



Structural Aspects of Layered Double Hydroxides

David G. Evans & Robert C. T. Slade

جوانب من هيكلية الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات

الخلاصة

عرفت الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات (LDHs) Layered double hydroxides منذ فترة طويلة، وقد درست على نطاق واسع. الملامح الأساسية لبنيتها، هي انها تحتوي على شحنة موجبة ذات طبقات شبيهة بالبروسيت brucite مرتبة في صورة طبقات جنباً إلى جنب مع انيونات لمعادلة الشحنة ويوجد الماء بين الطبقات وهذا مفهوم جيداً، ولكن بعض الجوانب التفصيلية لبنيتها كانت موضع جدل في البحوث العلمية. في هذه الدراسة العلمية نستعرض مجموعة واسعة من الدراسات التجريبية والنظرية لهيكلية LDHs، وتسلط الضوء على مجالات الاتفاق والقضايا التي لم تحل في الوقت الحالي. ركزنا على مجموعة من المكونات التي تتشكل فيها الـ LDHs، وامكانية تراص طبقات متنوعة لها نفس التركيب الكيميائي polytypes، ترتيب المواد المضافة في الطبقات البينية ومدى حالة الترتيب والفوضى، على المدى الطويل والقصير على حد سواء، في الطبقات والطبقات البينية.



Abbreviations اختصارات

AEC	Anion exchange capacity	قدرة التبادل الانبوني
AFM	Atomic force microscopy	ميكروسكوب القوة الذرية
AQ15	Anthraquinone-1,5-disulfonate	
AQ2	Anthraquinone-2-sulfonate	
AQ26	Anthraquinone-2,6-disulfonate	
BPC	<i>p</i> -Benzoylbenzoate	
CSC	4_-chloro-4-stilbenecarboxylic acid	
DSC	Differential scanning calorimetry	الماسح التبايني الحراري
EDAX	Energy dispersive analysis of X-rays	تحليل الطاقة المتشتتة بواسطة اشعة اكس
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure	التركيب الدقيق بواسطة امتصاص اشعة اكس الممتدة
HH	Head-to-head	رأس برأس
HT	Head-to-tail	رأس بذيل
ICP	Inductively coupled plasma emission spectrophotometry	طيف الاستحثاث للإشعاع المصاحب للبلازما
IP	Image plate	صفحة الصورة
IR	Infrared	تحت الحمراء
JCPDS	Joint committee on powder diffraction standards	معايير لجنة الاتصال لحيود البوردة
LB	Langmuir-Blodgett	
LDH	Layered double hydroxide	هيدروكسيد مزدوج الطبقة
MBSA	5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzenesulfonic acid	حمض 5-Benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzenesulfonic
NEXAFS	Near edge X-ray absorption spectroscopy	طيف امتصاص اشعة اكس بجوار الحافة
NHA	4-Nitrohippuric acid	حمض 4-Nitrohippuric
NMR	Nuclear magnetic resonance	الرنين المغناطيسي النووي
SAED	Selected area electron diffraction	حيود الكترون على مساحة محددة
STEM	Scanning transmission electron microscopy	ميكروسكوب النفاذ الماسح
STM	Scanning tunneling microscopy	ميكروسكوب الماسح النفاذ
UV	Ultraviolet	فوق البنفسجية
XAS	X-ray absorption spectroscopy	طيف امتصاص اشعة اكس
XANES	X-ray absorption near-edge spectroscopy	طيف امتصاص اشعة اكس بجوار الحافة
XRD	X-ray diffraction	حيود اشعة اكس



1. المقدمة Introduction

الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات (LDHs) [1-3] معروفة لأكثر من 150 عاما منذ اكتشاف hydrotalcite هيدروتالسيت المعادن، وكذلك فئة كبيرة من المعادن ببنية متقاربة تعرف باسم mineralogists أي العلم المتخصص بدراسة المعادن مثل مجموعة sjögrenite-hydrotalcite [4]. بالرغم من ان العناصر المتفاعلة في الهيدروكسيدات، $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ ، حددت بشكل صحيح لأول مرة بواسطة Manasse في العام 1915، الا انه لم يتم فهم خصائص البنية الاساسية الا بعد النجاح الذي حققته قياسات حيود اشعة اكس XRD على عينات معدنية بواسطة العالمين Allmann [5] و Taylor [6,7] في الستينات من القرن الماضي. وبعد اربعون سنة تقريبا بعد ذلك العديد من التفاصيل الدقيقة للبنية مثل مدى التراكيب الممكنة والعناصر المتفاعلة ومدى ترتيب الكاتيونات المعدنية داخل الطبقات، وترتيب الطبقات وترتيب الانيونات وجزئيات الماء في الطبقات البينية كل هذه التفاصيل فهمت بشكل كامل ومن ثم كانت عرضة للتناقضات في الابحاث العلمية المنشورة. في هذه المقالة سوف نستعرض مدى واسع من الدراسات العملية والنظرية لبنية هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات، وتسلط الضوء على مجالات الاختلافات في القضايا التي لم تحل حتى الان. بالإضافة الى استعراض الاعمال المنشورة في البحوث العلمية الاساسية السابقة والتي نشرت حديثا حتى العام 2005.

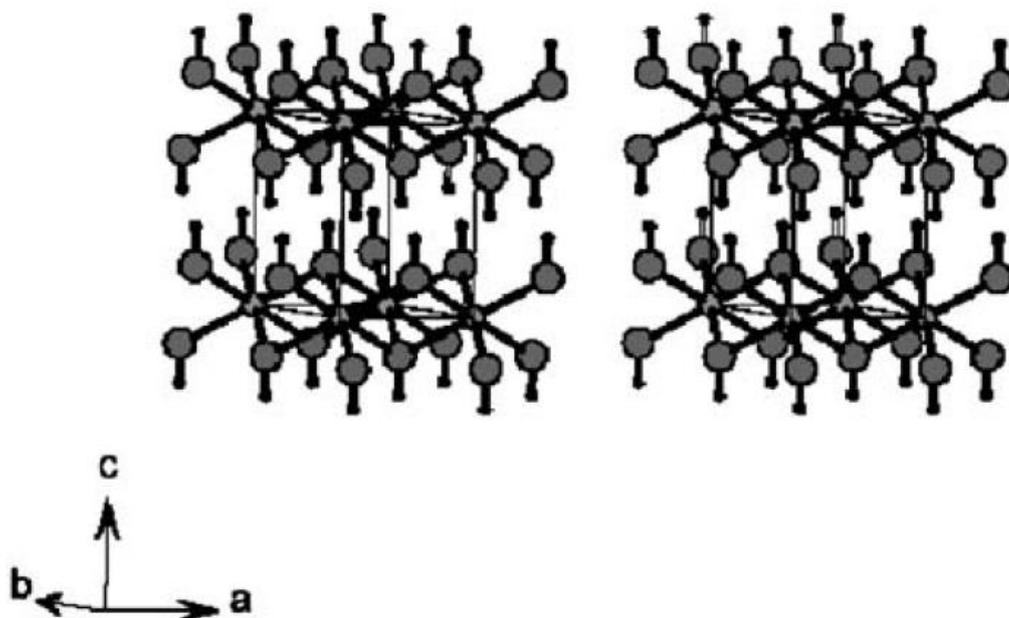
2. خصائص البنية الاساسية Basic Structural Features

1.2 طبقات البروسيت Brucite Layers

بنية طبقات الاساسية لهيدروكسيدات الطبقات المزدوجة ترتكز على البروسيت $[Mg(OH)_2]$ التي من النوع CdI_2 ، ويكون مرتبطا بكاتيونات مستقطبة وانيونات مستقطبة. انها تحتوي على ايونات الماغنيسيوم محاطة بايونات الهيدروكسيد في شكل ثماني تقريبا. هذه الوحدات الثمانية الشكل تشكل طبقات غير محدودة بواسطة مشاركة الحواف، مع وجود ايونات الهيدروكسيد عمودية على مستوى الطبقات كما هو موضح في الشكل 1 [8]. تترتب الطبقات في شكل تكديسات على بعضها البعض لتكون بنية ثلاثية الابعاد. ويمكن ان يقال عن هذه البنية انها مركبة من مستويات متراصة ومتقاربة من انيونات الهيدروكسيل التي تستلقي على شبكة بلورية ثلاثية الشكل. تشغل الكاتيونات المعدنية الفراغات ثمانية الاسطح بين الازواج المتبادلة لمستويات OH وبهذا تشغل الشبكة البلورية الثلاثية بشكل مماثل لتلك التي تملأ بأيونات OH. وفي الحقيقة، كلا من الشكل الهندسي المحلي حول المعدن والتكديس المتقارب لانيونات الهيدروكسيل مشوهة بشدة وبعيدة عن الترتيب المثالي. المضلع ثماني الاسطح octahedra



ينضغط على امتداد محور التكسد، بحيث ان الشكل الهندسي المحلي عند المعدن تكون D_{3d} ، وليس O_h . هذا له تأثير زيادة المسافات $O...O$ و $Mg...Mg$ الموازية للمستوى من 0.2973nm (الشكل الهندسي O_h المثالي)



الشكل 1. مسقط مجسم للبروسيت brucite

إلى 0.3142nm (المسافة العملية) وتقليل السمك بين الطبقات من 0.2427 إلى 0.2112nm ، مع تغير في زوايا الروابط $O - M - O$ لتصبح 96.7° و 83.3° بدلا من الزاوية المعتادة 90° [9]. هذا التشويه تم مناقشته من وجهة نظر الجزئيات المدارية [10] وتقريبا تشويه ثابت لكل الهيدروكسيدات المشابهة للبروسيت على اساس الارتباط بين معاملات وحدة الخلية والمسافات $M - O$ [11]. التشويه في طبقات البروسيت لا تغير التماثل السداسي ($a_o = b_o = 0.3142\text{ nm}$, $c_o = 0.4766\text{ nm}$, $\gamma = 120^\circ$) وفراغ المجموع هو $P3m1$. لاحظ ان قيمة a_o تساوي المسافة لأقرب جار $Mg...Mg$ الموازية للمستوى. روابط $O - H$ هي مباشرة على امتداد المحاور الثلاثة باتجاه موقع الرباعي الاسطح الفارغ في الطبقات المجاورة. طبيعة القوى الضعيفة بين الطبقات كانت عرضة للكثير من الاختلافات في البحوث والنشرات العلمية مع اختلاف مهم ملحق في مساهمات قوى التشتت والروابط الهيدروجينية [8, 12-14].



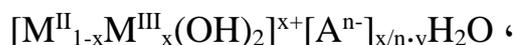
2.2 استبدال الكاتيون في الطبقات الشبيهة بالبروسيت

2.2 Cation Substitution in Brucite-like Layers

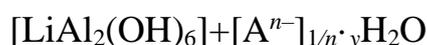
1.2.2 التماثل الممكن لايونات M^{II}/M^{III} ومدى قيم نسب M^{II}/M^{III}

2.2.1 Possible Identity of M^{II}/M^{III} Ions and Range of Values of the M^{II}/M^{III} Ratio

البنية الاساسية للهيدروكسيد مزدوج الطبقات يمكن ان تشتق بواسطة استبدال جزء من الكاتيونات الثنائية التكافؤ في الشبكة البلورية للبروسيت بكاتيونات ثلاثية التكافؤ مثل هذه الطبقات تتطلب شحنة موجبة، والتي تعادل الانيونات المقحمة (وفي العادة الماء) بين الطبقات. انها الامكانية لتغير الهوية والتناسب النسبي للكاتيونات الثنائية التكافؤ والثلاثية التكافؤ كذلك هوية الايونات في الطبقات البينية التي تعطي المزيد من المواد التي يمكن ان تتبدل مع الحفاظ على نفس الصيغة العامة وهي



والتي تعود إلى عائلة الهيدروكسيدات المزدوجة LDH الطبقات. الكثير من LDHs ذات الترتيب الثلاثية تشمل خليط من الكاتيونات المختلفة M^{II} و/او M^{III} يمكن ايضا ان تحضر في بشكل LDHs رباعي كما هو موضح في المرجع [15]. في الحقيقة فان مدى المواد الممكن استخدامها اكثر بكثير من المخترح بالصيغة السابقة لان المواد التي تحتوي على ايونات الليثيوم احادي التكافؤ من النوع



هي صيغة معروفة ايضا [16] ولها نفس البنية.

عدد من الدراسات التجريبية حاولت ان تعرف الحدود التي تشير أي ايونات يمكن ان تشكل LDHs. على سبيل المثال، دور القيم المطلقة لنصف قطر الانيون والفرق في نصف قطر انيون M^{III} و M^{II} [3,17-21] كذلك قيم نواتج الانحلال لـ $M^{II}(OH)_2$ و $M^{II}CO_3$ [22] تضاربت في المنشورات والبحوث العلمية. في منشورات علمية قديمة [1,23]، ذكر غالبا ان الايونات مثل Cu^{2+} المعرض لتشويه Jahn-Teller لا يشكل LDHs مالم يخفف بكاتيونات اخرى [24]، ولكن في امثلة حديثة لـ Cu^{II} في LDHs مثل $[Cu_{0.69}Cr_{0.31}(OH)_2]Cl_{0.31} \cdot 0.61H_2O$ [25, 26] تم تشخيصها بشكل جيد (انظر الجزء 2.2.3)، بالرغم من ان المادة تظهر تجعد او تموج في صفاتها المرتبطة بتشويه Jahn-Teller حول مراكز Cu^{II} المفردة كما هو موضح بالمناقشة في الجزء 4.3.

