{II}_{(1-x)}Fe^{III}_x(OH)_2]^x + [X^{-q}x/q.nH_2O](X^{-q}=SO_4^{-2}, Cl^{-}, CO_3^{-2})$ تشكل عائلة الصدا الأخضر. وقد تمت ملاحظة وجودها في التربة المائية بواسطة مطياف Mossbauer (Raman و Trolard، 1997). وهذه المعادن تلعب دوراً مركزياً في التحكم في اذابة و نقل الحديد في محليل التربة والمياه الجوفية (Genin وآخرون، 1988، 1998) وبشكل اعم في التركيبة البيوجيو كيميائية للحديد. وكذلك يمكنها التحكم في بعض عمليات الاكسدة في المياه الجوفية وتترسب على شكل ملوثات مختلفة (Genin، 2001).

ومجموعة فرعية أخرى لها علاقة بالهيدروتاليسيت هي مجموعة الهيدروكالسيوميت والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 3H_2O$ وبشكل اعم للعناصر الأخرى في المجموعة $[Ca_2M^{III}(OH)_6]^x + [X^{-q}x/q.nH_2O]$ حيث M^{+3} = Al^{+3} ، Fe^{+3} ، Cr^{+3} ، Ga^{+3} ، SO_4^{-2} ، CO_3^{-2} ، Cl^{-} . وبعد الهيدروكالسيوميت نادر الوجود، وتوجد hydrated على شكل بلورات بيضاء بفجوة واسعة من صخر phonolitic Ca^{+2} aluminate في ايطاليا Montalto di Castro (Passaglia و Sacerdoti، 1988) أو مدرجة في حجر الكلس في البازلت من Bellerberg، بالقرب من Ettringen (المانيا)، ومن Boissejour (فرنسا) (Ficscher وآخرون، 1980). ويعتمد تركيب الهيدروكالسيوميت على تنظيم الترتيب من أيونات Ca^{+2} و M^{+3} إن الطبقات شبيهة البروسيل الموجة تقود إلى شبكة أحادية التبلور (Rousselot وآخرون، 2002). وذلك يكون محققاً بشكل مكثف في تجميد الاكتيونات السامة أو تحسين الخصائص الصلبة.

جدول 13.1.1 معادن مجموعتي manasseite والهيدروتالسيت

Table 13.1.1. Minerals of the manasseite and hydrotalcite group

Mineral	Formula					Space group	
	Layer composition			Interlayer composition			
	M ^{II}	M ^{III}	(OH)	X	· nH ₂ O		
Hydrotalcite	Mg ₆	Al ₂	(OH) ₁₆ (CO ₃)		· 4(H ₂ O)	R-3m (-3 2/m)	
Stichtite	Mg ₆	Cr ₂	(OH) ₁₆ (CO ₃)		· 4(H ₂ O)	R-3m (-3 2/m)	
Desautelsite	Mg ₆	Mn ₂	(OH) ₁₆ (CO ₃)		· 4(H ₂ O)	R3m or R-3m Trig	
Pyroaurite	Mg ₆	Fe ₂	(OH) ₁₆ (CO ₃)		· 4(H ₂ O)	R-3m (-3 2/m)	
Takovite	Ni ₆	Al ₂	(OH) ₁₆ (CO ₃ ,OH)		· 4(H ₂ O)	R-3m (-3 2/m)	
Reevesite	Ni ₆	Fe ₂	(OH) ₁₆ (CO ₃)		· 4(H ₂ O)	R-3m (-3 2/m)	
Comblainite	Ni _x	Co _{1-x}	(OH) ₂ (CO ₃) _{(1-x)/2}		· n(H ₂ O)	R-3m (-3 2/m)	
Sergeevite	Ca ₂	Mg ₁₁	(OH) ₄ (CO ₃) ₉ (HCO ₃) ₄		· 6(H ₂ O)	R32 3 2	
Honessite	Ni ₆	Fe ₂	(OH) ₁₆ (SO ₄)		· 4H ₂ O	R-3m (-3 2/m)	
Caresite	(Fe,Mg) ₄	Al ₂	(OH) ₁₂ (CO ₃)		· 3H ₂ O	P3112 or P321(2 3 2)	
Charmarite	Mn ₄ ²⁺	Al ₂	(OH) ₁₂ (CO ₃)		· 3H ₂ O	P6322 (6 2 2)	
Iowaite	Mg ₆	Fe ₂	(OH) ₁₆ Cl ₂		· 4H ₂ O	R-3m (-3 2/m)	
Meixnerite	Mg ₆	Al ₂	(OH) ₁₆ (OH) ₂		· 4H ₂ O	R-3m (-3 2/m)	
Wermlandite	(Ca,Mg) ₇	(Al,Fe) ₂	(OH) ₁₈ (SO ₄) ₂		· 12H ₂ O	P-3c1 (-3 2/m)	
Woodallite	Mg ₆	(Cr,Fe) ₂	(OH) ₁₆ Cl ₂		· 4H ₂ O	R-3m (-3 2/m)	
Zincowoodwardite	Zn _{1-x}	Al _x	(OH) ₂ (SO ₄) _{x/2}		· n(H ₂ O)	P3- or R-3m (-3z)	

المصنعة LDH 13.1.3

(A) التركيب الكيميائي للطبقات

يوجد مدى واسع من حالات اتحاد طبقات M^{+2}/M^{+3} كما في (الشكل 13.1.2، والجدوال 13.1.2 و 13.1.3). ويوجد مثلاً واحداً فقط بكتيون أحادي التكافؤ وهو Tichitite Velu .LiAl₂(OH)₆X.nH₂O وأخرون (2000a، 1999b، 1999a، 1997a، 1999، 2000a) توضح أن كاتيونات الفلزات رباعية التكافؤ يمكن أن تتحد لبعض التوسع. LDH غير منتهية في الارتباطات الثنائية لكاتيونات المعادن، فيمكن أن تتكون LDH ثلاثة، رباعية ومتعددة المكونات. LDH متعددة المكونات تعد أساساً مهم في تحضير الأكسيد المختلطة المقسمة النهاية بتوزيع مشابه للمعدن (Jitratova وأخرون، 2002). واستبدال جزئي للمعدن يمكن أن يستخدم لضبط خصائص المحفز في المادة. عند استبدال Mg جزئياً بـ Fe أو Cu في الطبقة شبيهة الهيدروتالسيت، باستخدام طريقة التحفيز المشترك، فإن LDH تعطي تأثير محدد على تركيب methylamines (Carja وأخرون، 2002).

M⁺²/M⁺³ (B)

LDH مختلفة من M⁺²/M⁺³ بنسب

في الكثير من الحالات، فإن النسبة M(II)/M(III) يمكن أن تختلف نسبة إلى ظروف الترسيب والتركيز الأولي من الأملاح (جدول 13.1.3).

جدول 13.1.2 المركبات الكيميائية لـ LDH و pH الأولية للتربيب المشترك

Table 13.1.2. Chemical compositions of LDH and optimal pH of coprecipitation

M ^{II} -M ^{III} -X	pH _{form}	M ^{II} /M ^{III} (R) range	M ^{II} -M ^{III} -X	pH _{form}	M ^{II} /M ^{III} (R) range
[Zn-Al-Cl]	7.0	1.0 ≤ R ≤ 5.0	[Zn-Cr-Cl]	4.5	R ≈ 2.0
[Zn-Al-Cl]	10.0	1.0 ≤ R ≤ 3.0	[Zn-Cr-Cl]	10.0	2.0 ≤ R ≤ 3.0
[Ni-Cr-Cl]	11.5	1.0 ≤ R ≤ 3.0	[Mg-Fe-CO ₃]	—	2.7 ≤ R ≤ 5.6
[Ni-Cr-CO ₃]	13.0	1.0 ≤ R ≤ 2.0	[Ni-Al-ClO ₄]	10.0	1.0 ≤ R ≤ 3.0
[Cu-Cr-Cl]	5.5	1.6 ≤ R ≤ 2.3	[Co-Fe-Cl]	9.0	1.8 ≤ R ≤ 4.0
[Zn-Al-CO ₃]	9.0	1.7 ≤ R ≤ 2.3	[Co-Fe-CO ₃]	9.0	1.0 ≤ R ≤ 3.0
[Mg-Al-CO ₃]	8.0	1.0 ≤ R ≤ 3.0			