نشرت عدد من الدراسات الحديثة على معاملات ثرموديناميكية تؤثر على تشكل الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات LDHs. الانتالبي (المحتوى الحراري) لتكوينها من عناصر السلسلة $Mg/Al - CO_3$ LDHs



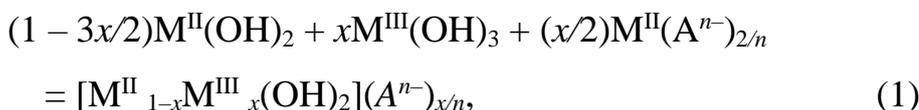
بنسب Mg/Al مختلفة تم قياسها بواسطة مقياس الكلوري (calorimetry) لحلول اكسيد المعدن عند درجات حرارة عالية [27]. بالمقارنة مع الخليط $Mg(OH)_2$ ، و $Al(OH)_3$ ، و $MgCO_3$ والماء ووجد ان هذه الـ LHDs اكثر استقرارا بـ $10-20 \text{ kJmol}^{-1}$ ، ولكن لا يوجد ارتباط مع نسبة Mg/Al. نتائج مشابهة تم الحصول عليها [28] من قياسات الكلوري للحرارة المتكونة من LHDs من النوع



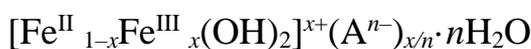
و



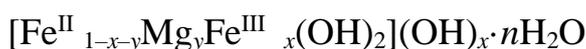
بالاعتماد على قياسات نواتج الذوبان او الانحلال لـ $[M_4Al_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot nH_2O$ ، فقد استنتج [29,30] ان الاستقرار الثيرموديناميكي لـ LHDs اكبر من المناظر لهيدروكسيدات ثنائية التكافؤ عند اقل من: 8 (M = Ni)، 9 (M = Co)، 10 (M = Zn)، $pH \approx 10$ ، لـ M=Mg، الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات LHDs اكثر استقرارا عند قيمة $pH=12$. وقد افترضت في بعض البحوث العلمية [31,32] ان النماذج الثيرموديناميكية البسيطة يمكن ان تستخدم لتحديد المولار القياسي لطاقة جيبس (Gibbs) الحرة لتكوين LHDs بواسطة، على سبيل المثال، استخدام القيم المجدولة للمناظر لهيدروكسيدات المعدن ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ وملح الكاتيون ثنائي التكافؤ طبقا للمعادلة القياس المتكافئ (stoichiometric equation) التالية:



بالرغم من ان الماء يظهر بانه غير مشمول في هذه الحسابات. طاقات جيبس الحرة القياسية لتكوين العديد من ما يعرف باسم الصدأ الاخضر (green-rust) كنوع من انواع LHDs لنوع



تم جدولته [33]. وقد اقترح ان التوازنات بين هذه الاصناف والارتباطات الثلاثية مثل



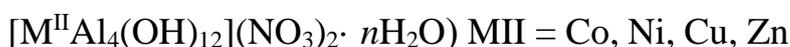
مسؤولة عن التحكم في توزيع الحديد في التربة المائية ولا علاقة لها بنواتج الانحلال او الذوبان [34-36]. الباحث Braterman ومساعدوه [37,38] قاموا بتحليل استقرار LHDs من النوع



بالنسبة للمناظر لها من هيدروكسيدات المعادن/الأكاسيد المائية. وجد استقرار LHD يتغير مع رتبة $M^{II} \downarrow Mg < Mn < Co \approx Ni < Zn$ و $M^{III} \downarrow Al < Fe$. بالاعتماد على منحنيات pH الثلاثية لتفاعل NaOH مع محاليل خليط الملح والكلور، اقترح ان الهيدروكسيد او الاكسيد المائي هو بصفة عامة يتكون في البداية عند قيم pH منخفضة وبالتالي يتفاعل مع ايونات M^{II} المائية عند قيم pH عالية لتشكل LDH. اظهرت الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات LHDs خواص ثيرموديناميكية غير مرغوب لها بالنسبة لخليط هيدروكسيدات المعادن، ولكن تأثير فعل الكتلة المرتبط بالتركيز العالي للانيون في المحلول المسير للنظام في اتجاه الهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات. بالمقابل، لحالة $M^{III}=Cr$ ، فان تكوين $Cr(OH)_3$ نواتج الانحلال او الذوبان لهيدروكسيد مزدوج الطبقات يتغير بالترتيب التالي: $Zn < Ni \approx Co$. ولـ $M^{II} = Mg$ ، فان المطابق لكلوريد LDH لا يمكن ان يحضر بالرغم من ان الكبريت المناظر يمكن ان يعزل في عملية من خطوتين.

من الشائع قول [1, 3, 19, 21] ان حالات LHD النقية يمكن ان تتكون فقط للعناصر المتفاعلة (stoichiometries) في المدى $0.20 < x < 0.33$ ، أي ان النسب M^{II}/M^{III} في المدى من 2-4. وقد قيل ان لـ $x > 0.33$ ، فانه يتطلب وجود رابط $M^{III} - O - M^{III}$ وهذه غير مرغوب فيها من وجهة نظر تنافر الشحنة (يعرف باسم قاعدة تجنب الكاتيون cation avoidance rule) [36, 39, 40]. وقد ثبت، ان مثل الارتباط $M^{III} - O - M^{III}$ يمكن ان يحدث في LHDs على الاقل في حالة $M=Cr$. تفاعل محلول ملح حمض البركلوريك للتركيب الكيميائي (dimer) $[(H_2O)_4Cr(\mu-OH)_2Cr(OH_2)_4]^{4+}$ مع ZnO ويتبعه تبادل انيون يعطي [41] لون ازرق رمادي $[Zn_7Cr_4(OH)_{22}]CO_3 \cdot 5H_2O$ ، والذي له ligand field splitting (أي الفرق في الطاقة بين مدارين) اقل من الاخضر-ازرق $[Zn_4Cr_2(OH)_{12}]CO_3 \cdot 3H_2O$. وقد تم التحقق من وجود وحدة التركيب الكيميائي (dimeric) في LDH Zn_7Cr_4 بواسطة التحليل الطيفي المرئي والفرق بنفسجي ومن خلال كروماتوجرافي التبادل الايوني بعد تحلل LDH في حمض البيركلوريك.

في الـ $[\gamma-Al(OH)_3]$ dioctahedral gibbsite تحتوي الشبكة البلورية على ثلثي المواقع الثمانية فقط مشغولة بالكاتيونات. بديل جديد لـ LDHs يمتلك الصيغة





تم تحضيره [42] بواسطة تفاعل gibbsite النشطة مع المقابل لها من محاليل $M^{II}(\text{NO}_3)_2$. نصف شواغر الكاتيونات تم ملؤها بكاتيونات M^{II} ، وبالرغم من ان النسبة M^{II}/Al هي 1:4، الا انه لا يزال هناك شواغر كاتيونات في طبقات شبيهه بالتركيب trioctahedral الروسيت الثلاثي للـ LDHs العادي حيث ان كل المواقع الثمانية مشغولة. في هذه الحالة فان كاتيونات Li^+ احادية التكافؤ، تكون الشواغر في مركب gibbsite مشغولة بالكامل وتعطي سلسلة من LDHs المحتوية على طبقات $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$ والتي درست بشكل موسع وتم تشخيص بنيتها بشكل كامل كما هو مذكور اعلاه [16].

الحسابات النظرية [43] المعتمدة على مبادئ الديناميكا الجزيئية الاولية التي نوقشت في الجزء 3.2.6 تقترح ان Mg_nAl LDHs هو الاكثر استقرارا عند $n = 3$ (أي $x = 0.25$) وكذلك في العديد من المعادن، بما فيها الـ hydrocalcite، التي لها نفس العناصر المتفاعلة (stoichiometry) [4]. لقد افادت تقارير علمية بان تكوين LDHs (synthesis) (مع انيونات بنزوات (benzoate) او تيريفثاللات (terephthalate) في الطبقات البينية) من محاليل تحتوي على $\text{Mg}/\text{Al}=2$ ، تؤدي إلى LDHs تمتلك نفس التركيب عندما يجرى التكوين (synthesis) عند درجات حرارة متوسطة ولكن LDHs مع $\text{Mg}/\text{Al}=3$ (مضاف لها AlOOH) عندما يجرى التفاعل في ظروف هيدروحرارية [44]. كما افترض ان النسبة الاخيرة تمثل افضل ناتج ثيرموديناميكي. ملاحظات مشابهة [45] لمحاليل مع $\text{Ni}^{II}/\text{Fe}^{III}=2$ ، حيث التحضير الهيدروحراري يؤدي الى عزل او فصل لـ LDH في $\text{Ni}^{II}/\text{Fe}^{III}=3$ و $\text{Ni}^{II}\text{Fe}^{III}_2\text{O}_4$. محاولة لتكوين LDH (synthesize) $\text{Co}^{II}_5\text{Al}$ نتجت في تأكسد جزئي لـ Co^{II} وتكون LDH $\text{Co}^{II}_{0.7}\text{Co}^{III}_{0.3}$ مع انتقال كامل لـ Al^{3+} من الطبقات لتكون طبقات بينية من الالومنيوم من اصناف oxy [46].

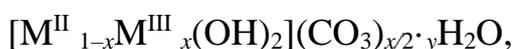
هناك الكثير من الادعاءات بان LDHs يمكن ان تتكون مع العناصر المتفاعلة (stoichiometries) خارج المدى $0.20 < x < 0.33$ [17,21]، مع القيم المدرجة لـ x منخفضة تساوي 0.07 لـ Mg/Ga - CO_3 LDHs [47] وقيم عالية مثل $0.41-0.48$ لـ $\text{M}^{II}/\text{M}^{III} - \text{CO}_3$ LDHs ($\text{M}^{II} = \text{Mg}, \text{Ni}$)، و 0.5 و $[48-52]$ ($\text{Co}, \text{Cu}; \text{M}^{III} = \text{Al}, \text{V}$) كما اقترح [54] ان تفاعلات التبادل الايوني عند قيم pH منخفضة ترشح ايونات M^{II} من الطبقات وبهذا تعطي ارتفاع في قيم x . هناك الكثير من الصعوبات في تحديد القيمة المضبوطة لـ x في LDHs. تحليل العناصر للمحتوى المعدني في الحالة الصلبة سوف يعطي قيم خاطئة اذا خلطت LHD مع $\text{M}^{II}(\text{OH})_2$ ، $\text{M}^{II}(\text{OH})_3/\text{M}^{III}\text{OOH}$ أو حالات اخرى متوقعة او معزولة [36] عندما تكون (synthesis) خليط يحتوي اما على قيم عالية جدا او منخفضة جدا من نسب $\text{M}^{II}/\text{M}^{III}$. بينما مثل هذه الحالات يمكن في بعض الاحيان ان تلاحظ باستخدام XRD [44, 55-58]، حالات كثيرة تكون مشابهة للامورفس وتبقى



غير ملحوظة بواسطة XRD [59]. كما لوحظ أيضا ان الاتجاه المفضل لعينات LHD يصعب ملاحظته في الانعكاسات الضعيفة من مقادير صغيرة من مثل هذه الشوائب [60]. طرق اخرى في بعض الاحيان توفر دليل على حالات شائبة. مقدار صغير من Co_3O_4 يمزج مع $Mg/Co^{II}/Co^{III}$ LDHs تم التعرف عليه بواسطة FTIR [61]. تم كشف وجود كميات كافية من اكاسيد الحديد (III) الامورفس مثل الفريهيدريت $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ مختلطة مع Mg/Fe^{III} LDHs [62,63] بواسطة طيف موسباير (Mössbauer spectroscopy) عند درجة حرارة 4.2K، لان الفريهيدريت والاصناف ذات العلاقة تترتب مغناطيسيا عند هذه الدرجة من الحرارة وتعطي شكل سداسي (sextet) في طيف موسباير حيث ايونات Fe^{III} في LDH لا تعطي الاشكال ثنائي التماثل (doublet). كما انه اقترح ايضا ان وجود الفرع $Fe^{III}-O-Fe^{III}$ في LDH نفسها يمكن ان يستدل عنه في مطياف موسباير وهذه في محل شك وتضارب [64] حيث ان الطبيعة الحمضية لوحداث $MgFe_2OH$ يفضل التخلص من بروتون (deprotonation) بحيث ان قدرة التبادل الانيونى للمواد يبقى ثابت عندما $x > 0.33$ ، أي ان التركيب يمكن ان يكتب على النحو التالي:



لقد اقترح ان، اذا لم يحدث تغير ملحوظ في نسبة Mg/Al بعد الغسل فان $Mg/Al - CO_3$ LDH مع $NaOH$ ساخن، هذه يمكن ان تؤخذ كمؤشر على غياب اصناف ال- oxy الومينوم الامورفس [51]. كما انه اقترح [65] ان القيم المتناسقة لمحتوى المعدن في الحالة الصلبة (على سبيل المثال كما تحدد بواسطة ICP) وكذلك من السطح (كما تحدد من EDAX) هي دليل جيد لتشكيل طور LDH مفرد. لقد افترض استخدام ميكروسكوب الكتروني نافذ بدقة عالية (STEM) مع EDAX ليسمح لتركيب صفائح ال-LDH بان تحدد في عدم وجود شوائب مع LDH، والتي تحتوي على جسيمات بمورفولوجي مختلفة [49]. بما ان LDHs التي تحتوي كربونات متميزة بالصيغة



في بعض الاحيان تقترح ان تحليل محتوى الكربون يعطي توجيه يعتمد عليه لتعيين قيمة x اكثر من تحليل المعدن [57]. دراسات اخرى اشارت [66,67] الى ان LDHs يمكن ان يمتص مقادير كبيرة من CO_2 او انيونات الكربونات على الاسطح الخارجية، مما تؤثر على محتوى الكربون وهذا يقترح انه هذا قد لا يكون مؤشر يعتمد عليه لقيمة x .



بالتوازن، يبدو ان مدى العناصر المتفاعلة (stoichiometries) لحالات LDH يمكن ان تحضر في مدى ضيق نسبيا والكثير من المواد المدرجة في النشرات العلمي بقيم x عالية او منخفضة هي من المحتمل انها ليست لحالة واحدة نقية.

دراسات عن بنية LDHs نوقشت في الاجزاء 3.3 و 4.3 تشير الى ان الاكسجين-المعدن الثماني الاسطح في LDHs ينضغط على امتداد المحور c بالكامل كما في البروسيت بروابط $O-M-O$ زواياها تشوهت بشكل كبير (تقريبا 7-8 درجات) من الترتيب الثماني المثالي. لقد اقترح ان الاتساع الملحوظ للانتقالات $d-d$ لايونات Cr^{III} في LDHs ترتبط مع التشوه من التماثل O_h إلى D_{3d} [41,68]. كما ذكر في الجزء 1.2، قيمة معامل وحدة الخلية a_o للبروسيت (0.3142 nm) يكافئ المسافة المتوسطة بين مراكز الكاتيونات المتجاورة في الصفائح المتكدسة وقيمة المعامل المناظر لـ LDHs يمكن ان يرتبط مع متوسط نصف القطر لكاتيونات المعدن في الطبقات. لأول تقريبي، قيمة a_o يمكن ان تحسب [56, 69] بافتراض ان قانون Vegard وترتيب ذري مثالي للكاتيونات، في هذه الحالة تكون

$$a_o = \sqrt{2d(M-O)},$$

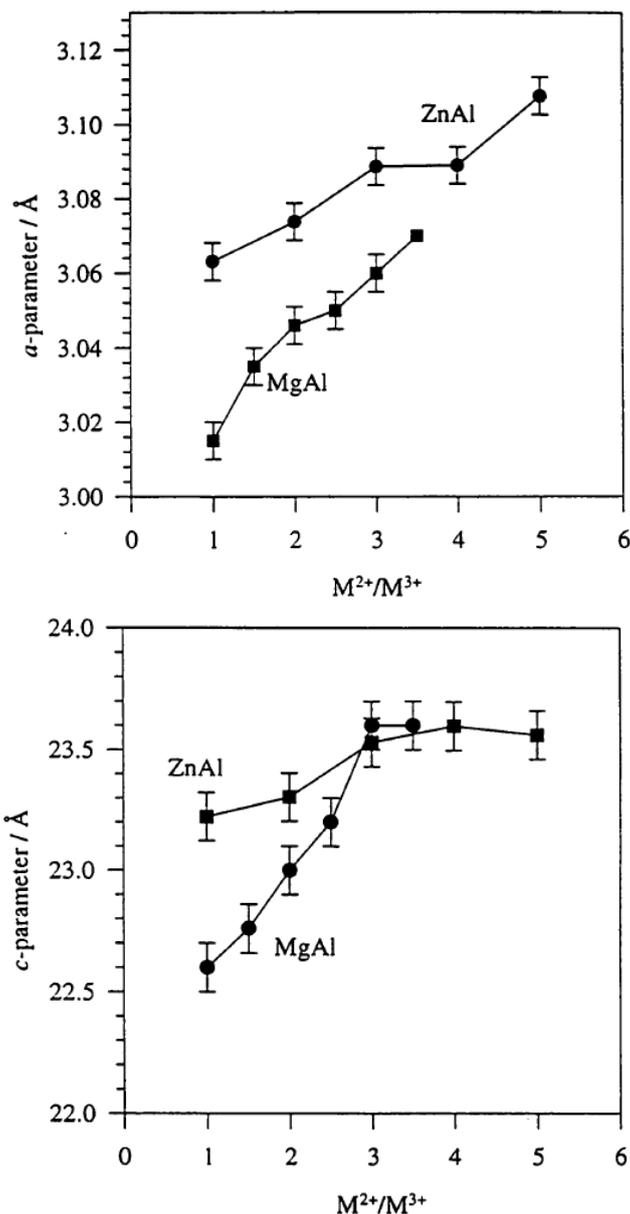
حيث ان طول ربطة الاكسجين-معدن هي $d(M-O)$ مرتبطة مع نصف القطر الايوني بالمعادلة التالية:

$$d(M-O) = (1-x)r(M^{II}) + xr(M^{III}).$$

ومن هذا نحصل على

$$\delta a_o / \delta x = -\sqrt{2}[r(M^{II}) - r(M^{III})].$$

قيم a_o لـ $Mg_{1-x}Al_x$ LDHs (0.302–0.307 nm) تكون اصغر من القيم للبروسيت وتقل مع زيادة x ، ولان نصف قطر بلورة Shannon لـ Al^{3+} اقل من تلك في Mg^{2+} (0.0675 vs. 0.0860 nm) [70]. بعض البيانات النموذجي موضحة في الشكل 2 لـ $Mg/Al - CO_3$ LDHs و $Zn/Al - CO_3$ LDHs [9] (نصف قطر بلورة Shannon لـ Zn^{2+} هو 0.088 nm) وهناك يكون



الشكل 2 تغير معاملات وحدة الخلية سداسية الاضلاع لـ $\text{Mg/Al} - \text{CO}_3$ و $\text{Zn/Al} - \text{CO}_3$ LDHs مع نسبة $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ المستخدمة في تحضيرهما

الكثير من الامثلة في النشرات والبحوث العلمية لتشكيلة واسعة من LDHs [20, 39, 46, 55, 71– 77]. حسابات المدارات الجزيئية من البداية على وحدات التركيب الكيميائي (dimers) لنوع



و





قد استرجعت قيم التجربة العملية للمسافات $M \cdot \cdot \cdot M$ في البروسيت والـ LDHs [78].

حيث انه لا يوجد ارتباط بين قيمة a_0 والتركيب الظاهري لـ LDH، وهذا يشير إلى ان حالات الغير LHD الأخرى تكون ايضا موجودة [58]. وفي الغالب لوحظ ان حالة الـ Mg/Al LDHs مع الطبقات البينية في انيونات البيكربونات [51] او انيونات النترات [55] فان قيمة a_0 تبقى ثابتة (≈ 0.304 nm) لقيم $x \geq 0.33$. في بعض الحالات فان وجود الشوائب مثل gibbsite لوحظ باستخدام XRD [55]، تقترح ان حالة LDH لها $x \approx 0.33$ مع زيادة في Al^{3+} مندمجة في الشوائب. لقد كان هناك جدلا [51] بان قيمة من (≈ 0.304 nm) تمثل اقرب طريق ممكن لكاتيونات Mg^{2+} و Al^{3+} وحالات LDH النقية مع $x > 0.33$ كذلك لها $a_0 \approx 0.304$ nm. وقد افادت بحوث بان الانيون $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ضيف في Mg/Al LDHs، فان تغير خطي في قيمة a_0 مع x في المدى 0.10–0.48 [76]، مع قيمة $x = 0.48$ ترتبط مع $a_0 = 0.302$ nm. ارتباط القيمة a_0 مع قيم x حتى 0.44 ايضا وجدت في Zn/Al – CO₃ LDHs [9]. مع انه من ناحية المبدأ فان قيمة a_0 تزود بطريقة مفيدة لتقدير قيمة x (على الاقل حتى $x \approx 0.33$)، كما نوقشت في الجزء 1.3، قيمة a_0 عمليا تحدد من موقع الانعكاس (110) في نماذج XRD. هذا الانعكاس غالبا ما يكون ضعيفا ويمكن ان يكون متسعا ومتداخل مع الانعكاس المجاور (113) بحيث ان تحديد الموقع بدقة كافية يكون صعبا للحصول على قياس مفيد لـ x . في بعض الحالات، تم اجراء deconvolution للانعكاسات المتداخلة (110) و (113) [55,79] كمحاولة للتغلب على هذه المشكلة.

الفراغات الاصلية لـ LDH (المسافة بين مركز طبقة واحدة الى الطبقة المجاورة) هي من الواضح اكبر بكثير من تلك التي في البروسيت ($c_0 = 0.4766$ nm) لان غياب أي انيونات في المسافات البينية والماء في الاخير. المسافة الاصلية لـ LDH اظهرت بعض الارتباط مع مركبات الطبقات، مع ان حجم الانيون وتوسع عملية الهدرجة (hydration) سوف يكون لها تأثير بالغ [1, 17, 19]. كما افادت التقارير العلمية بان Mg_nAl – CO₃ LDHs المسافة الاصلية تتناقص من 0.7928 nm لـ $n = 5$ إلى 0.7591 nm لـ $n = 24$. [ملاحظة: كما نوقشت في الاسفل بلورة مواد LDH تتغير على مدى واسع جدا]. ولهذا فان البيانات المنشورة في البحوث العلمية المتعلقة بالتركيب لها اعداد متغير فيها الارقام المعنوية (significant figures)، (على امل!) بالأخذ في الاعتبار درجة التبلور للعينة، فان القيم المدرجة في هذه المقالة يمكن تكرارها واعادة استرجاعها بدون اي محاولة لتوفيق]. هناك تناقض بسيط في سمك الطبقة من 0.2001 nm ($n = 5$) إلى 0.1959 nm ($n = 2$) (بالمقارنة مع 0.2101 nm في البروسيت [8, 13]، والتي توازي التناقص في a_0 . تقريبا كل التغيرات في المسافة الفاصلة بين الطبقات تمتاز بتناقص سمكها [39]. كما وتزداد كثافة الشحنة مع تناقص n وهذا يؤدي الى قوى ترابط كهروستاتيكية قوية مع انيونات الطبقات البينية ورابطة هيدوجينية قوية مع جزيئات الماء في المسافات



البيئية. في حالة ان $[Ni_{6-x}Mg_xFe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ ، فان الفراغات الاصلية اظهرت زيادة monotonic في من 0.778 nm ($x = 0$) إلى 0.791 nm ($x = 6$) بالرغم من ان الشحنة الكاتيونية عامة على الطبقات لا تتغير [80]. وهذا فسر على انه مؤشر بان مجموعات OH ترتبط مع Ni^{2+} هي مستقطبة بقوة اكثر من الروابط في Mg^{2+} وعليه تتشكل روابط هيدروجينية قوية مع انيونات الكربونات في الطبقات البيئية. تزايد مشابهة في الفراغات الاصلية في LDHs للنوع



حيث افادت البحوث العملية بوجود زيادة monotonic من 0.7637 nm ($y = 0$) إلى 0.7893 nm ($y = 1$) عزيت الى التغير في سمك الطبقات، [72].

2.2.2 LDHs مع ايونات M^{IV} ؟ M^{IV} Ions with 2LDHs

مع انه اعتقد لفترة طويلة ان الكثير من تراكيب وتبادلات الكاتيونات الثنائية التكافؤ والثلاثية التكافؤ تكون LDHs وان كاتيون واحد احادي التكافؤ (Li^+) ايضا قادرا على تكوين LDHs بالاعتماد على طبقات $[LiAl_2(OH)_6]^+$ ، فان امكانية اتحاد الايونات الثلاثية التكافؤ في طبقات LDH لازال فيه خلاف وجدل. عدد من البحوث العلمية الحديثة افادت بإمكانية تكوين LDHs يحتوي على ايونات M^{IV} تحتوي M^{IV} ($M^{II} = Mg, Ni, Zn$) $M^{II}/Al/Sn^{IV} - CO_3$ [85]، و $Mg/Al/Zr^{IV} - CO_3$ [81-84]، و $Mg/Al/Sn^{IV} - CO_3$ ($M^{II} = Mg, Ni, Zn$) [86]، و $Mg/Al/Ti^{IV} - CO_3$ [87]، و CO_3 [88]، و $Mg/Al/Si^{IV} - CO_3$ [89] وحتى $Zn/Ti^{IV} - CO_3$ LDH لا يحتوي على كاتيونات ثلاثية التكافؤ [90].

حديثا، على كل حال، شك كبير دار حول هذه الاستنتاجات. في حالة المواد المفترضة $Mg/Al/Sn^{IV} - CO_3$ ، $Mg/Al/Zr^{IV} - CO_3$ ، و $Co/Al/Sn^{IV} - CO_3$ اظهرت قياسات طيف امتصاص اشعة اكس X-ray absorption spectroscopy (XAS) وقياسات طيف موسباير Mössbauer spectroscopy بدون شك ان الكاتيونات الثلاثية التكافؤ تنفصل من تركيب LDH وتشكل جسيمات اكسيد M^{IV} [69]. كما انها توضح اكثر بان الزيادة في قيم a_0 التي تميزت في السابق بإدخال كاتيونات M^{IV} كبيرة يمكن ان تفسر بواسطة التغيرات في نسب Mg/Al في طور LDH بدون ادخال M^{IV} . تحاليل مشابهة لمواد وصفت بـ $Co/Al/Ti^{IV} - CO_3$ LDH بينت بشكل واضح ان كاتيونات Ti^{IV} لا



تدخل في صفائح LDH [91]. هذه النتائج تبين خطورة افتراض تركيب LDH معتمدا فقط على البيانات التحليلية وقيم معاملات وحدة الخلية، كما نوقشت في الجزء 1.2.2 لـ M^{II}/M^{III} LDHs.

3.2 الطبقات البينية في LHD LDH Interlayers

الطبقات البينية لـ LDHs تحتوي على انيونات في الطبقات البنية وجزيئات الماء وهناك شبكة معقدة من الروابط الهيدروجينية بين مجموعات انيونات الهيدروكسيل وجزيئات الماء. الطبقات البينية مشوهة كثيرا والروابط الهيدروجينية في حالة مستمرة من الفيض بحيث ان الطبيعة الدقيقة للطبقات البينية معقدة جدا [3]. الربط بين الطبقات الثمانية octahedral والطبقات البينية تتضمن تأثيرات كهروستاتيكية وربط هيدروجيني. مجموعات الهيدروكسيل بالتحديد ترتبط مع كاتيونات ثلاثية التكافؤ مستقطبة بشدة وتتفاعل مع انيونات الطبقات البينية. كل انيون يجب ان يحقق زيادة في الشحنات الموجبة على كلا سندويش الطبقات الثمانية، والتي تكون متوازنة كهربيا من خلال الطبقتين البينيتين المتجاورتين، لقد اقترح ان هذه الشحنة تعوض في LDHs الكثير من الخصائص تأثير الرنين (resonance) [92].