جدول 13.1.3 بعض المراجع لتحضير LDH

LDH	Anions	References
[Mg-Al]	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Miyata (1980)
[Mg-Fe]	CO ₃ ²⁻	Fernandez et al. (1998)
[Mg-Ga]	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , terephthalate	Aramendia et al. (2002), Lopez-Salinas et al. (1996)
[Mg-Cr]	Cl ⁻	Boclair et al. (1999)
[Mg-In]	NO ₃ ⁻	Aramendia et al. (2002, 2000)
[Mg-CoII-CoIII]	NO ₃ ⁻	Zeng et al. (1998)
[Mg-ScIII], [Mg-MnIII]	Cl ⁻	Rousselot et al. (1999)
Co/Mg/Al	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Tichit et al. (1998)
[Mg-Y]	CO ₃ ²⁻	Fernández et al. (1997)
[Co-Ni-Mg-Al]	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Tichit et al. (2001)
[Mg-Al-Sn], [Ni-Al-Sn], [Co-Al-Sn]	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	Velu et al. (2000a)
[Mg-Al-Zr], [Ni-Al-Zr], [Zn-Al-Zr]	CO ₃ ²⁻	Tichit et al. (2002a)
[Zn-Al]	CO ₃ ²⁻	Thevenot et al. (1989)
[Zn-Cr]	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Martin and Pinnavaia (1986), Khaldi et al. (1997)
[Ni-Al]	Cl ⁻	Kwon et al. (1988)
[Cu-Al]	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Lwin et al. (2001)
[Mn-Al]	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , dicarboxylic acids	Aisawa et al. (2002)
[Li-Al]	CO ₃ ²⁻	Ulibarri et al. (1987)
[Ca-Al], [Ca-Ga], [Ca-Fe], [Ca-Sc]	Cl ⁻	Rousselot et al. (2002)
[Cd-Al]	CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Vichi and Alves (1997)
[Ba-Al]	Cl ⁻	Don Wang et al. (1995)
[Ni-V ^{III}]	Cl ⁻	Caravaggio et al. (2001)
[Ni-Fe]	CO ₃ ²⁻	del Arco et al. (1999)
[Co-Fe]	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Bender (2001)
[CoII-CoIII]	NO ₃ ⁻	Zapata et al. (2002)

الصيغة العامة من $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2][X^{-q}_{x/q}.nH_2O]$ ، وتعطي x النسبة المولية من M(III) في المعدن الكلي

$$X = \frac{\sum M^{+3}}{\sum_i M_i}$$

إن بعض المواد الطبيعية والصناعية توجد بقيم ثابتة لـ x عند $1/3$. في أغلب الحالات فإن قيم x تتغير في المدى $0.33 \geq x \geq 0.10$.

الكاتيونات الكبيرة مثل Y^{+3} ربما تتززع استقرار تركيب LDH Fernandez (1997)، أو حتى تعيق تكوينها. التفاعلات الالكتروستاتيكية لكل من $M^{+3}-M^{+3}$ و $M^{+3}-M^{+2}$

تظهر كعامل محدد في تحضير LDH بالتعويض عن $M^{+3} < 0.33$. ولكن تبقى بعض الاستثناءات: [Li-Al] وبعضها غنية بالالومنيوم [Zn-Al] HTlc عند $x = 0.44$ ، وقد تم الحصول عليها بالترسيب (Thevenot وآخرون، 1989). وكذلك $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2]$ (Lope-) ($Mg/Ga = 12.9-1.8$) عند $x = 0.072-0.35$ ($CO_3)_{x/2}.mH_2O$ (Salinas وآخرون، 1996). في محاولات للحصول على هيدروتاليسيت غنية بـ Ga حيث ($Mg/Ga < 1.8$) قد نتجت في المواد الصلبة بنسبة ثابتة من Mg/Ga عند 1.8، والتي تظهر أقصى محتوى من Ga. خلل ترسيب Mg^{+2} - Co^{+2} فإن حوالي 23% من أيونات Co^{+2} تتآكسد إلى Co^{+3} (Zeng وآخرون، 1998).

M^{+2}/M^{+3} بحسب ثابتة من LDH

يعد موقع طبقة الكاتيون ثابتًا البعض ارتباطات M^{II}/M^{III} . في مرحلة $LiAl_2(OH)_6X_{1/q}.nH_2O$ ، فإن النسبة Li^+/Al^{+3} ثابتة عند 0.5 والتي يسببها ترتيب الكاتيونات (Serna وآخرون، 1982؛ Fogg وO'Hare، 1999). في المركبات الشبيهة للهيدروكالبيومات، يوجد اختلاف كبير في أنساف الأقطار الأيونية (Ca^{+2} , 99pm; Al^{+3} , 56pm; Fe^{+3} , 64pm) يؤدي إلى تدمير قوي للبيئة الأساسية لـ Ca^{+2} من الشكل الثماني المنتظم إلى المستوى السباعي التكافؤ وتؤدي إلى ترتيب كاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ في الطبقة شبيهة البروسيل الموجة. و LDH المحتوية على Cr^{+3} مع Mg^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} أو Mn^{+2} توجد بشكل مفضل عند النسبة $M^{+2}/Cr^{+3}=2$ (Boclair وآخرون، 1999؛ Roussel وآخرون، 2000، 2001). المسار التركيبية يشمل تكتيف مباشر من مركبات Cr^{+3} مع مركبات $hexaaquo zinc(II)$ Zn/Cr بنسبة ثابتة من 2. إن المسار التركيبية يدعم بشكل قوي لتفصيل تكوين LDH. إن المسار التركيبية يدعم بشكل قوي مفهوم الترتيب الكاتيوني في صفائح $Zn-Cr-Cl$ LDH. وباستخدام كلاً من امتصاص مسحوق XRD وأشعة X (XAS)، Vucelic وآخرون، (1997) تم إثبات أنه في حالة puroaurite المصنعة لا يوجد أي ارتباط بين موقع كاتيون $F(III)$ على مسافات من عشرات الانجسترومات. وهذا يدل على أن وجود مستوى عال جداً من الترتيب الأساسي، وتفادي وجود $M(II)/M(III)$ المجاورة. في حالة مشابهة يمكن وضعها في حالة $Fe(III)-Fe(II)$ LDH من جهة أخرى فإن Li/Al توضح ترتيب طويل المدى للكاتيون.

(C) تركيب الأيون البيني

13.1.2 بديهيا لا يوجد نهاية نظرية لاقحام جميع أنواع الانيونات في تركيبة LDH. شكل العدد الأكبر من العناصر التي يمكن اقحامها في التركيبة الأنيونية. الجزيئات المتعادلة يمكن كذلك اقحامها مع بعضها البعض مع هذا الانيونات، مما يعطي مدى واسع جدا من التركيبات لمجالات البيئية. ويمكن أن توجد العائلات التالية من الانيونات :

- الالهاليدات (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- الاكسوأنيونات الغير فلزية ($Si_2O_5^{2-}$, NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , CLO_4^{-2} , HPO_4^{-2})
- أنيونات $Cr_2O_7^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-}) oxometallates
- أنيونات مركبات الفلزات الانتقالية ($Fe(CN)_6^{2-}$, $PW_{12}O_{40}^{-3}$, $Mo_7O_{24}^{-6}$,الخ)
- أنيونات العضوية المتطايرة ($C_{12}H_{25}COO^-$, $C_6H_5COO^-$, CH_3COO^- , $C_6H_5S)_3^-$, $C_2O_4^{2-}$,الخ).

13.1.4 تصنيع المركب

إن LDH بسيطة وغير مكلفة في التصنيع في المختبر أو في المجال الصناعي (Trifiro و Vaccari 1996). توجد عدة طرق لجعل تحضير المادة بخصائص فيزيائية وكميائية مناسبة لتطبيقات متعددة. بالنسبة للنظام المحفز، والذي ينتج نشاطه من التأثير المشترك بين الطور النشيط ومساعدة الأكسيد المختلطة، المركب القديم يحتوي على جميع المركبات المتجانسة التوزيع في نفس الطور من الممكن أن تكون خياراً مناسباً. إن LDH تعتبر من هذه الانواع القديمة. إن كاتيونات الفلزات تتوزع بتجانس في صفائح البروسيليت؛ مما ينتج عنه التكليس والاختزال بشكل جيد، وتساعد في ذلك جسيمات الفلز الصغيرة والمستقرة في الأكسيد المختلطة (Srivastava و Das 2000). على سبيل المثال، اختزال Mg-Al LDH المحتوية Pd يؤدي إلى محفز ثانوي من أكسيد Pd/MgAl. طريقة أخرى لإدخال Pd في تركيب LDH عن طريق تبادل الانيون مع مركب $[PdCl_2(OH)_2]^-2$ - (Carpentier و آخرون، 2002). تلك الطريقتان تظهران اختلافاً بسيطاً في حالة تحميل Pd أو تغيير التركيب في خطوة الاختزال. ويوضح جدول 13.1.2 العدد الأكبر من العناصر والذي يمكن اقحامه في تركيبة LDH.

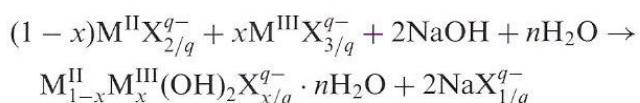
وقد تم رصد طريقة تحضير، خصائص، وتطبيقات LDH جيداً (Cavani و آخرون، 1991؛ Vaccari و Trifiro 1995؛ Mascolo و آخرون، 1992؛ de Roy و آخرون، 1991؛ Miata

وآخرون، 1999؛ Hibino، 1999؛ Vaccari، 1999؛ Rives، 1996؛ Sels، 1999؛ Ulibarri، 1996؛ وآخرون، 2001؛ Rives، 2001؛ Newman، 2001؛ Jones، 2002). وسوف نضع هنا نظرة عامة على الطرق النموذجية للتصنيع.