تركيب الطبقات البينية موضح بالتفصيل في المناقشة في الجزء 2.3..

4.2 صلابة الطبقات Layer Rigidity

صلابة الطبقات في المواد الصلبة ذات البعدين لها تأثير بالغ الهمية على خصائصها [93]. معامل الصلابة للطبقات البينية $p \approx 5$ حددت لـ LDHs بواسطة ملائمة (fitting) الفراغات الاصلية لـ



كدالة في المكونات الى النسخة الاصلية من نموذج الطبقة الصلبة المحدودة المنفصلة [94,95]. هذه القيمة تشير الى ان طبقات LDH اكثر صلابة من تلك التي في الجرافيت ($p \approx 2$) واقل صلابة من تلك في 1:2 طين فيلوسيليكات (phyllosilicate clays) مثل الـ vermiculite ($p \approx 7$) واكثر مقارنة مع، معدن dichalcogenides ($p \approx 3.5$) [93]. هذه القيم متففة مع عدد مستويات الذرات التي منها تتكون الطبقات (واحد للجرافيت و ثلاثة لـ LDHs ومعدن dichalcogenides وسبعة لطين 1:2).



كنتيجة للطبقات الصلبة نسبيا، قوى كبيرة تبذل على الطبقات المضافة في LHDs. ومن مقدار الازاحة نحو الاحمر في قياسات الفوتوليومنس (photoluminescence) على العناصر المدخلة من $[SmW_{10}O_{36}]^{9-}$ في LDHs، فانه تم تقدير ان الطبقات تبذل اجهاد احادي المحور يبلغ 14 GPa على الانيون الضيف [96, 97].

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

20-10-2010

3. الخصائص التفصيلية لهيكلية LDHs3 Detailed Structural Characterization of

1.3 تكديس متتابع في الانواع المتعددة لـ LDH

3.1 Stacking Sequences in LDH Polytypes

الطبقات المشابهة للبروسيت في LDHs يمكن ان تتكدس بطريقتين مختلفتين، بما تعطي زيادة في التراكيب المتعددة الانواع الممكنة والمختلفة. كل المواقع في مستوى (110) لطبقات الهيدروكسيد المكسدة كثيرا يمكن ان تمثل على انها A، و B او C مرتبطة مع انتقالات الشبكة البلورية لـ (1/3, 2/3, 0) او (2/3, 1/3, 0)، وموضع الفجوات الثمانية المشغولة بكتيونات المعدن توصف بشكل مناظر بـ a، و b او c. و عليه فان طبقة البروسيت المفردة يمكن ان تمثل بـ AbC (حيث ان، اذا كانت الهيدروكسيلاات المكسدة كثيرا تشغل المواقع A و C، فان الكاتيونات يجب ان، اذا كان ضروريا، تشغل المواقع b، واختصارا للتبسيط تكتب AC، ولكن سنبقى نستخدم التعبير الغير مختصر). طبقات AbC يمكن ان تتكدس بطرق متعددة مما تعمل على زيادة الامكانيات المحتملة للانواع المتعددة (polytypes). على المستوى الاكثر اهمية، هذه الانواع المتعددة (polytypes) يمكن ان تصنف بدلالة عدد الصفائح المكسدة على امتداد المحور c لوحدة الخلية، ولكن مثل هذه الطريقة تغفل عن تفاصيل مهمة في البنية التركيبية المصاحبة لتكدس الصفائح. اذا كانت مجموعات OH المعاكسة للطبقات المجاورة تقع عموديا فوق بعضها البعض (افترض ان كلاهما في المواقع C)، ينتج عنه ترتيب ثلاثي الزوايا المنشورية (يرمز له بـ =)، اذا ازيحت الهيدروكسيلاات (لنقول طبقة واحدة في المواقع C وهي الطبقة المجاورة في المواقع A او B) فان الستة مجموعات هيدروكسيد من الترتيب الثماني يرمز لها بـ ~. ولهذا فان البروسيت نفسه يمكن ان يرمز له على النحو التالي: ...AbC~AbC... او 1H، حيث "1" ترمز إلى طبقة واحدة من النوع المتعدد (polytype) و "H" ترمز إلى تسلسل التكدس مع التماثل سداسي الاضلاع. اشتق Bookin و [98-100] Driets بشكل متناسق كل الامكانيات الممكنة للانواع المتعددة (polytypes) لكل تسلسلات التكدس. وهناك ثلاثة امكانيات لطبقتين متعدديتين، كل منها له تكديس سداسي الطبقات، والتي يمكن ان نرمز لها على النحو التالي:

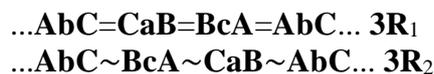


لاحظ انه في حالة النوع المتعدد 2H₁، كل الكاتيونات تشغل المواقع b، أي انها مرتبة على المحور العمودي على الطبقات (هذا ايضا للحالة 1H)، حيث ان للنوعين الاخرين فان الكاتيونات تتبدل بين

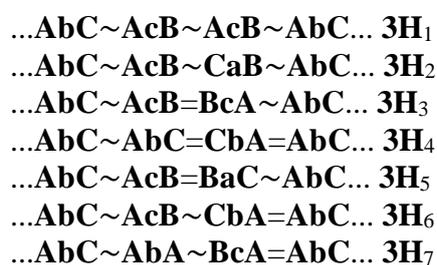


المواقع b و c. لاحظ ايضا ان الطبقات البيئية في النوع المتعدد $2H_1$ منشورية الشكل وتلك التي في $2H_2$ كلها ثمانية الشكل، في حين ان $2H_3$ لها كلا النوعين موجودين في الطبقات البيئية.

هناك تسعة امكانيات للطبقات الثلاثة المتعددة الانواع. منها اثنتين لها تماثل منشوري سداسي
:(3R) (rhombohedral)



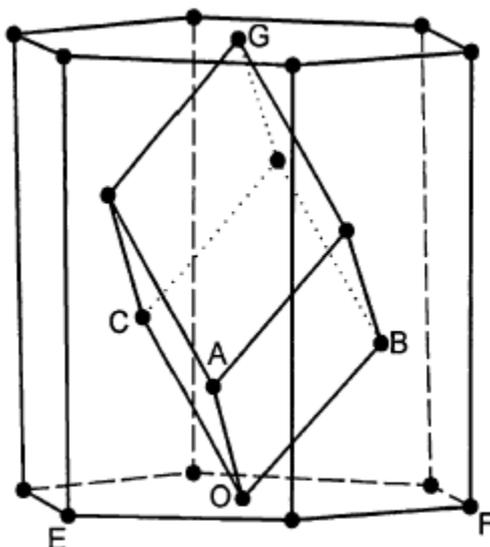
في حين السبعة المتبقية لها تماثل سداسي الاضلاع (hexagonal):



لاحظ ان هذه الكاتيونات موزعة بتجانس على المواقع a، b، و c في حالة الانواع المتعددة $3R_1$ ، و $3R_2$ ، و $3H_2$. للحالة $3R_1$ الطبقات البيئية كلها منشورية الشكل وفي الحالات $3R_2$ ، و $3H_1$ ، و $3H_2$ كلها ثمانية الشكل، والباقية تشمل النوعين في الطبقات البيئية.

كما ان Bookin و Driets [98-100] وصفا العدد الكبير الممكن في الانواع المتعددة ذات الستة طبقات، بعضها يمتلك تماثل منشوري سداسي (6R) (rhombohedral) والباقية لها تماثل سداسي (6H) (hexagonal).

هوية النوع المتعدد الموجودة في عينة LDH، يمكن، من ناحية المبدأ على الاقل، ان تحدد من خلال نماذج حيود اشعة اكس (XRD) على البودر، وكما سنرى للكثير من LDHs فان هذا غير ممكن، حيث ان مقدار المعلومات المفيدة في هذا المقام محدودة. بالاصطلاح، المعامل لنماذج حيود البودرة للنوع المتعدد المنشوري الشكل (rhombohedral) يعتمد على ثلاثة من وحدة الخلية سداسية الشكل (انظر الشكل 3).



الشكل 3. العلاقة بين ثلاثة خلايا سداسية مع المحاور OE ،OF ، OG للخلية المنشورية السداسية الاصلية مع المحاور OA ،OB ،OC.

بالرغم من انه مثل هذه الخلية ليست اصلية (primitive)، الا انها اسهل للتخيل وتساعد على المقارنة المباشرة مع تراكيب البنية السداسية (hexagonal).

الانعكاسات في نموذج XRD لـ LDH تقع في ثلاثة مجموعات وهي على النحو التالي:

(1) سلسلة من انعكاسات قاعدية قوية (00l) عند زوايا منخفضة تسمح بتحديد مباشر لمسافات القاعدية العمودية على مستوى (00l) (c_0)، والتي تساوي سمك طبقة واحدة شبيه بالبورسيت بالإضافة الى طبقة بينية واحدة. لعدد n من طبقات النوع المتعدد، فان معامل وحدة الخلية $c = nc_0$ ، وانعكاس الزاوية الاقل لها المعامل (00n) بالرغم من ان الفراغات دائما تناظر $c_0/2$ ، $c_0/3$ ، على كل حال، هذه العلاقة سوف تنكسر اذا هناك تكديس غير تام على محور c . هذا يمكن ان يحدث اذا كان هناك انيونات مختلفة بين الطبقات (interstratification) أو/و الماء [101,102] او الى تغيير في الفوضى في الطبقات البينية [100,103]. علاوة على ذلك، اذا مركب LDH مكون من صفائح رقيقة جدا فان تشتت صغير متزامن (coherent) في الاتجاه c يؤدي إلى حدوث انحراف في الانعكاس القاعدي الى زاوية اقل بشكل بسيط، مما يعطي فراغ ظاهري اكبر من القيمة الحقيقية c_0 المحسوبة من الانعكاسات القاعدية ذات الرتب الاعلى [100].

اينما تتداخل الانعكاسات القاعدية والغير قاعدية، فان معلومات مفيدة في بعض الاحيان نحصل عليها بمقارنة شدة نماذج XRD للعينات المرتبة مع تلك العينات المرتبة عشوائيا. المذكور اولا يمكن ان يحضر بواسطة تجفيف المعلق للـ LDH المطحون في الماء على شرائح زجاجية [104] او من خلال



الضغط والسحب للعيننة المطحونة [105]. اما الاخير يمكن الحصول عليه بواسطة طرق McMurdie [106] أو Petrov [105]. الشدة والانعكاسات من المستويات المرتبة بشكل متوازي تقريبا في حامل العيننة (أي $00l$) والمستويات الاخرى المائلة قليلا الى مستوى القاعدة) تزداد بالنسبة للمستويات الاخرى في العينات المرتبة. اذا طرحنا نموذجي XRD من بعضهما البعض (بعد اجراء عملية normalization) لشدة الانعكاس من المستوى المائل عند زاوية 45° بالنسبة لمستوى القاعدة)، فان الانعكاسات المتداخلة القاعدية وغير القاعدية يمكن ان تسترجع [105]. وعلى سبيل المثال، باستخدام هذه الطريقة استنتج Stanimirova [105] ان عينة الهيدروتالسيت المعدنية من Snarum في الـ Norway تحتوي على خليط من الثلاثة انواع.

(2) موضع الانعكاس (110) عند زاوية كبيرة (بالقرب من $2\theta = 60^\circ$ لانعكاس اشعة $K\alpha$ في النحاس) تسمح بقيمة معامل الشبكة البلورية a_o ان يحدد، حيث ان $a_o = 2d(110)$. القيمة a_o تناظر المسافة بين كاتيونين معدنيين وقيمته يجب ان تعكس نصف قطر الكاتيونات، كما هو مناقش في الجزء 1.2.2.

(3) في النهاية، موضع الانعكاسات (01l) و/او (10l) عند زوايا متوسطة يمكن ان تستخدم لتحديد نماذج وانماط التكديس للطبقات. باستخدام القيم a_o و c_o تحدد كما ذكر اعلاه، عدد الطبقات المكدسة على امتداد المحور c لوحدة الخلية يمكن ان يحدد بحساب قيم $d(hkl)$ لكل قيمة ممكنة من c ($c_o, 2c_o, \dots$) باستخدام العلاقة

$$1/d^2(hkl) = 4(h^2 + hk + k^2)/3a_o^2 + l^2/c^2 .$$

القيمة الحقيقية c تعطي قيمة محسوبة متوافقة مع القيم العملية لمواقع الانعكاسات (01l) و/او (10l) داخل حدود الخطأ في التجربة.

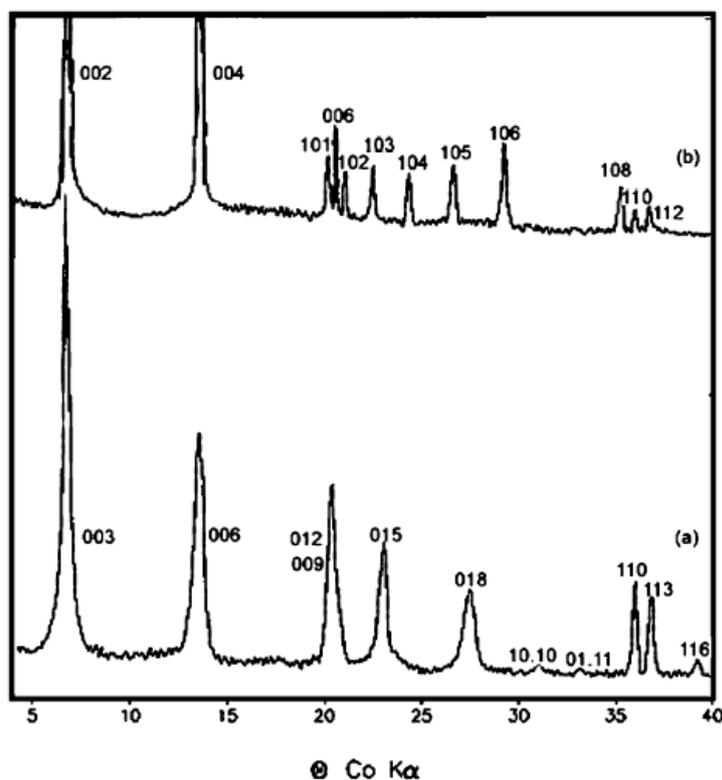
علاوة على ذلك، التركيب السداسي والمنشوري يمكن ان يميزوا بغياب التماثل: للتركيب المنشورية الشكل، الانعكاسات تختفي بشكل منهجي ما لم $-h + k + l = 3n$ ، حيث n هو عدد صحيح و h, k, l هي قرائن ميلر (Miller indices) للشكل السداسي، في حين ان وجود انعكاسات قوية $-h + k + l \neq 3n$ تشير الى تماثل سداسي [44]. نماذج الحيود في الشكل 4a هي للهيدروتالسيت المتكون (synthetic)



الانعكاسات الملاحظة يمكن ان تفهرس في النوع المتعدد 3R ثلاثي الطبقات مع تماثل منشوري (مجموعة الفراغ $R3m$) بقيمة وحدة خلية $a_o = 0.306$ nm و $c = 2.34$ nm. في هذه الحالة،

المسافة القاعدية المتكررة، c_0 ، هي $c/3$. النماذج في الشكل 4b [107] هو لمعدن manasseite (JCPDS 14-525) والذي له نفس صيغة الهيدروتالسيت والانعكاسات يمكن ان تفهرس في النوع المتعدد 2H ذو الطبقتين بتمائل سداسي (بمجموعة فراغ $P6_3/mmc$) مع قيم وحدة خلية $a_0 = 0.306$ nm و $c = 1.56$ nm. الفراغ القاعدي c_0 يناظر $c/2$ وهو مماثل عدديا لذلك في الهيدروتالسيت.

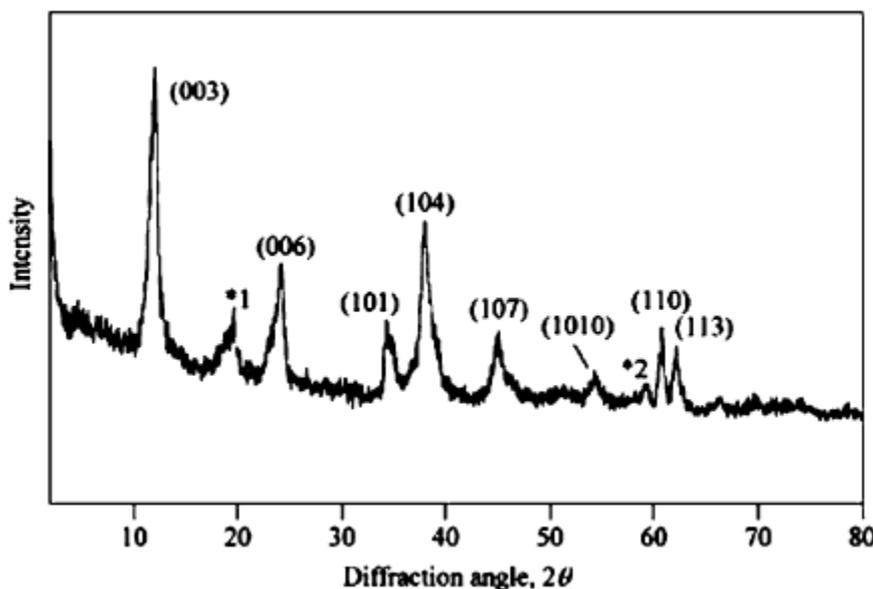
لكي نميز بين الانواع المتعددة (polytypes) المختلفة ذات التكديس المتسلسل فانه من المهم تحليل الشدة للانعكاسات الغير قاعدة، لقد قاما Bookin و Driets [98,100] بمحاكاة نماذج الحيود لكثير من الانواع المتعددة المختلفة. بالرغم من ان نتائج نوعية فقط تم الحصول عليها لان الحسابات اُهملت نشئت من الانيونات وجزئيات الماء في الطبقات البينية، تم اشتقاق مجموعة من المعايير يمكن استخدامها للتمييز بين الانواع المتعددة المختلفة. على سبيل المثال، للنوع المتعدد $3R_1$ ، شدة الانعكاسات من $(01(l+1))$ اقوى من $(10l)$ ($l = 3n + 1$ ، عدد صحيح) في حين ان العكس صحيح للنوع المتعدد $3R_2$. وجود الانعكاسات (012) ، و (015) ، و (018) في الشكل 4a تفيد بان الهيدروتالسيت له بنية $3R_1$



الشكل 4. نماذج الحيود لـ a للهيدروتالسيت المتكون $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3) \cdot 4H_2O$ والذي له متعدد الانواع $3R$ و b لمعدن manasseite والذي له نفس صيغة الهيدروتالسيت ولكن من النوع متعدد الانواع 2H [107].

وهذا بصفة عامة يعتقد ان اغلب الكربونات التي تحتوي على LDHs لها نفس هذا التركيب [7,100] لان، الترتيب المنشوري لمجموعات الهيدروكسيل تسمح لهم بتكون روابط هيدروجينية في الطبقات العليا والدنيا مع ذرات الاكسجين لانيونات الكربونات (انظر الجزء 2.3). افاد Jones et al. [108] بان تكون (synthesis) المتعدد الانواع $3R_2$ لـ LDH بواسطة المعالجة الهيدروحرارية لخليط من gibbsite الكلسي واكسيد المغنيسيوم، المتميز بانعكاسات قوية والتي لها المعاملات (101)، و(104)، و(107) (الشكل 5). اقترح ان اغلب انيونات الطبقات البينية هي هيدروكسيد، وليس كربونات، وهذا متفق مع الملاحظات بان ايونات الكربونات عادة تشغل الطبقات البينية المنشورية. في هذه الحالة هناك مكعب بالقرب من التكديس المتسلسل المتكون من مجموعات الهيدروكسيل للطبقات المجاورة وايونات الهيدروكسيد للطبقات البينية. بالاعتماد على تحليلات الشدة لانعكاسات (011)، بين Moggridge et al. [44] ان Mg/Al LDHs يحتوي على انيونات بنزوات (benzoate) و تيريفثالالات (terephthalate) كلاهما له التركيب $3R_1$.

التمييز بين الانواع المتعددة المختلفة بتمائل سداسي اكثر تعقيدا، لان شدة الانعكاسات حساسة للهوية انيونات الطبقة البينية. نماذج XRD مستحثة تقترح ان مواقع manasseite و



الشكل 5. نموذج حيود النوع المتعدد $3R_2$ لـ $Mg/Al - CO_3$ LDH (القمم *1 و *2 هي من المحتمل ناتجة من البروسيت) [108].



sjögrenite (أحد الأنواع المتعددة $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4.5H_2O$) له التركيب $2H_1$ ، والذي تم تأكيده بحيود اشعة اكس على بلورة واحدة على المعدن الاخير [7]. بينما الكروبنات تفضل الطبقات البينية المنشورية (كما وجد في الأنواع المتعددة $3R_1$ و $2H_1$)، المعادن الشبيهة بالهيدروتالسيت تحتوي على ايونات كبريت في الطبقات البينية وجدت [99] انها موجودة في الأنواع المتعددة مع كلا النوعين المنشوري ($3R_1$) والثماني الاسطح ($3R_2$ و $3H_2$) والآخر هو الاكثر شيوعا.

في العينات المعدنية، انواع متعددة مختلفة غالبا ما وجدت انها نمت مع بعض وداخل بعض (intergrown). على سبيل المثال، الهيدروتالسيت والمانسيت غالبا يحدثا مع بعض مع الاخير في الداخل والاول على خارج الحبيبات [71]. وهذه فسرت كمؤشر بان الاخير يفضل درجة الحرارة العالية لان داخل الحبيبات يكون يبرد ببطء اكثر من الخارج. اقترح [71] Pons et al. ان النوع المتعدد $3R_1$ يمكن ان يتكون من تكديس طبقات البروسيت AbC المتشابهة بالانتقالات $-(2a/3 + b/3)$ بين الطبقات المتعاقبة بينما تكون النوع المتعدد $2H_1$ يتطلب انتقال $-(2a/3 + b/3)$ متبوعا بدوران 60° . هذا التكوين للاخير يتطلب درجات حرارة عالية. تفسير بديل اقترحه Hofmeister و von Platen [92]، الذي افاد ان بانه بالرغم من ان الطبقات البينية منشورية في كل حالة بحيث ان التفاعلات بين الطبقة والطبقة البينية تكون هي نفسها، وتختلف في الكاتيونات في الطبقات المجاورة والتي تتراكم مباشرة على صفوف الشبكة البلورية موازية لمحور c في حالة $2H_1$ ولكن مزاحة ب $(2a/3, b/3)$ بين الطبقات المجاورة في حالة الأنواع المتعددة $3R_1$. هذا يشير إلى ان التفاعلات طويلة المدى بين الكاتيونات في الطبقات المتجاورة يمكن ان تؤثر على تكديس الطبقات. ولهذا التكديس السداسي للطبقات يعطي النوع المتعدد $2H_1$ بكاتيونات مكسوفة eclipsed تتطلب طاقة اعلى من التكديس المنشوري السداسي ليعطي نوع متعدد $3R_1$ حيث ان الكاتيونات تكون متمايلة. بين هذا العدد الكبير للتكوين كربونات LHD، لا يوجد امثلة على النوع المتعدد $2H_1$ تم تحضيرها مباشرة [100]. ومن الشيق، على كل حال، انه تم حديثا [109] تحت ضغط تكوين الهيدروتالسيت يتحول بشكل عكوس الى طور يشبه الـ manasseite عند حوالي 1.5 GPa. مزيدا من الضغط يؤدي إلى تكوين طور امورفاس (amorphous غير بلوري) عند ضغط 4.0-4.5 GPa. ولهذا فان حدوث الـ manasseite داخل الهيدروتالسيت في حبيبات المعادن يمكن ان يعكس الضغط المبذول على قلب الحبيبات بينما السطح يبرد.

في بعض الحالات، تسلسل التكديس في العينات المتكونة يتغير كدالة في درجة الحرارة. على سبيل المثال [95]، نموذج XRD لـ $Zn/Al - Cl LDH$ يبين انه يوجد في النوع المتعدد $3R_1$ عند درجة حرارة عادية، بينما التسخين عند درجة حرارة 150° ينتج في ازالة الماء جزئي مصحوبا بتحويل إلى نوع متعدد $3R_1$. الـ $Ni^{II}/Co^{III} - CO_3 LDH$ لها تركيب $3R_1$ تحول إلى $1H$ مع تقليل مسافة فراغ القاعدة



عند التسخين بدرجة حرارة 200°C، النوع المتعدد 3R1 تم اعادة توليده بواسطة اعادة الماء (rehydration) [110]. اقترح ان انيونات الكربونات مطعمة في الشرائح في النوع المتعدد 1H. افاد Pausch et al. [51] بان تكوين LDHs بطبقات بينية من انيونات الهيدروكسيد. عند درجات حرارة تفاعل منخفضة، النوع المتعدد 3R₁ تكونت. عند درجات حرارة عالية (على سبيل المثال 150°C، و100MPa لـ Mg₃Al) افترض تكون نوع متعدد ثاني، للطبقة المكدسة عشوائيا. اقترح فيما بعد Bookin وDrits [100]، على كل حال، ان نموذج XRD للطور الاخير يمكن ان يفهرس كنوع متعدد 3R₂ مع تكديس متقارب مكعب الشكل لمجموعات طبقة الهيدروكسيل وايونات هيدروكسيد الطبقات البينية. كما ذكر اعلاه، فان نفس النوع المتعدد لوحظ لـ Mg/Al LDH مع طبقات بينية تحتوي على انيونات هيدروكسيل سائدة [108]. في حالة سلسلة هاليد ملح Friedel [Ca₂Al(OH)₆]⁺[X]⁻، وكلا 2H₂O، المواد توجد بشكل انواع متعددة منشورية سداسية (rhombohedral)، 6R (X = Cl)، وكلا من 6R، و3R (X = Br) و3R (X = I) عند درجات حرارة عالية وتحت طور تحول إلى نوع متعدد monoclinic بالتبريد [111,112]. عينة من معدن stichtite بالصيغة



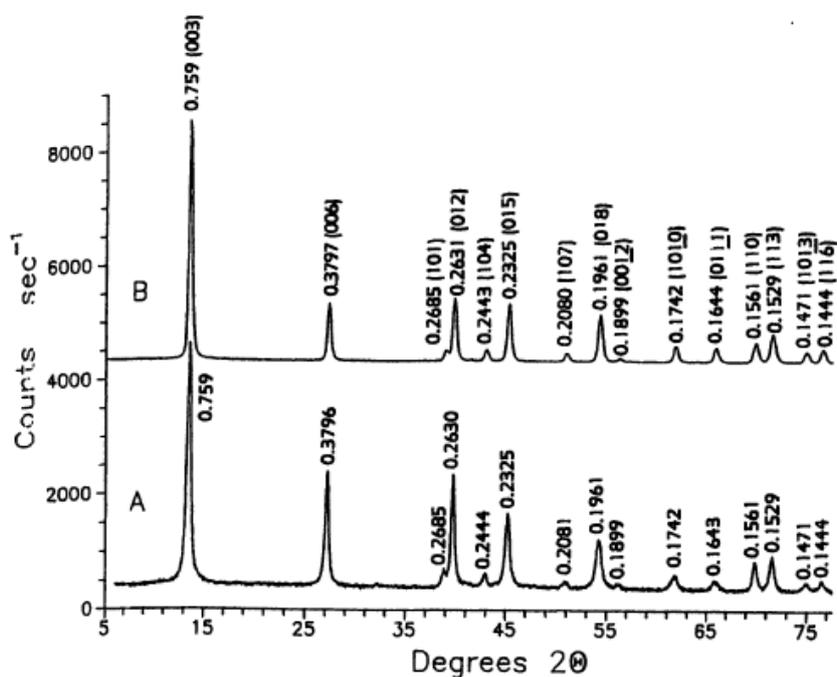
توجد كحبيبات زهرية اللون لها بنية 3R₁ بفراغ قاعدي c_o يساوي 0.776 nm [113]. بالاشعاع بضوء مرئي او اشعة اكس، تتكون اصناف خضراء والتي لها نوع متعدد 1H مكدسة مع نقصان فراغ القاعدة لـ 0.737 nm.