A. الترتيب المشترك

إن LDH يمكن تحضيرها عادةً بالإضافة قاعدةً لمحاليل تحتوي على مزيج من $M(II)$ و $M(III)$. في طريقة المعايرة الكيميائية هذا أو ترسيب pH مختلفة، فإن هيدروكسيدات $M(III)$ أو الأكاسيد المائية تتكون في البداية، و بالإضافة المزيد من القاعدة ينتج في الترسيب أو يتحول إلى LDH . وقد قام Boeclair وآخرون (1999) بتوثيق خطوة الانتقال بين الراسب الثابت pH من هيدروكسيدات ($M = AL, Fe$) $M(III)$ وخلط الراسب $M(OH)$ حيث $M(II)= Mg^{+2}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$. وعملية تحول $[M(II)- M(III)]$ أو ($MO(OH)$) إلى LDH تبدأ بالآلية الإذابة/الترسيب. في أنظمة $[M(II)-Cr^{+3}]$ حيث $(M(II)= Zn^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2})$ ، فإن غياب انتقال pH دلالة على راسب مفضل من LDH أعلى من 3 (Boeclair وآخرون، 1999).

ولحصول على LDH بتجانس كيميائي عالٍ، فينصح بالترسيب المشترك عند ثبات pH. وهذا يسمح لتحضير عدد هائل من LDH بالانيونات CO_3^{2-} , Cl^- , أو NO_3^- كمقدمات لتفاعلات متتالية (تقاعلات تبادل النيون، التحلل الحراري، تخصيب الفلزات الخاملة، .. الخ). ويمكن جعل pH ثابتة من خلال التفاعل عن طريق الإضافة المترzامنة من المحلول القاعدي (NaOH, KOH, NH_4OH) ومزيج من المحلول الملحي للفلز:



وقد أوضح Crepadi وآخرون (2000a) أن المواد المحضرة بهذه الطريقة تعطي خصائص رائعة للتطبيقات التكنولوجية، حيث تشمل تبلور عالي، حجم الجسيم صغير، مساحة سطح نوعية عالية، ومتوسط قطر عالي.

إن pH للراسب المشترك له تأثير حاسم على الخصائص الكيميائية، البنية، والتكتونية في المراحل. على سبيل المثال فإن مسحوق XRD لعينات [Zn-Al-Cl] بنسب مختلفة من Zn/Al توضح أن مرحلة التبلور لـ LDH تحدث فقط عندما تكون pH متعادلة. أما نموذج

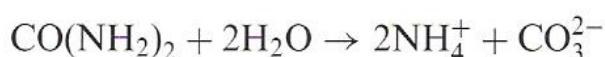
أشعة X يعطي تحللاً جيداً عند $\text{Zn}^{+2}/\text{Al}^{+3} \approx 3$. عند $\text{pH} = 10.0$ وعند النسبة $\text{Zn}^{+2}/\text{Al}^{+3} \leq 3$ ، فإن Zn-Al-Cl_2 تتواجد مع Zn(OH)_2 ، بينما عندما تكون النسبة $\text{Zn}^{+2}/\text{Al}^{+3} \leq 1$ ، فإن أيونات Al^{+3} الفائضة تتبلور على شكل $(\text{Al(OH})_3)$ (palygorskite). وتكون أفضل مرحلة للتبلور عندما $\text{Zn}^{+2}/\text{Al}^{+3} \leq 3$ ، مهما كانت pH . في حالة مراحل $[\text{Ni-Cr-CO}_3]$ و $[\text{Ni-Cr-Cl}]$ النقية، فإن LDH بالنسبة $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ تتغير من 1.0 إلى 3.0 إلى 1.0، على التوالي، يمكن الحصول عليها فقط بعد المعالجة الهيدروحرارية المتالية.

إن طريقة الراسب المشترك يمكن أن تنتهي عن طريق تفاعلات التناقص مثل ترسيب أملاح الفلزات في حالة الاكسوأنيونات بجذب أيون الفلز بقوة (مثل الفوسفات oxometallates). يتبادل الأنيون من Cl^- أو NO_3^- في LDH القديمة ثم يظهر على أساس طريقة مختلفة.

B. طريقة اليوريا

من خلال عملية الترسيب المشترك القياسية، التشبع من عامل الترسيب (OH^-) يتم الوصل إليه بسرعة و تعديله من خلال التفاعل. وهذا يؤدي إلى تكوين أنوية مستمرة من مزيج من الهيدروكسيدات المتزامنة مع النمو وتقادم (Oswald) (تجمع) للجسيمات، الناتجة بتوزيع واسع للجسيمات. باستخدام قلوي معيق كعامل للترسيب، فإن خطوة تكوين الأنوية يمكن أن تتفصل من نمو الجسم، والتقادم يمكن منعه من البداية، استخدام اليوريا في الترسيب المشترك كقاعدة تم تطويره لتحضير انتشار أحادي للجسيمات. وتعتبر اليوريا قلوية لـ Bronsted ضعيفة جداً ($\text{pK}_b = 13.8$)، وهي ذات اذابة عالية في الماء.

بالنسبة لـ Shaw و Bordeaux (1955)، فإن التحليل المائي للاليوريا يمكن أن يتم في خطوتين (i) تكوين سيانات الامونيوم (NH_4CNO) خطوة لتحديد المعدل و(ii) تحليل مائي سريع للسيانات إلى كربونات الأمونيوم :

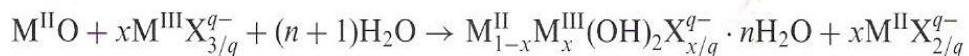


معدل التحليل المائي للاليوريا يمكن التحكم به بواسطة درجة الحرارة. ويزداد معدل الثبات حوالي 200 مرة عندما تزداد درجة الحرارة من 60 إلى 100°C.

صفائح كبيرة من الهيدروتاليسيت المتبلور بشكل جيد مع شكل سداسي الأضلاع يمكن الحصول عليها بهذه الطريقة (Oh، وآخرون، 2002؛ Ogawa، Kaiho، وآخرون، 2002؛ Adachi-Pagano، وآخرون، 2003). إن درجة حرارة التفاعل وتركيز المتفاعلات تحكم حجم الجسيم. يمكن الحصول على الجسيمات أحادية الانتشار بين 1 و 5 μm ، وتزداد لتصل إلى 20 μm . قد تم تصنيعها بواسطة Costantino وآخرين ($M^{+2} = \text{Mg}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$) (1998).

C. التحليل المائي المستحث

عندما يتم إضافة الأكسيد مثل CuO ، NiO ، ZnO بقطرات متواصلة مع محليل حمضية من أملاح فلزات ثلاثة التكافؤ مثل AlCl_3 أو CrCl_3 ، وتذوب الأكسيد تدريجياً، و يتربّس معطياً pH المخزنة في الأكسيد و/أو ايقاف الهيدروكسيد (LDH de Roy وآخرون، 1992).



وهذا التركيب قد استخدم سابقاً في تحضير $[\text{Zn-Cr-Cl}]LDH$ لكنه كان لا يزال يمتد إلى أنظمة أخرى، خاصة $[\text{Zn-Al-CL}]$ ، $[\text{Zn-Cr-NO}_3]$ ، $[\text{Zn-Cr-Cl}]$ ، و- $[\text{Zn-Cr}]$ LDH (Boehm، 1977). في وقت أقرب، فإن $[\text{Zn-Cr}]$ LDH قد تم تحضيرها بتفاعل محلول البيروكlorات من $[\text{Zn}_7\text{Cr}_4(\text{OH})_{22}](\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ التحليل المائي للديمر $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\mu-\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+4}$ عند ZnO وتبادل الأنيون المتتابع مع Na_2CO_3 (Gutmann، Muller، 1996).

التحليل المائي المستحث ليس مقصوراً على التفاعلات بين الكاتيونات الثنائية والثلاثية التكافؤ، لكن يمكن أن يشمل ثنائية - ثنائية، ثنائية - رباعية، ثنائية - ثلاثة التكافؤ (Taylor، 1984).

D. اعادة التكوين:

يعتبر (1980) Miyata الأول الذي قام بوصف اعادة تكوين تركيب LDH الأساسية بواسطة هدرجة LDH المتخلسة. هذه الخاصية الفريدة، تنسب إلى تأثير بنية الذاكرة، يمكن

أن تستخدم طريقة تحضير LDH عامة. في الخطوة الأولى فإن LDH يحتوي على أنيون متظاير يتم يتخلص إلى مزيج من الأكسيد ومن ثم تتم اعادة هدرجته في محلول مائي يحتوي على الأنيون ليتم اقحامه. هذه الطريقة كانت تستخدم في تحضير عدة أنواع من LDH (Kooli، وآخرون، 1994، 1995، 1997، b1997) ويتم اقحام العديد من الاكسوأنيونات $[Mg - Al] - [SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, HGaO_3^{2-}, HVO_4^{2-}]$ إلى (Tsugio وآخرون، 1986).

إن ظروف التخلص (درجة الحرارة، المعدل، وفترة البقاء) تعتبر عوامل مهمة لتحديد استرداد التركيب. وتركيب الهيدروتاليسيت يمكن اعادة تكوينه بالتحكم بضغط بخار الماء عن طريق اعادة الهدرجة لمدة 24 ساعة، محققاً أن المعالجة الحرارية للقديم لا تتجاوز $600^{\circ}C$ (Rocha وآخرون، 1999). العينات التي تخلست عند $750^{\circ}C$ تستعيد تركيبها الاولى إذا تمت معابرتها لمدة 3 أيام.

المصلع رباعي للألومنيوم Al الناتج من إعادة تركيب المعدن الأصلي يمكن تحويله مرة أخرى إلى مصلع ثمانى من الألومنيوم Al في طبقة البروسیت. البيانات الحركية Avrami – Erofe'ev nucleation-growth (Millange وآخرون، 2000)، باستخدام نموذج Avrami – Erofe'ev nucleation-growth، بالتوافق مع إذابة الأكسيد الممزوج وبلورة LDH من المحلول. باستخدام تقنيات SEM و XRD، استطاع Stanimirova وآخرون (2001) إثبات عملية الإذابة/ إعادة التكوين. هذه الآلية لغير مرتبطة بتأثير الذاكرة المفترض سابقاً.

ومع ذلك بعض القيود قد لوحظت. ودورات التخلص/الهدرجة المعاادة مع الهيدروتاليسيت تتقصى المحتوى من أنيونات الكربونات البينية، وتزيد امكانية استخلاص Al^{+3} من طبقات البروسیت. ويوجد ايضاً فصلاً تدريجياً لمرحلة تشكيل الاسبينيل $MgAl_2O_4$ والتي غير متوقعة عند هذه الظروف السهلة للتخلص (Tsunashima Hibino، 1998). لا يمكن ان تستخدم طريقة إعادة التكوين للارتباطات $M^{III}-M^{II}$. ان إعادة التكوين للهيدروتاليسيتات المحتوية على الألومنيوم محدودة بتكوين الاسبينيل $MgFe_2O_4$ ، والذي يظهر حتى عند محتوى منخفض من Fe^{+3} . في حالة $[Mg-Al-Y]$ ، فإن إعادة التكوين تؤدي إلى فصل الاكسيد المحتوية على Y^{+3} و LDH $[Mg-Al]$ (Fernandez وآخرون، 1997). في حالة $[Zn-Al]$ LDH ، فإن إعادة تركيب مشابه للهيدروتاليسيت يعتمد على النسب Zn/Al من العينات المتخلسة بين درجة حرارة 300 و $400^{\circ}C$ ؛ مع ذلك المرحلة الثانية، الكشف

عن هيدروكسيد Al أو أكسيد Zn. عند درجات حرارة أعلى من 600 °C، فإن تكوين الاسبينيل $ZnAl_2O_4$ يمنع أي إعادة للتشكيل. ومراحل إعادة الهدرجة لها نسب من Al/Zn متساوية 2، بعض النظر عن تكوين المادة الأولية (Kooli وأخرون، 1997).

هذه الطريقة مناسبة لتحضير هجين LDH بأنيونات عضوية كبيرة مثل الأصاباغ. على سبيل المثال، يتم إقحام الفينول فاثالين إلى Zn-Al LDH (Latterini وأخرون، 2002).

E. تقنية Sol-Gel

إن عملية Sol-Gel قد تم اكتشافها في البداية عن طريق Lopez وأخرين (1996) عند تحضير عينات من نوع Mg-Al. هيدروتاليسات Sol-gel توضح استقرار حراري حتى الوصول إلى 550 °C (Lopez وأخرين، 1997). مع ذلك فإن عينات LDH المحضرة بالترسيب تكون أكثر تبلوراً من تلك المحضرة بطريقة Sol-gel. الزيادة الملحوظة في مساحة السطح النوعية ترجع إلى الزيادة في حجم mesopore. الخصائص التكوينية للعينات المتخلسة لا تتأثر بشكل ملحوظ بطريقة التصنيع (Aramendia، وأخرون، 2002).

على سبيل المثال، فقد تم تحضير LDH من Mg/M(III) ($M = Al, Ga, In$) في طريقة Sol-Gel، حيث أن المغانيسيوم ethoxide والفلزات ثلاثية التكافؤ، بالرغم من أن إيثيلين كيتون acetylacetone وalkoxide، حيث أن Sol-Gel هو طريقة Sol-Gel، حيث أن أول مذاب في محلول مزيج من كحول/حمض (EtOH/HCl)، 35% في محلول مائي). ثم يضاف محلول يحتوي على الإسيتون و acetylacetone من M(III)، ويتم ضبط pH عند 10 في أمونيا مائية (Prinetto وأخرون، 2000b).

وقد استخدمت ظروف مشابهة لتحضير Mg/Al (هيدروتاليسيت) و(Ni/Al takovite). واستخدام طبيعة الحمض خلال الخطوة الأولى، إما HNO_3 أو HCL يعتبر مهما (Prinetto وأخرون، 2000a). باستخدام عينات من طريقة Sol-Gel مع نسب أكبر من Mg^{+2}/Al^{+3} (4.29 – 2.47) حيث تصل إلى مساحة السطح إلى قيمة أعلى عند 10–25%. فيمكن الحصول عليها ومقارنتها مع العينات التي تم تحضيرها بطريقة الترسيب التقليدية (Aramendia وأخرون، 2002). إن مواد-Sol-gel تعدد كذلك أساسية أكثر من خلال خصائص التكوين والتشكيل (Prinetto وأخرون، 2000).

بالنسبة لـ NiAl فإن استخدام Ni acetylacetone وأيزوبروبيل الألومنيوم، فيمكن الحصول على التركيبة الأكسيدية (NiO-Al₂O₃) (Jitianu 2000). إن طريقة Sol-Gel امتدت إلى تحضير Ni/Cr LDH و Mg/Cr LDH. في الحالة الأخيرة، بعض المجموعات العضوية قد تبقى على السطح (Jitianu 2003).

F. المعالجة الهيدروحرارية، الموجات الدقيقة والمجوّات فوق صوتية:

إن الاختلاف في الموقع أو معالجات التركيب السابق قد تم وضعها إلى العينات المعدة حتى تحكم خصائص التكوين والتركيب. وقد استخدمت الموجات الدقيقة microwaves خلال التصنيع حتى تعجل كلا من خطوات النمو والتقدم. وينتج إشعاع الموجات الدقيقة الصغير في المواد جيدة التبلور مقارنة بطريقة الترسيب التقليدية (Mohmel 2000؛ Vir Jasra Kannan 2002). ويعتمد مدى التعزيز في عملية التبلور على طبيعة أيون الفلز الثلاثي التكافؤ (Vir Jasra Kannan 2000). وقد لوحظت زيادة في مساحة السطح النوعية من 40 لتصل إلى 240 m²/g بالنسبة للمهيدروتاليسيت المصنعة الناتجة من الترسيب باستخدام إشعاع الموجات الدقيقة عند قيمة أقل من 360 W (Fetter 2001). بشكل عام فإن مساحة السطح والمسامية للمواد المصنعة تزداد من خلال التعرض للموجات الدقيقة. بالنسبة للعينات التي تمت معالجتها بالموجات الدقيقة مثل Co₆⁺²Co₂⁺³(OH)₁₆(NO₃)₂.nH₂O تظهر استقراراً حرارياً أعلى، وتكون الاسبينل Co₃O₄ يتآخر لغاية الوصول إلى 200 °C (Zapata 2002). توزيع الشحنة، طبيعة شبكة المهيدروتاليسيت، وجود جزيئات الماء في الفراغات البينية يؤدي إلى امتصاص فعال للموجات الدقيقة، وترتيب طويل المدى المفضل.

مراحل التبلور يمكن كذلك أن تتحسن باستخدام إشعاع الموجات فوق صوتية. ويلاحظ تبلور كبير ل LDH بينما يتم تعزيز قدرة الامترار (Seida 2002).

كذلك المعالجة الهيدروحرارية تستخدم لتحسين تبلور المركبات أو لزيادة معدل تبادل الأنيون في حالة التجاذب الضعيف للأنيونات مثل alkylcarboxylates. وللمعالجة الهيدروحرارية تأثير قوي على التركيبة الكيميائية (Mg⁺²/Al⁺³) للمهيدروتاليسيت المصنعة (Labajos 1992).

G. تفاعلات تبادل الأنيون:

سعة تبادل الأنيون (AEC) تعتمد على x . والتركيب المثالي $M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2X \cdot 0.66H_2O$ يمكن حسابه كالتالي:

$$AEC = \frac{x \cdot 10^5}{FW} \text{ (cmol/kg)}$$

حيث أن وزن الصيغة $0.66H_2O = (M_{MII} + 46) + x(M_{MIII} + M_X - M_{MII})$ ، وحسب السعة الكلية لفراغات البنية من الماء.