في حالة Li/Al LDHs، فانه تبين ان [LiAl₂(OH)₆]Cl·nH₂O يمكن ان يوجد في كلا الانواع المتعددة من المنشور السداسي (rhombohedral) (عندما n = 2) [114] والسداسي الاضلاع (hexagonal) (عندما n = 1) [16]، بالرغم من انه في هذه الحالة المواد تحضر من مركبات اساسية Al(OH)₃ (precursors) مختلفة الا انه يحول داخليا بالتسخين. ومن الشيق، ان نو الشكلين المتعددين (polymorphs) يظهر بعض الاختلافات في سلوك الدخول [114]. المركب المرتبط [LiAl₂(OH)₆]OH·nH₂O له تكديس عشوائي للطبقات والتي يمكن ان تتمتع ببنية طبقية من 54 طبقة ولها تماثل pseudo-hexagonal [115].

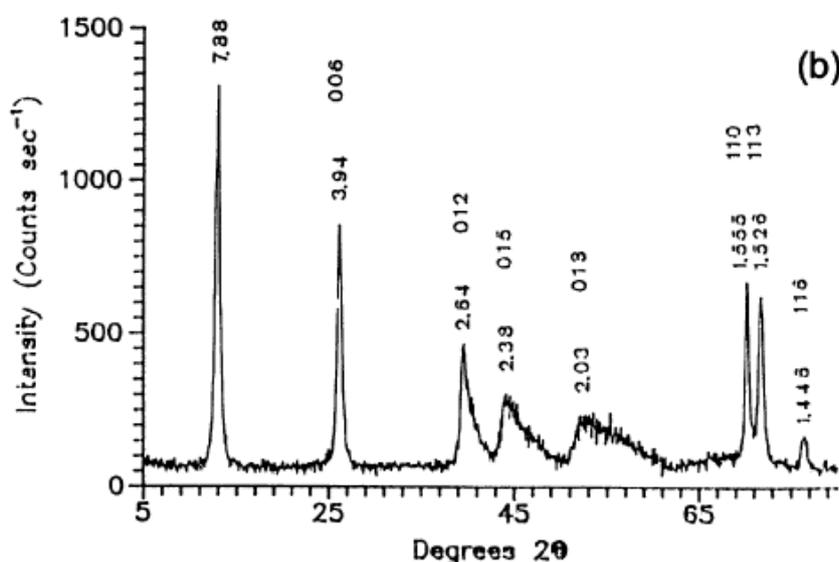
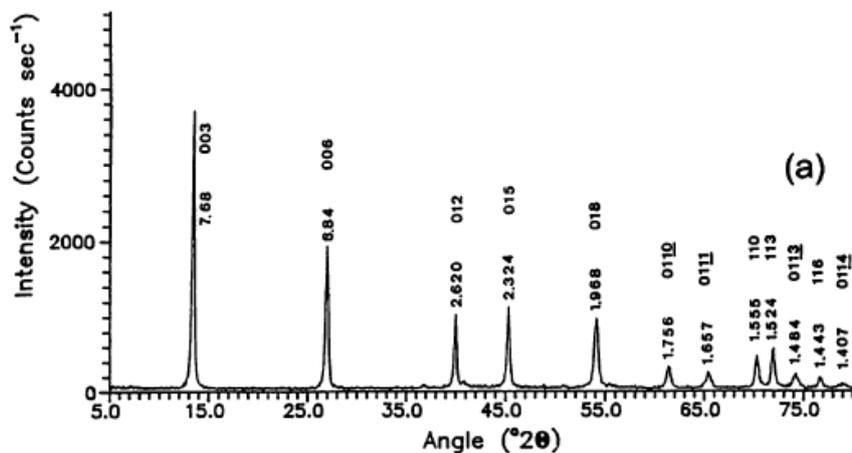
لسوء الحظ، من العديد من تكوينات LDSs التي نشرت في البحوث العلمية فان نماذج XRD توفر معلومات اقل من تلك في الشكل 4 والشكل 5. طرق التكوين التي تعطي عينات بتبلور عالي تم مراجعتها بواسطة He et al. في الشبتر 2 من هذه الكتاب، وفي حالة هذه المواد غالبا تمتلك نماذج حيود تسمح بتحديد النوع المتعدد بدون غموض. التجربة والمحاكاة لنماذج الحيود لـ Co^{II}_{2.19}Fe^{III} - CO₃ LDH

انتجت [116] بواسطة الاكسدة الهوائية لخليط من محاليل Co^{II}/Fe^{II} موضح في الشكل 6 ومشار لها بالنوع المتعدد $3R_1$ بـ $a_0 = 0.312 \text{ nm}$ و $c = 2.278 \text{ nm}$. عندما تشكل $Mg_{2.01}Mn^{III} - CO_3$ LDH [117] بالأكسدة الهوائية لخليط $Mg(NO_3)_2/MnCO_3$ عند pH ثابتة تشكل نوع متعدد $3R_1$ بدرجة عالية من التبلور كما هو موضح بنماذج الحيود في الشكل 7a، ولكن عندما حضرت مادة مشابهة بطرق الترسيب التقليدية نتجت مواد اقل تبلورا (الشكل 7b).

طرق تكوين LDHs عديدة تعطي نماذج حيود اقل تحديدا من تلك في الشكل 7b (عينات نموذجية [118] موضحة في الشكل 8) وفي هذه الحالات فانه من الممكن فقط لتحديد الفراغ القاعدي من مواقع انعكاسات (00l). الخطوط يمكن ان تفهرس على انها نوع متعدد بطبقة واحدة لأنه لا حاجة لاستخدام خلية وحدة كبيرة [118]. في الحقيقة، على كل حال، في العديد من النشرات العلمية نماذج مشابهة لا تزال تفهرس باستخدام تسلسل التكديس $3R$. اذا كان الانعكاس (110) تم فصله، فان معامل وحدة الخلية a_0 يمكن حسابه، ولكن اذا كان هذا الانعكاس متسع ومتداخل مع انعكاسات اخرى لزوايا اكبر، وهذا ايضا لا يمكن ان يتحقق بدرجة محددة للشك كما هو موضح بالمناقشة في الجزء 1.2.2.



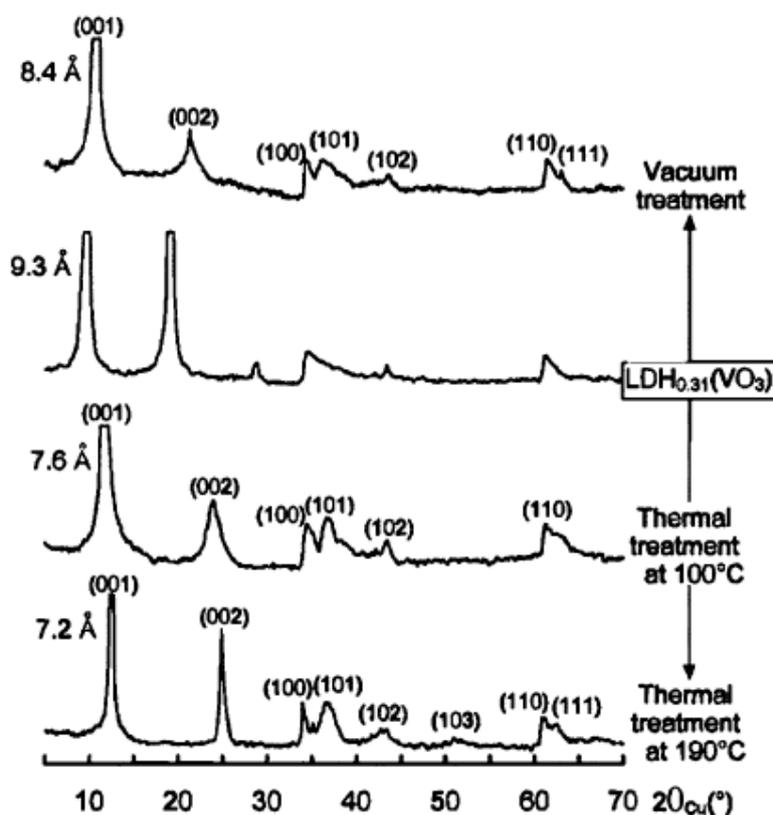
الشكل 6. نماذج الحيود العملية A والمحاكاة B لـ $Co^{II}/Fe^{III} - CO_3$ LDH الناتجة بالأكسدة الهوائية لخليط محاليل Co^{II}/Fe^{II} والتي تشير الى نوع متعدد $3R_1$ [116].



الشكل 7. نماذج حيود XRD لـ (a) في $Mg/Mn^{III} - CO_3$ LDH المتكون بالأكسدة الهوائية لخليط $Mg(NO_3)_2/MnCO_3$ عند pH ثابتة و (b) لمادة مناظرة محضرة بطرق الترسيب التقليدية [117].

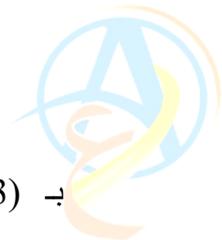
هناك عدد من الاسباب لتفسير لماذا اعلى قيم (peaks) لـ XRD لعينات LDH غالبا ما تكون متسعة. حجم المجال صغير نسبا، بالأخص في الاتجاه (001)، يؤدي إلى اتساع الخط. معادلة Scherrer يمكن ان تستخدم لتقدير حجم المجال في الاتجاهات a و c من اتساع الانعكاسات (110) و (001)، على التوالي [119,120]، بالرغم من ان التقريبات الاصلية في هذه الطريقة يجب دائما ان تبقى في الذهن [121, 122].

إذا كان اتساع القمم غير منتظم وخصائص عائلات من المستويات محددة، او انها تعطي حجم بلوري صغير جدا، فان معاملات اخرى غير حجم البلورة يجب ان تؤخذ في الاعتبار [123]. انواع متعددة من الفوضى يمكن ان تدخل خلال عملية التبلور



الشكل 8 امثلة عن نماذج الحيود لـ LDHs ذات تبلور قليل وهذه تفهرس على انها انواع متعددة من طبقة واحدة [118].

تؤدي الى فقدان البلورة (انظر [124] لاستخدام المصطلح تبلور "crystallinity"). باحثون كثير درسوا الانواع المختلفة الموجودة في هيدروكسيد المعادن ثنائية التكافؤ تمتلك بنية بروسيت [125-128]. نماذج XRD يمكن ان تتمتع بواسطة برنامج كميوتر DIFFaX [39]، والذي يستخدم طريقة recursive الاحصائية لكي يتم نمذج عيوب المستويات الممتدة. الانواع العديدة من الشرائح الموجودة في المادة تتكون من مواقع ذرية مثالية ومعاملات خلية الوحدة. هذه الشرائح تتكسد بعد ذلك على اتجاه المحور c باستخدام متجهات التكدس $(1/3, 2/3, 1)$ و $(2/3, 1/3, 1)$ مع $(0, 0, 1)$. استخدام متجهي التكدس الاخيرين عند احتمالية متدنية (< 0.15) تحفز تأثير عيوب التكدس بإدخال مكعب التكدس المتقارب ABC المحفز في التكدس المتقارب السداسي العادي ABAB وتؤدي الى اتساعات مختارة لانعكاسات $(h0l)$ (101) و (102) [103,126,128]. استخدام كل متجهات التكدس الثلاثة مع مساواتها

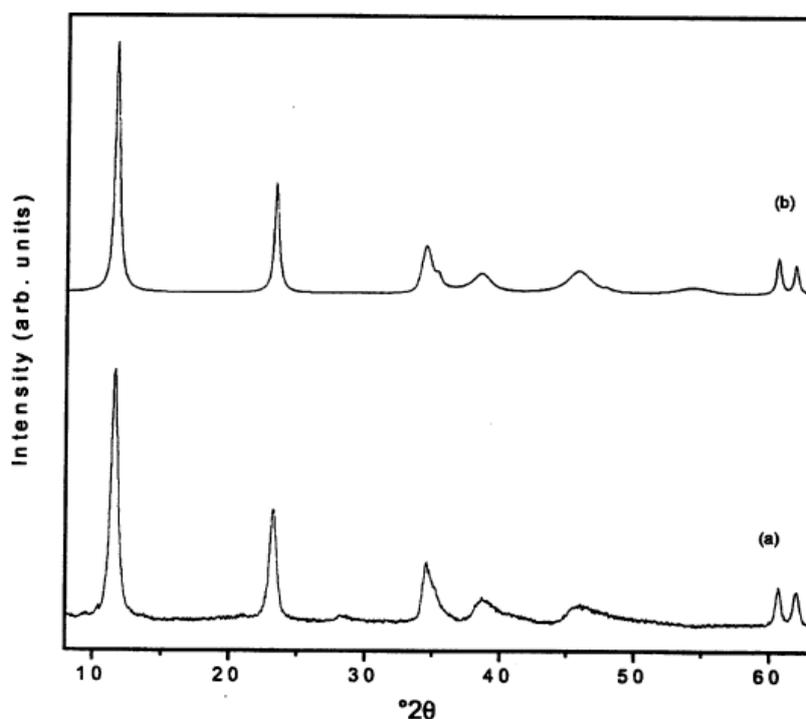


بـ (0.3333) او مساواتها بإمكانيات تتحمل تكديس طبقات عشوائية اكثر، تناظر عشوائية turbostratic. في هذه الحالات، وبالإضافة الى زيادة الاتساع في انعكاسات ($h0l$)، فان انعكاسات ($hk0$) (100 و 110) تصبح اساسية في بعدين hk وتعطي شكل خط سن المنشار "saw tooth" او زعنفة القرش "shark's fin"، تزداد بحدّة وتعرض تماثل على جانب زاويا عالية [20, 128].