وترتبط FW بالسعة الكلية $(2/3)$ من الشكل البلوري بجزيئات الماء $(0.66H_2O/metal)$. حيث تعتمد AEC على x ، وهي ثابتة لمواد LDH مثل $Cu_2Cr_2O_4$ ، $Zn_2Cr_2O_7$ ، $LiAl_2O_4$ ، Al_2O_3 ، $Al(OH)_3$ ، Al_2SiO_5 ، $Al_2Si_2O_5$ ، $Al_2Si_3O_8$ ، $Al_2Si_4O_9$ ، $Al_2Si_5O_10$ ، $Al_2Si_6O_11$ ، $Al_2Si_7O_12$ ، $Al_2Si_8O_13$ ، $Al_2Si_9O_14$ ، $Al_2Si_10O_15$ ، $Al_2Si_11O_16$ ، $Al_2Si_12O_17$ ، $Al_2Si_13O_18$ ، $Al_2Si_14O_19$ ، $Al_2Si_15O_20$ ، $Al_2Si_16O_21$ ، $Al_2Si_17O_22$ ، $Al_2Si_18O_23$ ، $Al_2Si_19O_24$ ، $Al_2Si_20O_25$ ، $Al_2Si_21O_26$ ، $Al_2Si_22O_27$ ، $Al_2Si_23O_28$ ، $Al_2Si_24O_29$ ، $Al_2Si_25O_30$ ، $Al_2Si_26O_31$ ، $Al_2Si_27O_32$ ، $Al_2Si_28O_33$ ، $Al_2Si_29O_34$ ، $Al_2Si_30O_35$ ، $Al_2Si_31O_36$ ، $Al_2Si_32O_37$ ، $Al_2Si_33O_38$ ، $Al_2Si_34O_39$ ، $Al_2Si_35O_40$ ، $Al_2Si_36O_41$ ، $Al_2Si_37O_42$ ، $Al_2Si_38O_43$ ، $Al_2Si_39O_44$ ، $Al_2Si_40O_45$ ، $Al_2Si_41O_46$ ، $Al_2Si_42O_47$ ، $Al_2Si_43O_48$ ، $Al_2Si_44O_49$ ، $Al_2Si_45O_50$ ، $Al_2Si_46O_51$ ، $Al_2Si_47O_52$ ، $Al_2Si_48O_53$ ، $Al_2Si_49O_54$ ، $Al_2Si_50O_55$ ، $Al_2Si_51O_56$ ، $Al_2Si_52O_57$ ، $Al_2Si_53O_58$ ، $Al_2Si_54O_59$ ، $Al_2Si_55O_60$ ، $Al_2Si_56O_61$ ، $Al_2Si_57O_62$ ، $Al_2Si_58O_63$ ، $Al_2Si_59O_64$ ، $Al_2Si_60O_65$ ، $Al_2Si_61O_66$ ، $Al_2Si_62O_67$ ، $Al_2Si_63O_68$ ، $Al_2Si_64O_69$ ، $Al_2Si_65O_70$ ، $Al_2Si_66O_71$ ، $Al_2Si_67O_72$ ، $Al_2Si_68O_73$ ، $Al_2Si_69O_74$ ، $Al_2Si_70O_75$ ، $Al_2Si_71O_76$ ، $Al_2Si_72O_77$ ، $Al_2Si_73O_78$ ، $Al_2Si_74O_79$ ، $Al_2Si_75O_80$ ، $Al_2Si_76O_81$ ، $Al_2Si_77O_82$ ، $Al_2Si_78O_83$ ، $Al_2Si_79O_84$ ، $Al_2Si_80O_85$ ، $Al_2Si_81O_86$ ، $Al_2Si_82O_87$ ، $Al_2Si_83O_88$ ، $Al_2Si_84O_89$ ، $Al_2Si_85O_90$ ، $Al_2Si_86O_91$ ، $Al_2Si_87O_92$ ، $Al_2Si_88O_93$ ، $Al_2Si_89O_94$ ، $Al_2Si_90O_95$ ، $Al_2Si_91O_96$ ، $Al_2Si_92O_97$ ، $Al_2Si_93O_98$ ، $Al_2Si_94O_99$ ، $Al_2Si_95O_100$ ، $Al_2Si_96O_101$ ، $Al_2Si_97O_102$ ، $Al_2Si_98O_103$ ، $Al_2Si_99O_104$ ، $Al_2Si_100O_105$ ، $Al_2Si_101O_106$ ، $Al_2Si_102O_107$ ، $Al_2Si_103O_108$ ، $Al_2Si_104O_109$ ، $Al_2Si_105O_110$ ، $Al_2Si_106O_111$ ، $Al_2Si_107O_112$ ، $Al_2Si_108O_113$ ، $Al_2Si_109O_114$ ، $Al_2Si_110O_115$ ، $Al_2Si_111O_116$ ، $Al_2Si_112O_117$ ، $Al_2Si_113O_118$ ، $Al_2Si_114O_119$ ، $Al_2Si_115O_120$ ، $Al_2Si_116O_121$ ، $Al_2Si_117O_122$ ، $Al_2Si_118O_123$ ، $Al_2Si_119O_124$ ، $Al_2Si_120O_125$ ، $Al_2Si_121O_126$ ، $Al_2Si_122O_127$ ، $Al_2Si_123O_128$ ، $Al_2Si_124O_129$ ، $Al_2Si_125O_130$ ، $Al_2Si_126O_131$ ، $Al_2Si_127O_132$ ، $Al_2Si_128O_133$ ، $Al_2Si_129O_134$ ، $Al_2Si_130O_135$ ، $Al_2Si_131O_136$ ، $Al_2Si_132O_137$ ، $Al_2Si_133O_138$ ، $Al_2Si_134O_139$ ، $Al_2Si_135O_140$ ، $Al_2Si_136O_141$ ، $Al_2Si_137O_142$ ، $Al_2Si_138O_143$ ، $Al_2Si_139O_144$ ، $Al_2Si_140O_145$ ، $Al_2Si_141O_146$ ، $Al_2Si_142O_147$ ، $Al_2Si_143O_148$ ، $Al_2Si_144O_149$ ، $Al_2Si_145O_150$ ، $Al_2Si_146O_151$ ، $Al_2Si_147O_152$ ، $Al_2Si_148O_153$ ، $Al_2Si_149O_154$ ، $Al_2Si_150O_155$ ، $Al_2Si_151O_156$ ، $Al_2Si_152O_157$ ، $Al_2Si_153O_158$ ، $Al_2Si_154O_159$ ، $Al_2Si_155O_160$ ، $Al_2Si_156O_161$ ، $Al_2Si_157O_162$ ، $Al_2Si_158O_163$ ، $Al_2Si_159O_164$ ، $Al_2Si_160O_165$ ، $Al_2Si_161O_166$ ، $Al_2Si_162O_167$ ، $Al_2Si_163O_168$ ، $Al_2Si_164O_169$ ، $Al_2Si_165O_170$ ، $Al_2Si_166O_171$ ، $Al_2Si_167O_172$ ، $Al_2Si_168O_173$ ، $Al_2Si_169O_174$ ، $Al_2Si_170O_175$ ، $Al_2Si_171O_176$ ، $Al_2Si_172O_177$ ، $Al_2Si_173O_178$ ، $Al_2Si_174O_179$ ، $Al_2Si_175O_180$ ، $Al_2Si_176O_181$ ، $Al_2Si_177O_182$ ، $Al_2Si_178O_183$ ، $Al_2Si_179O_184$ ، $Al_2Si_180O_185$ ، $Al_2Si_181O_186$ ، $Al_2Si_182O_187$ ، $Al_2Si_183O_188$ ، $Al_2Si_184O_189$ ، $Al_2Si_185O_190$ ، $Al_2Si_186O_191$ ، $Al_2Si_187O_192$ ، $Al_2Si_188O_193$ ، $Al_2Si_189O_194$ ، $Al_2Si_190O_195$ ، $Al_2Si_191O_196$ ، $Al_2Si_192O_197$ ، $Al_2Si_193O_198$ ، $Al_2Si_194O_199$ ، $Al_2Si_195O_200$ ، $Al_2Si_196O_201$ ، $Al_2Si_197O_202$ ، $Al_2Si_198O_203$ ، $Al_2Si_199O_204$ ، $Al_2Si_200O_205$ ، $Al_2Si_201O_206$ ، $Al_2Si_202O_207$ ، $Al_2Si_203O_208$ ، $Al_2Si_204O_209$ ، $Al_2Si_205O_210$ ، $Al_2Si_206O_211$ ، $Al_2Si_207O_212$ ، $Al_2Si_208O_213$ ، $Al_2Si_209O_214$ ، $Al_2Si_210O_215$ ، $Al_2Si_211O_216$ ، $Al_2Si_212O_217$ ، $Al_2Si_213O_218$ ، $Al_2Si_214O_219$ ، $Al_2Si_215O_220$ ، $Al_2Si_216O_221$ ، $Al_2Si_217O_222$ ، $Al_2Si_218O_223$ ، $Al_2Si_219O_224$ ، $Al_2Si_220O_225$ ، $Al_2Si_221O_226$ ، $Al_2Si_222O_227$ ، $Al_2Si_223O_228$ ، $Al_2Si_224O_229$ ، $Al_2Si_225O_230$ ، $Al_2Si_226O_231$ ، $Al_2Si_227O_232$ ، $Al_2Si_228O_233$ ، $Al_2Si_229O_234$ ، $Al_2Si_230O_235$ ، $Al_2Si_231O_236$ ، $Al_2Si_232O_237$ ، $Al_2Si_233O_238$ ، $Al_2Si_234O_239$ ، $Al_2Si_235O_240$ ، $Al_2Si_236O_241$ ، $Al_2Si_237O_242$ ، $Al_2Si_238O_243$ ، $Al_2Si_239O_244$ ، $Al_2Si_240O_245$ ، $Al_2Si_241O_246$ ، $Al_2Si_242O_247$ ، $Al_2Si_243O_248$ ، $Al_2Si_244O_249$ ، $Al_2Si_245O_250$ ، $Al_2Si_246O_251$ ، $Al_2Si_247O_252$ ، $Al_2Si_248O_253$ ، $Al_2Si_249O_254$ ، $Al_2Si_250O_255$ ، $Al_2Si_251O_256$ ، $Al_2Si_252O_257$ ، $Al_2Si_253O_258$ ، $Al_2Si_254O_259$ ، $Al_2Si_255O_260$ ، $Al_2Si_256O_261$ ، $Al_2Si_257O_262$ ، $Al_2Si_258O_263$ ، $Al_2Si_259O_264$ ، $Al_2Si_260O_265$ ، $Al_2Si_261O_266$ ، $Al_2Si_262O_267$ ، $Al_2Si_263O_268$ ، $Al_2Si_264O_269$ ، $Al_2Si_265O_270$ ، $Al_2Si_266O_271$ ، $Al_2Si_267O_272$ ، $Al_2Si_268O_273$ ، $Al_2Si_269O_274$ ، $Al_2Si_270O_275$ ، $Al_2Si_271O_276$ ، $Al_2Si_272O_277$ ، $Al_2Si_273O_278$ ، $Al_2Si_274O_279$ ، $Al_2Si_275O_280$ ، $Al_2Si_276O_281$ ، $Al_2Si_277O_282$ ، $Al_2Si_278O_283$ ، $Al_2Si_279O_284$ ، $Al_2Si_280O_285$ ، $Al_2Si_281O_286$ ، $Al_2Si_282O_287$ ، $Al_2Si_283O_288$ ، $Al_2Si_284O_289$ ، $Al_2Si_285O_290$ ، $Al_2Si_286O_291$ ، $Al_2Si_287O_292$ ، $Al_2Si_288O_293$ ، $Al_2Si_289O_294$ ، $Al_2Si_290O_295$ ، $Al_2Si_291O_296$ ، $Al_2Si_292O_297$ ، $Al_2Si_293O_298$ ، $Al_2Si_294O_299$ ، $Al_2Si_295O_300$ ، $Al_2Si_296O_301$ ، $Al_2Si_297O_302$ ، $Al_2Si_298O_303$ ، $Al_2Si_299O_304$ ، $Al_2Si_300O_305$ ، $Al_2Si_301O_306$ ، $Al_2Si_302O_307$ ، $Al_2Si_303O_308$ ، $Al_2Si_304O_309$ ، $Al_2Si_305O_310$ ، $Al_2Si_306O_311$ ، $Al_2Si_307O_312$ ، $Al_2Si_308O_313$ ، $Al_2Si_309O_314$ ، $Al_2Si_310O_315$ ، $Al_2Si_311O_316$ ، $Al_2Si_312O_317$ ، $Al_2Si_313O_318$ ، $Al_2Si_314O_319$ ، $Al_2Si_315O_320$ ، $Al_2Si_316O_321$ ، $Al_2Si_317O_322$ ، $Al_2Si_318O_323$ ، $Al_2Si_319O_324$ ، $Al_2Si_320O_325$ ، $Al_2Si_321O_326$ ، $Al_2Si_322O_327$ ، $Al_2Si_323O_328$ ، $Al_2Si_324O_329$ ، $Al_2Si_325O_330$ ، $Al_2Si_326O_331$ ، $Al_2Si_327O_332$ ، $Al_2Si_328O_333$ ، $Al_2Si_329O_334$ ، $Al_2Si_330O_335$ ، $Al_2Si_331O_336$ ، $Al_2Si_332O_337$ ، $Al_2Si_333O_338$ ، $Al_2Si_334O_339$ ، $Al_2Si_335O_340}$

وقد سجل Miyata (1983) خطوط تساوي الحرارة (isotherms) لتبادل الأيون عند 25°C من $[Mg-Al]$ لسلسل الأنيونات أحادية التكافؤ وثنائية التكافؤ. جميع خطوط تساوي الحرارة تعطي شكل سيني ينتج من خليط مستمر من الأنيونات في LDH.

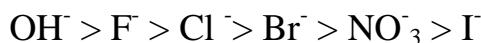
دراسة مسحوق XRD من خلال تبادل أنظمة مختلفة $[M^{II}-M^{III}-X/Y]$ ، وأكثر جزئية من $[Zn-Cr-Cl/X]$ (Miyata, 1983)، لا تعطي اختلاف متواصل من المسافات الأساسية مع زيادة الجزء المولي من I^- , Br^- , F^- .

مؤشر الأنيون. وقد تمت ملاحظة عدم الاختلاط بين الأنيونات المختلفة في LDH ووجود فترة قصيرة من مراحل LDH. فقط أمثلة قليلة عرفت من مزيج من مزيج من $\text{CO}_3^{2-}/\text{NO}_3^-$ و $\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ يتم اقحامها في الهيدروتاليسيرات المصنعة، بينما تركيبات الأنيون المختلطة قد توجد في المعادن الطبيعية. اقحام الأنيونات المتقدمة غالباً يتم ملاحظته بسبب عملية إعادة الاقحام في الديناميكا الحرارية الغير مفضلة.

جدول 13.1.4 قيم سعة تبادل الأنيون لبعض LDH المصنعة

$[\text{M}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{III}}]$	x	Formula weight	AEC (cmol/kg)	a (nm)	Charge density (charge/nm ²)	Equivalent surface area (nm ² /charge)
[Mg-Al-Cl]	0.20	77.92	256.7	0.3060	2.47	0.405
	0.25	79.83	313.2	0.3054	3.09	0.323
	0.33	82.88	398.2	0.3042	4.24	0.236
[Zn-Al-Cl]	0.20	110.80	180.5	0.309	2.49	0.401
	0.25	110.65	225.9	0.308	3.13	0.319
	0.33	110.41	298.9	0.307	4.16	0.240
[Mg-Al-CO ₃]	0.33	81.08	407.0	0.3042	4.24	0.236
[Mg-Al-NO ₃]	0.33	91.64	360.1	0.3042	4.24	0.236
[Li-Al-Cl]	0.33	78.12	422.4	0.3070	4.16	0.240

وبتسليط الضوء على الديناميكا الحرارية، فإن التبادل في LDH يعتمد أساساً على التفاعلات الالكتروستاتيكية بين صفات الهيدروتاليسير موجبة الشحنة والأنيونات المتبادلة، ولمدى قصير على الطاقة الحرية الموجودة في تغيرات الهرجة (Israeli وآخرون، 2000). وميزة أخرى مهمة وهي أن ثابت الاتزان يزداد عند تناقص نصف القطر للأنيون المعزول. ولذلك فإن التبادل هو المفضل للأنيونات الداخلية بكثافة شحنة عالية. وبحساب ثابت الاتزان لتفاعلات تبادل مختلفة، فقد استطاع Miyata (1983) أن يسجل ترتيب تقارب LDH للأنيونات أحادية التكافؤ



وللأنيونات الثنائية



وهذه النتيجة تفسر التقارب القوي لأنيونات الكربونات وتأكد الحاجة القوية لتحضير مثل هذه المركبات في وجود هواء جوي خالي من CO₂. لأنظمة [Cu-Al-X/Y]، فقد حدد

Yamaoka وآخرون (1998) سلسلة منقاء مشابهة من الأنيونات الاحادية التكافؤ، بينما تم اقتراح الترتيب التالي للأكسوأنيونات ثنائية التكافؤ

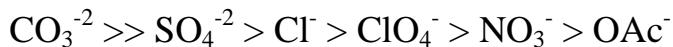


الأنيونات الثنائية التكافؤ المنقاة أعلى من تلك للأنيونات أحادية التكافؤ. حسب هذه النتائج، فإن LDH المحتوية على النيتریت والكلورید تظهر تكون خلال أفضل تعاملات التبادل السابقة.

بالنسبة لـ $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M} = \text{Co,Fe}$)، فيوجد اعتماد قوي على حجم وشحنة الأيونات المقحمة. حيث تزداد المسافات حسب الترتيب التالي:



وهذه الهيدروكسيدات تظهر اختيارية للأنيونات حسب التسلسل



الاهتمام الأخير في استخدام الطين الأаниوني لمعالجة البيئة عن طريق تحسين خواصها في تبادل الأنيونات. وقد تم اختبار هذه الخصائص بالتركيز واسع المدى على الأنيونات المدخلة مما يسمح للسطح وللعمليات الكلية أن تكون مختلفة، ومعدل التبادل على جوانب السطح لتكون كمية. وقد أوضح Inacio وآخرون (2001) Ulibarri وآخرون (2001) أن كلا من الأنيون البيني وتبلور LDH يؤثر بقوة في AEC. في تجارب الامتزاز والتي أجريت تحت ظروف مماثلة فإن $[\text{Mg-Al-Cl}-\text{CO}_3]$ لا يمتزز dodecylsulrhate في حين أن $[\text{Mg-Al-Cl}]$ قد امتزز كليا. إن دراسات ديناميكية الجزيئات وانتشار الأيون على السطوح والسطح البينية (Kalinichev وآخرون، 2002) توضح أن كلا من التركيب و تركيب السطح لـ LDH يحكم التركيب السائل في الفراغ البيني، وكذلك معاملات تأثير الانتشار على الفراغات السطحية المميزة، فترة بقائها على السطح، وديناميكيات الانتقال الدورية.