اجريت محاكاة مشابهة لـ LDHs وهذه بينت انه اذا مواقع الكاتيونات في الطبقات المتجاورة ليست مرتبطة على امتداد المحور c ، أي ان هناك عيوب تكديس، فان نقص كبير في الشدة لانعكاسات محددة امرا متوقعا. على سبيل المثال، في حالة النوع المتعدد $3R_1$ اذا كان عدد صغير من هذه العيوب موجود، فان الموقع والشدة واتساعات الخطوط الضيقة لانعكاسات ($11l$) لا تتغير بينما الاشدة لمجموعة انعكاسات ($10l$) تقل والخطوط تتسع، وهذه تنزاح باتجاه زاوية اقل من المتوقع على اساس تعريف الخلية بالانعكاسات ($11l$) [100, 103]. اذا كان عدد العيوب كبيرا جدا فان الكاتيونات غير مرتبطة بالكامل على اتجاه c ، فان انعكاسات ($10l$) يكون لها قمة بشكل زعنفة القرش مرتبطة مع البنية turbostratic [20, 100, 129, 130].

في العينات المتكونة (synthetic)، فان عيوب تكديس غالبا ما تنتج من النمو الداخلي للأنواع المتعددة السداسية والمنشورية السداسية وهذا يعطي زيادة في اتساع التماثل للانعكاسات ($10l$)/($01l$) في نماذج XRD كما هو موضح في الشكل 7b. افترض Rebour et al. [39] ان حدوث العيوب يمكن ان يقاس في حدود احتمالية العيوب "fault probability" (FP)، حيث $FP=1.0$ تصف النوع المتعدد المنشوري السداسي النقي $3R_1$ و $FP=0.0$ تصف النوع المتعدد السداسي النقي $2H_1$ ، في حين ان التكديس العشوائي الكامل له $FP=0.5$. لقد قدروا ان $FP \approx 0.6$ لعدد من Mg/Ga و Ni/Al LDHs بينما $Mg_{1.8}Al$ LDH يمتلك تركيب منشوري سداسي نقي، كما هو موضح بواسطة الانعكاسات الحادة والمتمائلة ($01l$). هذا كان منطقيا مع ملاحظة ترتيب الكاتيونات مختلف لنوعين متعددين وبالرغم من هذا فان التماثل الموضعي في الطبقة البينية هو نفسه لكل الاشكال المتعددة، انيونات تعويض الشحنة سوف لا تتفاعل مع الطبقات بنفس الطريقة [92]. في حالة النوع المتعدد $2H_1$ ، قوى التعويض عمودية على الطبقات، ولكن في حالة النوع المتعدد $3R_1$ تكون موجهة اكثر قطريا عبر الطبقة البينية إلى الطبقة الثمانية التي بعدها. عندما تمتلك الكاتيونات متوسط كثافة شحنة عالية (مثل Mg_2Al)، يؤدي ذلك الى استقطاب كبير لمجموعات الهيدروكسيل، والترتيب المائل للكاتيونات في النوع المتعدد $3R_1$ يمكن ان يفضل على الترتيب eclipsed في النوع المتعدد $2H_1$. عندما تمتلك الكاتيونات متوسط كثافة شحنة منخفضة (مثل Mg_3Al أو Mg_2Ga)، فان الفرق بين النوعين المتعددين يمكن ان يكون اقل ظهورا، مما يؤدي إلى انتشار اكبر لعيوب التكديس. وعلى كل حال، اقترح Kamath et al. [103] ان نماذج حيود

XRD لـ Mg/Al LDH اخر مع تركيب مشابهة تماما يمكن ان يكون افضل للمحاكاة باستخدام نفس الطريقة بافتراض نمو داخلي عشوائي للأنواع المتعددة $3R_1$ (60%) و $3R_2$ (40%) (انظر نماذج المحاكاة والمحسوبة في الشكل 9). لقد اختاروا النوع المتعدد $3R_2$ على ارضية ان مثال التكوين (synthetic) المدرج في البحث [108] كما شرح اعلاه، ولكن يجب ان نلاحظ ان هذا يعتقد انه يحتوي اقلية على هيدروكسيد، وليس كربونات، وانيونات في الطبقات البينية. هذا يشير إلى طبيعة ودرجة عيوب التكدس الملحوظة يمكن ان تتغير حسب الطريقة المتبعة للتحضير وكذلك تركيب العينة. كما يجب ملاحظة انه، في الملائمة التجريبية (empirical fit)، من الممكن ان لا يكون هناك حل وحيد وحلول عدة تشمل تسلسل التكدس المختلف يقدر تكون موجودة.



الشكل 9 (a) نماذج الحيود العملية لـ Mg/Al – CO₃ LDH و (b) نماذج الحيود المحاكاة بافتراض نمو داخلي عشوائي من نوع متعدد بنسبة $3R_1$ (60%) و $3R_2$ (40%)

عيوب التكدس وتشويه turbostratic ترتبط مع [101] عدم تطابق في هندسة الطبقات وانيونات الطبقات البينية، والتي تمنع التكدس المثالي للطبقات في النوع الذي غالبا يلاحظ مع انيونات كربونات الطبقة البينية. اقترح Delmas et al. [131, 132] تفسير بديل، تشويه مركزي داخل الشرائح نتيجة الاجهاد المايكروي الناتج عن توزيع الشحنة الكهروستاتيكية، يكون اكثر احتمالا ان يحدث. لقد استندوا في استنتاجهم هذا على حقيقة ان γ -oxyhydride والذي له الصيغة



(vanadate) يمكن ان يتحول إلى بمركب الفانديت $H_{0.20}Na_{0.12}K_{0.21}(H_2O)_{0.47}Ni_{0.70}Co_{0.30}O_2$ المقحم او المدخل في LDH (يعرف باسم طريقة تكوين *chimie douce*) وتبعاً لذلك يحدث اعادة ترتيب بالأكسدة [131]. نماذج XRD للمركب الاساسي γ -oxyhydride تعرض انعكاسات (01l) قوية و(10l) ضعيفة وهي مميزة للتكديس المنشوري السداسي (rhombohedral) النظامي (مجموعة الفراغ $R3m$ ، والنوع المتعدد في الترميز المستخدم اعلاه هو النوع $P3$ المستخدم في ترميز طبقة اكاسيد المعادن)، والدوران الكبير للشرائح سوف يكون مطلوباً اذا كانت عملية الاكسدة الاختزال مرتبطين بالتبديل بين التكديس rhombohedral و turbostratic . اقترح ان هذا غير ممكن ان يحدث تحت الظروف المعتدلة المستخدمة.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

25-10-2010



2.3 ترتيب الانيونات والماء في الطبقات البينية

3.2 Arrangement of Anions and Water in Interlayer Galleries

1.2.3 دليل من حيود اشعة اكس

3.2.1 Evidence from X-ray Diffraction

كمية كبيرة من المعلومات القيمة يمكن الحصول عليها عن الموقع وروابط انيونات الطبقات البينية بواسطة XRD، بالرغم من التركيب المفصل لشبكة روابط الهيدروجين العشوائية في الطبقات البينية الا انه لا يمنع من دراستها بهذه الطريقة.

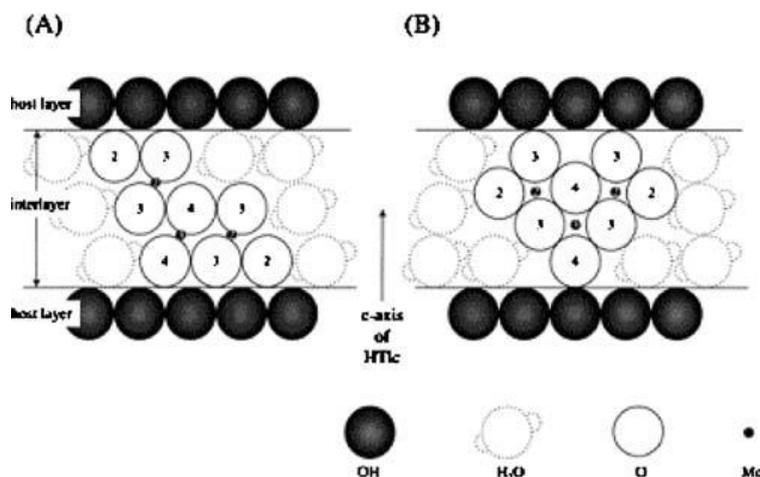
عندما تكون الانيونات المقحمة لا تحتوي على ذرات تمتلك قوة كبيرة على التشثيت، فان انعكاسات القاعدة (00l) تكون محكومة بشدة اشعة اكس المتشثتة بكاتيونات المعدن في طبقات المضيف كما تم مناقشته في الجزى 1.3 والشدة بصفة عامة تتناقص مع زيادة l، مع ان بعض الشدة الشاذة يمكن ان تلاحظ حتى مع العناصر العضوية المضافة التي تحتوي على ذرات خفيفة فقط [20,44,133]. اهتمام كبير يجب ان يؤخذ في الحسبان حيث مواقع الانعكاسات (006) للأصناف المقحمة تكون قريبة من تلك الانعكاسات (003) للشوائب الممكنة مثل المركبات الاساسية (LDH-Cl/NO₃ precursors) او LDHCO₃ المشتقة بواسطة امتصاص ثاني اكسيد الكربون في الجو [104]. مواقع انعكاسات القاعدة لـ Ni^{II}/Fe^{III} LDHs و Ni^{II}/Co^{III} LDHs تحتوي على انيونات كربونات في طبقاتها البينية تظهر عدم وجود شحنة عند تسخينها حتى 160°C، ولكن شدة الانعكاس (006) (I(006)) يقل بالنسبة إلى I(003). محاكاة بسيطة تقترح انخفاض في كثافة الالكترونات في الطبقات البينية مرتبط مع فقدان الماء هو المسؤول [110]. اذا احتوت الطبقات البينية على انيونات معدنية معقدة مثل العناصر الضيف، فان انعكاس القاعدة الثاني يكون كبيرا بالرغم من ان هذا ليس دائما [134] اكثر شدة من الاول، وهذا يعود الى الزيادة في كثافة الالكترونات عند النقطة الوسط في الطبقات البينية، حيث يفترض مكان وجود المعدن [54,135-138]. انعكاس مشابهة في الشدة لوحظ في sulfonated 9,10-anthraquinones [139,140]. امثلة عديدة حول الانيونات polyoxometallate المقحمة في LDHs وانعكاس في شدة انعكاسات القاعدة في بعض الاحيان وليس دائما تلاحظ [60, 141, 142]. (في هذه الحالات، لوحظ وجود قمة متسعة اضافية بين انعكاسات القاعدة الاول والثاني، والذي في العادة يعود بشكل جزئي إلى تحلل الملح لـ polyoxometallate [141]). دراسات مفصلة اكثر يمكن ان تشير إلى اتجاه الانيون المضاف في الطبقات البينية لان التوزيع الناتج لكثافة الالكترونات كدالة في الاحداثيات الجزئية على امتداد المحور c تنعكس في شدة انعكاسات القاعدة. اقحام paramolybdate ([Mo₇O₂₄]⁶⁻) في Mg/Al



LDHs يجعل المادة لا تظهر انعكاس (003) [143]. شدة الانعكاسات (00 l) المحسوبة من معامل التركيب ومعامل استقطاب لورنتز (Lorentz) لنموذجي التركيب (لهما نفس فراغ القاعدة basal spacing) مع اتجاهات مختلفة لانيون paramolybdate (الشكل 10). الشدة المحسوبة لنموذج A [0.1 ($l = 3$), 100.0 ($l = 6$), 45.8 ($l = 9$), 0.2 ($l = 12$) & 12.4 ($l = 15$)]

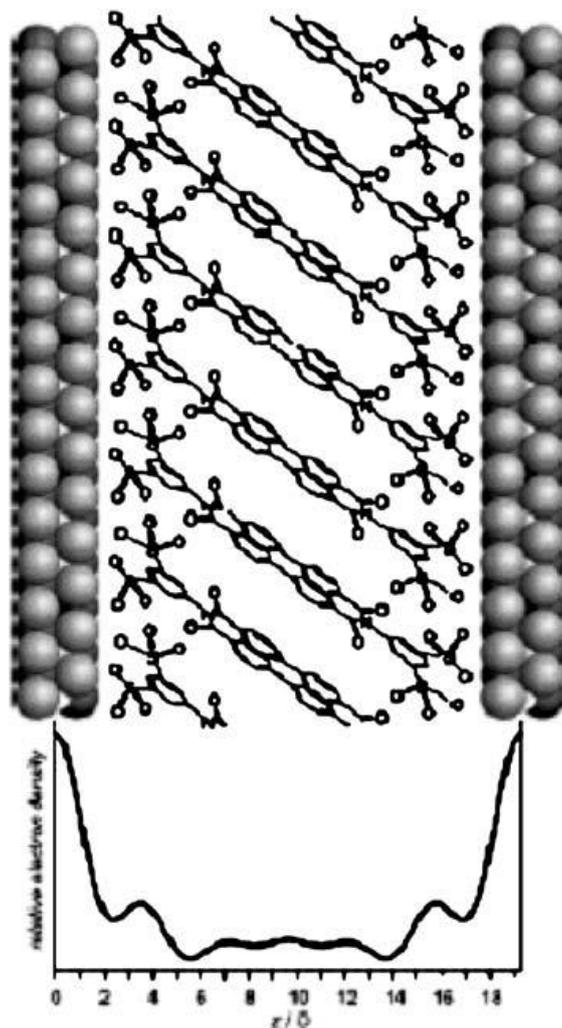
كانت متقاربة جدا للشدة الملحوظة.