امتزاز الأسطح المتساوية حراريا التجاري، عادة يفسر باستخدام النماذج Langmuir أو Freundlich (Inacio 2000)، يمكن أن يحقق معاملات سعة الامتزاز. بالنسبة للأنيونات المتذبذبة مثل (N-(phosphonomethyl)glycin) glyphosate ف يتم تحديد تفاعلين مختلفين من المميز/الامتزاز adsorbent/adsorbate : الامتزاز الالكتروستاتيكي والتبادل المترافق. ويعتبر الامتزاز محدودا بالنسبة للأسطح الخارجية، ومعاملات التوزيع (K_d)

تعتمد على pH للمحلول Sanchez Martin وآخرون، 1999). وفي دراسة لامتصاص الانيونات الداخلية والخارجية، فقد اوضح Boclair وآخرون (2001) أن الفيروسيانيد لا يمكن استبدال الكربونات البينية من الهيدروتاليسيت المصنعة لكنه يمتنز في خارج الجسيمات. امتصاصاً الأنيون هنا يمكن التحكم به عن طريق روابط هيدروجينية خاصة وليس عن طريق كثافة الشحنة وحدها، خاصية يمكن استخدامها للتحكم إذا كان الامتصاص داخلياً وخارجياً، أو خارجياً فقط.

تصنيع LDH-polyoxometallate الطرق المباشرة غير مناسبة لتحضير LDH المحتوية على polyoxometallate (POM) oxoanion وذلك بسبب قدرتها على دمج او ترسيب كاتيونات الفلزات. إن تفاعلات التبادل الانيوني يتم توظيفها عن طريق التحكم في pH للمحلول (Don Wang وآخرون، 1995؛ Rives Ulibarri وآخرون، 1999). في الواقع، فإن pH للتبدل يجب أن تكون تقارن مع مجال الاستقرار لطبقة الهيدروكسى والأنيون المقدم. على سبيل المثال تبادل كلي للكلويد عن طريق $V_{10}O_{28}^-$ في $[Zn-Al-Cl]$, $[Zn-Cr-Cl]$ و $[Al-Cl]$ يجب أن يتم عند $pH = 4.5$. Kwon (1988؛ Doeuff وآخرون؛ 1989؛ Malherbe وآخرون، 1997). عند pH أعلى، فإن إقحام الكربونات ربما يحدث منعاً كلياً للتبدل. التبدل المباشر له decavavadate في $[Zn_2 - Al]$ يمكن أن يسهل عن طريق المعالجة بالموجات فوق صوتية (Kooli وآخرون، 1997). وجدير باللحظة أن مثل ظروف pH لا يمكن ان تقارن مع وجود مصفوفة LDH الأساسية $[Zn - Cr]$ و $[Zn - Al]$, $[Mg - Al]$, $[Ca - Al]$. ولا يمكن ادخال أنواع السيليكات في $[Zn - Cr]$ و $[Zn - Al]$ بتبدل الانيون ولا بالترسيب المشترك (Biloeng Schütz وآخرون، Depège 1987؛ Chibwe وآخرون، 1996). ويجب أن يكون pH للمحلول أعلى من 9.0 وذلك لكي تمنع ترسيب السيليكات وهيدروكسيدات الفلزات الغير مرغوب بها.

وربما يتم إقحام أيونات Pillaring Miyata وHirose من خلال عملية إعادة التكوين (Drezdon 1978؛ Chibwe 1988؛ Jones 1989؛ Dimotakis 1989؛ Pinnavaia 1990؛ Hibino 1995؛ Ulibarri 1994؛ Tsunashima 1994؛ Nijs 1997؛ وآخرون، 1999).

و طريقة بديلة تشمل التبادل بتوسيع لـ LDH العضوية المحتوية على الأنيون (Drezdon، 1988؛ Dimotakis و آخرون، 1997؛ Pinavaia، 1990). وقد استطاع Drezdene decanadate في [Mg-Al-terephthalate] أن ينحل في الـ terephthalate آخرون قد تم تقديمها في السابق لكي تزيد من الفراغات الأساسية لتصل إلى 1.4 nm و تسهل انتشار $V_{10}O_{28}$ ⁻ في الوسط الحمضي ($pH = 5.0$). وقد استخدمت كذلك LDH الغير أنيونية، الدهنية، *p*-toluenesulphonic acid، والحمضية الرباعية (squaric acids) في تركيبتها الأنيونية كمبادرات معتدلة (Dimotakis و Pinavaia، 1990). ويوجد في جدول 13.1.5 المراجع لاقحام POM في LDH.

وقد تحقق Pillaring من تعليم جلايكول الإيثيلين أو الأنيونات (chromate، dichromate، phosphate، phosphonate، sulphonate) في طبقات الهيدروكسيد (Depège و آخرون، 1994؛ Costantino و آخرون، 1997؛ Guimarães و آخرون، 1998؛ Khadi و آخرون، 1999؛ Besse و آخرون، 2000؛ Malherbe و آخرون، 2001). حيث يقلل التعليم المسافات الأساسية.

بسبب كثافة شحنة الطبقة العليا النسبية لـ LDH، فإن الأنيونات المقحمة أحيانا تكون معباءً جيدا في الفراغات البينية.

I. تصنيع LDH العضوية

كلا من تفاعلي الترسيب المباشر والتبادل الأنيوني استخدما على نطاق واسع لاقحام الأنيونات العضوية في LDH (Meyn و آخرون، 1990؛ Bonnet و آخرون، 1997؛ Nijs و آخرون، 1998؛ Prèvot و آخرون، 1998). التحليل المائي للاليوريا يبدو ليكون طريقة جيدة لتحضير LDH العضوية جيدة التبلور (Trujillano و آخرون، 2002).

ويتم إقحام حمض الأمين في LDH بواسطة الترسيب المشترك (Aisawa و آخرون، 2001). وتعتمد درجة الإقحام بقوة على pH كعامل متغير لحمض الأمين. حديثا، فقد تمت دراسة تفاعل التبادل الأنيوني كعملية كيميائية سهلة لاقحام الأنيونات للفائدة الدوائية مثل (Tronto و آخرون، 2001).

اقحام الانيونات العضوية المفضل في [Zn-Al] (حيث naphthalene-2,6-disulphonate > terephthalate >> anthraquinone-2,6-disulphonate تم ايقافها بسبب قدرة التعريف الجزيئية لتركيب LDH و Huh Kuk، 1998).

جدول 13.1.5 المراجع لـ POM – LDH

LDH	POM anions	References
[Mg ₂ -Al]	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Drezdon (1988)
[Mg ₂ -Al]	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Dimotakis and Pinnavaia (1990)
[Mg ₂ -Al]	SiW ₉ V ₃ O ₄₀ ⁷⁻	Weber et al. (1993)
[Zn ₂ -Al]	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Kooli and Jones (1995)
[Zn ₂ -Al]	SiW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O) ⁶⁻	Hu et al. (1997)
[Zn ₂ -Al]	α-[SiV ₃ W ₉ O ₄₀] ⁷⁻	Kwon and Pinnavaia (1992)
	α-[BV(IV)W ₁₁ O ₄₀] ⁷⁻	
	α-[PV ₃ W ₉ O ₄₀] ⁶⁻	
	α-[H ₂ W ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	
[Zn ₂ -Al]	SiW ₁₁ O ₃₉ , SiW ₁₁ O ₃₉ Mn(H ₂ O)	Guo et al. (2002)

وعند عدم نجاح الاقحام المباشر أو تفاعلات التبادل، فطريقة بديلة يمكن ان تستخدم، على سبيل المثال، فقد فاعل Dimotakis وآخرون (1990) meixnerite كعامل للتضخيم. التفاعل مع الغير أنيونية، الدهنية، *p*-toluenesulphonic، والحمضية الرباعية (squaric acids) يعطي الاقحامت المناسبة للإدخالات الكمية مثل مراحل التبلور المفردة بمسافات أساسية 2.02، 1.44، 1.74، و 1.01 nm. ويمكن الحصول على تفاعل الأكاسيد المختلطة الأساسية Mg-Al عن طريق تكسس الهيدروتاليسيت مع الأحماض العضوية المنصهرة مما يؤدي إلى إعادة تكوين LDH مع اقحام الانيونات العضوية (Carlino وآخرون، 1996).

وقد تم اتراب طريقة جديدة لتبادل الانيون بواسطه Crepaldi وآخرين (2000b). سطح LDH الانيوني المقحم يرتبط مع محلول يحتوي الانيون ليتبادل و السطح الكاتيوني. التبادل الانيوني هو المفضل لتكوين ملح بين الاسطح الانيونية والكاتيونية، والذي يعد سهل الفصل من الطين المائي مع مذيب عضوي.

J. تصنيع مركبات نانوية تعتمد على LDH

توجد العديد من الاستراتيجيات لدرج بوليمر إلى LDH (Schöllhorn، 1996) (راجع أيضا الفصل 10.3): (i) اقحام بوليمر أحادي ووضعه في وضع البلمرة الطبيعي، (ii) الاقحام المباشر لسلسل البوليمر الواسعة عبر تفاعلات التبادل (في حالة المسافات الجزيئية المنخفضة) أو عن طريق الترسيب المشترك، (iii) تحويل المادة المضيفة إلى انتشار غرواني وتجميع متسلسل في وجود البوليمر، و(iv) إعادة التكوين لتركيبة LDH في وجود البوليمر (جدول 1.01.6).

في وضع البلمرة الطبيعي يكون مناسبا جدا وقد تحقق عن طريق الترابط مع المونمرات المختلفة، مثل analine، حمض aminocaproic، أو styrene sulphonate. وتعتبر هذه العملية محددة بعاملين (Leroux وBesse، 2001؛ Leroux وآخرون، 2001؛ (i) المسافة مونيمير إلى مونيمير عندما يرتكز المونيمير بقوة (أو يطعم) إلى المصوفة المضيفة، على سبيل المثال، درجة حريتها يجب بطريقة أو بأخرى أن تكون متوافقة مع شحنة الطبقة؛ و(ii) ظروف التبلمر (درجة الحرارة، pH، تفاعل الأكسدة) يجب أن تخرج عن الارتباط بتركيب الطبقة.

إن المادة الهجينة LDH acrylate-[Mg₂Al] ، والتي أمكن الحصول عليها عن طريق تبادل Cl⁻ أو NO₃⁻ يمكن أن تتبلمر عند 80 °C (Tanaka وآخرون، 1989). مرحلة كربونات LDH لا تتفاعل مع أنيونات acrylate. حمض acrylate يقحم في مادة نيكل LDH المستبدل بالحديد، يمكن ان تتبلمر عن طريق موليبيدات البوتاسيوم (Rey وآخرون، 1999).

وقد كان Chalier وSlade (1994) الاولى في اقحام البلمرات المتفاقة في نطاق LDH. مراحل تبادل terephthalate [Cu₂Cr] LDH hexacyanoferrate تستخدم كمصفوفات مضيفة للبلمرة المؤكسدة للأنانلين. طريقة بديلة تتكون من اقحام مونيمير أنيوني مذاب مثل metanilic (3-aminobenzene sulphonic acid-aniline-2-sulphonate H₂NCH₂C₆H₄SO₃H). هذه المونيمرات تحت ظروف أقل قسوة من الأنالين، تعطي نظام مرتب بشكل جيد (Moujahid وآخرون، 2002). وقد تم اقحام poly(α,β aspartate) في LDH [Mg₃Al] عن طريق التكثيف الحراري الطبيعي أو الاقحام المباشر كمذاب مشترك في محلول التفاعل القاعدي (Whilton وآخرون، 1997).

LiAl-PANI	a	Isupov et al. (2001)
CuCr-PANI	a	Moujahid et al. (2002b)
CuAl-PANI	a	Challier and Slade (1994)
CaAl-PVA	a	Messersmith and Stupp (1995)
MgAl-poly(α , β -aspartate)	a, b1	Whilton et al. (1997)
MgAl-PSS	b2	Oriakhi et al. (1997)
ZnAl-PSS	b2	Oriakhi et al. (1997)
	a, b2	Moujahid et al. (2002a)
MgAl-PS	a	Shouldice et al. (1995)
MgAl-PA, PVS	b2	Wilson et al. (1999)
ZnAl-PA, PVS	b2	Oriakhi et al. (1996)
CoAl-PVS	b2	Oriakhi et al. (1996)
CaAl-PA, PVS, PSS	b2	Oriakhi et al. (1996)
MgAl-PA	a	Tanaka et al. (1989)
NiFe-PA	b1	Rey et al. (1999)
ZnAl-PSS	a, b1, c	Leroux and Besse (2001)

Note: PANI, poly(aniline); PVA, poly(vinylalcohol); PSS, poly(styrene sulphonate); PVS, poly(vinyl sulphonate); PA, poly(acrylic acid). Pathways: a, in situ polymerization; b1, polymer incorporation; b2, polymer coprecipitation; c, restacking.

شكل عام فإن وجود البوليمر لا يؤثر فقط على التبلور لكن كذلك على أبعاد وشكل المادة المضيفة لكن يعزز الاستقرار الحراري لـ LDH.

LDH.K باقحام جسيمات نانوية:

لكي نقوم بتحضير مواد متوسطة المسامية (mesoporous) أو محفزات متعددة الوظائف، يتم إقحام جسيمات نانوية أكسيدية بطرق مختلفة. وقد تم إقحام أكسيد المنغنيز النانوي في Mg-Al LDH عن طريق تبادل الأيون من النيتريت البيني مع أنيون البرمنجنات، متبعاً باختزال مع كواشف عضوية (D(+)-glucose, ethanol, L(+)-ascorbic acid) أو بواسطة التركيب الضوئي (Villegas وأخرون، 2002).

إن متطلبات الصناعة للمواد تتطلب البحث على لأن تكون بمساحة سطح عالية لتطوير الحجم النانوي لـ LDH. الحجم النانوي لـ Co^{II} شبيهة لجسيمات للهيدروتاليسيت ($5\text{-}7 \text{ nm}$) على $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ كمساعد أمكن تصنيعها بواسطة Xu وأخرين (2001) وTrainor وأخرين (2002). ويلعب $\gamma\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ دوراً كمصدر لأيونات Al^{+3} . وقد ركّب Zhao وأخرون (2000) LDH $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1.7\text{-}3.3$) وخطوات التقاصم. الميزات الرئيسية لهذه الطريقة هي عمليات المزج السريع جداً والتنوية في

مطحنة غروانية متبايناً بتقادم منفصل. وقد تم الحصول على بلورات منتظمة بحدى ضيق من الأقطار.

L. تفاعلات التطعيم (grafting)

بعد التطعيم فإن الأنيونات البينية لا تتبادل مع الأنيونات الأخرى، ومن ثم تستقر في الفراغ البيني LDH (Cosantino وآخرون، 1997). وكذلك يوجد التطعيم في الارتباطات الأخرى لـ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Zn-Al LDH/ethylene}$ و $\text{Cu-Cr LDH/CrO}_4^{2-}$ وأنيونات المضافة، مثل Depège (Cu – Cr LDH/organic anion Zn – Al glycol 1994؛ Khaldi 1995؛ Pinnavaia 1998؛ Prèvot 1995 وآخرون، 1998؛ Constantino 1998؛ Guimaraes 1998؛ Besse 2000؛ Malherbe 2000؛ Prèvot 2000 وآخرون، 2001).

13.1.5 التركيب

A. بشكل عام

لقد تمت الدراسات الأولى بواسطة Taylor (1967) و Ingram Allmann (1968) باستخدام بلورات أحادية من sjögrenite و pyroaurite. المعدن المتكون يتبلور في تماثل سداسي الأضلاع بمجموعة فراغ $\text{P}6_3/\text{mmc}$ بمعامل الشبكة $c = 1.566 \text{ nm}$ و $a = 0.316 \text{ nm}$ (ضعف الفراغات الأساسية). متسلسلة التراص للطبقات من النوع nm (-AB-BA-AB-) $\cdot \text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ وصيغة $Z = 1/4$. والخلية لها $\text{R}-3 \text{ m}$ ، بمعامل الخلية إن pyroaurite يتبلور في شكل منشور سداسي منتظم، مجموعة فراغ $c = 2.341 \text{ nm}$ و $a = 0.31 \text{ nm}$ هي (-AB-) $\cdot \text{BC}_\text{CA}_\text{AB}_\text{-}$. أما الترسيب البلوري له تماثل منشور سداسي منتظم، ومجموع فراغ $\text{R}-3$ ، ومعامل الخلية $[{\text{Mn}_2\text{Al}(\text{OH})_6}_3(\text{SO}_4)_2\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hawthorne Cooper) $c = 3.374 \text{ nm}$ و $a = 0.9512 \text{ nm}$ (1996).

و غالباً ما يوجد التراص المتسلسل $\text{R}-3$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. وربما يتبلور $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ في تركيبة 2H_1 (manasseite) أو $\text{R}-3$ (الهيدروتاليسيت) متعددة الأنواع. ويلاحظ H_1 في مرحلة السلفيت المهدرج (Ennadi وآخرون، 1994). حديثاً، فإن متعدد الأنواع $(-\text{AB-CA-3R}_2)$.



BC-AB-(LDH) قد تم تسجيله بالنسبة لـ MgAl LDH المحضر عن طريق المعالجة الهيدروحرارية لأكسيد الألومنيوم وأكسيد المغنيسيوم (Jones و Newman، 2002). العديد من المصنعة مثل Zn₂Al(OH)₆Cl·2H₂O (شكل 13.1.3) تتبلور في شكل 3R المتعدد الأنواع.

وقد يلاحظ تابع أكثر تعقيداً في LiAl₂(OH)₇·2H₂O (Thiel و آخرون، 1993). على أساس تحسين Rietveld، فقد لاحظ الكتاب أن الكاتيونات داخل كل من طبقي [LiAl₂(OH)₆]⁺ تترتب لكن موقعها النسبي في الطبقات الحقيقية عشوائياً. بالإشارة إلى خلية سداسية الشكل يوضح خلية أحادية مركزها C عند $\cos \beta = -a/3c$ و $b = a\sqrt{3}$. حيث اقترح نموذج طبقة (طبقات تصل إلى 54 طبقة).

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

30-4-2011