المحاكاة باستخدام برنامج DIFFaX لنماذج XRD لنموذج بسيط التركيب يشمل شرائح MO_2 ($M = Mo, W$) مقحمة بامتدادات مختلفة بين شرائح NiO_2 موضحة [101] بانها مؤثرة بشكل ملحوظ في اعادة توليد نماذج XRD للمواد المركبة من انيونات $[M_2O_7]^{2-}$ المقحمة في Ni^{II}/Co^{III} LDHs، حيث ان $I(003) < I(006)$ ونسبة الشدة تتغير مع مقدار العناصر المضافة في الطبقات البينية. الانيونات $[Cr_2O_7]^{2-}$ المقحمة في Ni^{II}/Al LDHs [144] تعطي مادة بنفس فراغ الطبقة البينية ولكن بـ $I(003) > I(006)$ ، مع احتمالية الارتباط مع وجود معادن انتقالية في الصف الاول في كلا الطبقات والطبقات البينية. اقام نفس الانيونات في Mg/Al LDHs [145] يعطي مادة بـ $I(003) < I(006)$. اتساع كبير لانعكاس (006) لوحظ في نماذج حيود XRD لـ $[M_2O_7]^{4-}$ ($M = V, P$) المقحمة في المضيف الاخير، والذي يعود الى الفوضى في دورية المستويات (00 l)، المحتمل ارتباطها لتكوين سلاسل بوليمرية في الطبقات البينية [146]. في حالة 9,10-anthaquinone-2,6-disulfonate، حالتين مقحمتين بفراغ قاعدي (basal spacings) هما 1.9 و 1.2nm يمكن ان تحضر [140]. لقد افترض ان هذه تشمل الانيونات المضافة الرأسية والمائلة، على التوالي. ومن الشيق ان شدة القمة (00 l) تظهر نماذج مختلفة، والتي من الممكن ان تعكس مواقع مختلفة لذرات الكبريت على امتداد محور c . انيونات Ferrocenecarboxylate و 1,1'-ferrocenedicarboxylate اقحمت في Zn/Al LDHs لتعطي مواد [120] بفراغ قاعدي 2.00 و 1.55nm. هذه فسرت بدلالة الطبقة الثنائية والطبقة المفردة للأصناف المضافة، على التوالي، كما نوقشت في الجزء 4.2.3. شدة القمة (00 l) تظهر ايضا نماذج مختلفة جدا، مرة اخرى من المحتمل انها تعكس مواقع مختلفة لذرة او ذرتين حديد على امتداد محور c . عندما تكون الشدة للعديد من انعكاسات (اكثر من 5) (00 l) محددة بدقة، وتوزيع كثافة الالكترون في بعد واحد على امتداد محور c يمكن ان يحسب. في هذه الطريقة، حيث



الشكل 10 الاتجاهين المحتملين لـ paramolybdate ($[Mo_7O_{24}]^{6-}$) في الطبقات البينية لـ LDHs [143].

انها استخدمت بشكل موسع لمواد صلبة طبقية اخرى [147-149]، حددت مقدار شدة القمة من تكامل مساحة القمة وبعد التصحيح لتأثيرات استقطاب لورنتز، استخدمت لتوليد معاملات البنية وبعد ذلك يمكن توليد خرائط كثافة الالكترين لـ $z = 0-1$. حتى اليوم، يوجد تقارير قليلة لمثل هذه الحسابات لـ LDHs. في حالة صبغة tetrasulfonated perylene المقحمة في Mg/Al LDH، فان مخطط توزيع كثافة الشحنة موضح في الشكل 11. كثافة الالكترين العالية عند الحواف ($z = 0$ & $z = c_0$) مرتبطة مع الطبقات المكدسة بشكل متقارب من هيدروكسيد المعدن، حيث ان اعلى قيمتين في كثافة الالكترين في الطبقات البينية تعود إلى ذرات الكبريت، لان هذه لها قدرة تشتيت عالية. القيمتين الاقل في كثافة الالكترين يمكن ان تكون مرتبطة مع رابطة مفردة لـ C - N، والتي تكون موقع اقل كثافة الكترين في الجزيء. على هذا الاساس، افترض نموذج البنية التركيبية كما هو موضح في الشكل 11 [150].



الشكل 11 مسقط كثافة شحنة الالكترون في بعد واحد على امتداد المحور c لصبغة perylene المقحمة في Mg/Al LDH ونموذج البنية بالاعتماد على هذه البيانات [150].

في حالة ايونات stearate المقحمة في Mg/Al LDHs، فان كثافة الالكترون تظهر قيمة دنيا واضحة في مركز منطقة الطبقات البينية، والتي تتوافق مع وجود طبقات زوجية للجزئيات المضافة [151,152]. كما تم الاشارة إلى توزيع كثافة الالكترون لانيونات azobenzene المشتقة المقحمة في Mg/Al LDH [153].

3.2.2 Rietveld Refinement of Interlayer Structure

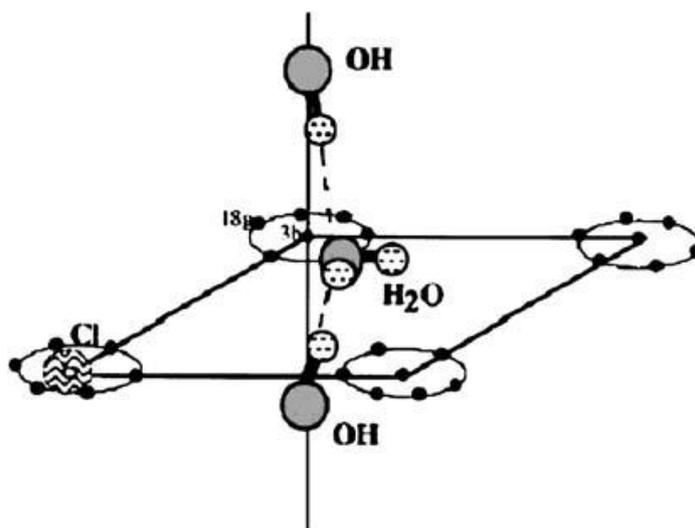
عندما تتوفر بلورات مفردة لمادة بدون عيوب كبيرة، فان تركيبها يمكن ان يحدد بدقة بواسطة حيود اشعة اكس. لسوء الحظ، اغلب LDHs متوفرة فقط في شكل بلورات دقيقة، وهذا بصفة عامة غير ممكن.

عندما لا تتوفر بلورات مناسبة، فان تقنية Rietveld يمكن ان تستخدم لتحسين تفاصيل البنية التركيبية (الاحداثيات الذرية والمواقع المملوءة) لـ LDHs، اذا كان تركيبها المثالي معروفا. اذا وجدت فوضى مثل عيوب التكديس او تداخل بين الطبقات، والتي نوقشت في الجزء 1.3 وهي شائعة للاصناف الطبقيّة مثل LDHs، فان تحسين Rietveld لن يكون ممكنا [39]. يجب اخذ الحرص لتجنب الاتجاه التفضيلي للصفائح [105, 106, 123, 154]. وقد اشارت التقارير العلمية لتحليل Rietveld لـ LDH بالصيغة



تكس الطبقات في النوع المتعدد $3R_1$ (فراغ المجموعة $R3m$).

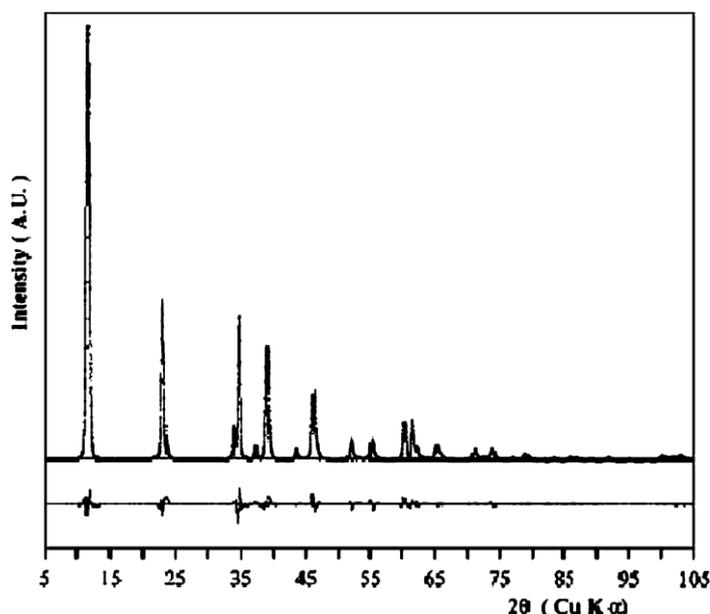
اعتبرت مواقع عديدة محتملة في الطبقات البينية لأيونات الكلوريد وجزئيات الماء: المواقع 3(b) (تماثل الموقع $3m$) عند النقطة المتوسطة في متجه $\text{O} \dots \text{O}$ بين ذرات الاكسجين المجاورة للطبقات، والمجموعة المجاورة للمواقع موزعة في مجموعات من ستة حول ثلاثة افرع لمحور $\text{O} \dots \text{O} - \text{O}$ (تماثل الموقع 2) (الشكل 12) او 18(h) موقع (تماثل الموقع m).



الشكل 12. المواقع الممكنة لأصناف الطبقة البينية في $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [106].

اقتراحات تعتمد على الاعتبارات الهندسية ان ايونات الكلوريد، $\text{HO} \cdot \cdot \cdot \text{Cl} \cdot \cdot \cdot \text{OH}$ وروابط الهيدروجين سوف تزداد الى اقصى حد اذا الايونات تشغل المواقع (b)3، في حين ان $\text{OH} \cdot \cdot \cdot \text{O} \cdot \cdot \cdot \text{HO}$ روابط الهيدروجين تكون الامثل اذا جزيئات الماء تشغل المواقع (g)18 او (h)18. المواد المتحدة مع الماء (hydrated) عند درجة حرارة الغرفة ($n=4$)، فان النتائج تشير ان جزيئات الماء تشغل المواقع (g)18 او (h)18 وايونات الكلوريد تظهر تذبذبات قوية حول موقع الاتزان (b)3 المرتبطة مع روابط الهيدروجين المتفاعل مع جزيئات الماء. عمليا، وحسابيا ونماذج حيود اشعة اكس XRD عن البودر موضح في الشكل 13 [106]. عند درجات حرارة عالية يزول الماء تدريجيا، وايونات الكلور يزداد تمركزها في المواقع (b)3. هذا ينعكس في زيادة شدة الانعكاس (110) بالنسبة إلى الانعكاس (113) الملاحظ في كلا من نماذج حيود اشعة اكس XRD العملية والمحاكاة.

تحسين Rietveld للمواد المناظرة $[\text{M}_4\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}$) تقترح ان ايونات الكلوريد تشغل المواقع (g)18 مع جزيئات الماء في حالة فوضى فوق الموقع (g)18 ($\text{M}=\text{Zn}$) او الموقع (i)36 ($\text{M}=\text{Cu}$) [25]. لقد اقترح ان المسافات بين طبقة الكلور والاكسجين ($\text{O} \cdot \cdot \cdot \text{Cl} =$) 0.2827 nm ($\text{M}=\text{Zn}$) و 0.2916 nm ($\text{M}=\text{Cu}$) متوافقة مع وجود روابط الهيدروجين $\text{OH} \cdot \cdot \cdot \text{Cl}$ لأنها مشابهة للمسافات $\text{O} \cdot \cdot \cdot \text{O}$ بين مجموعات الهيدروكسيل وجزيئات الماء (0.2827 nm) $\text{O} \cdot \cdot \cdot \text{O}$ ($\text{M}=\text{Zn}$) و 0.3151 nm ($\text{M}=\text{Cu}$)، التي تعرض فيها روابط الهيدروجين



الشكل 13. عمليا، وحسابيا ونماذج حيود اشعة اكس XRD عن البودر لـ $[\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ عند درجة حرارة الغرفة [106].



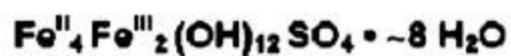
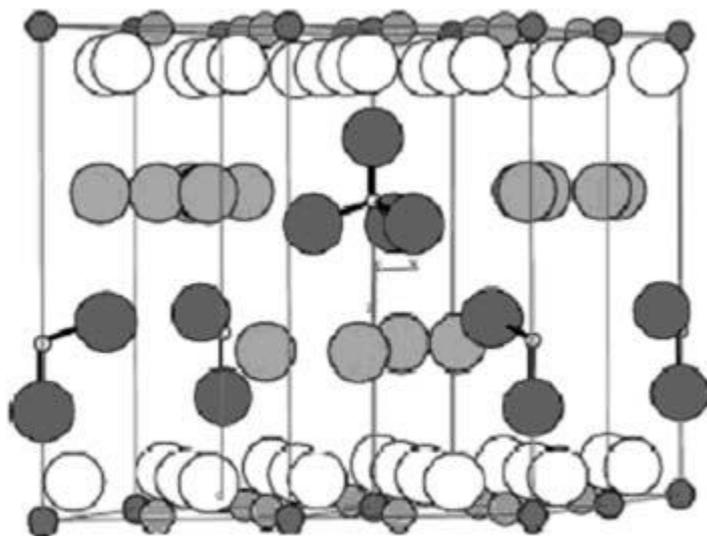
بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء IR. تحسين البنية التركيبية المرتبطة بالصدأ الاخضر الذي له مواد متفاعلة تقريبية $[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}]Cl_2 \cdot 4H_2O$ عند درجة حرارة الغرفة تقترح ان الكلوريد والماء كلهما يشغل المواقع خارج الثلاثة محاور O . . O، مع الماء اقرب قليلا للمحور من الكلوريد (0.032 nm مقابل 0.080 nm) [155]. هذه نسبت الى نصف قطر اكبر لـ Cl^- . دراسة حول البلورة المفردة لمعدن 'iowaite



(فراغ المجموعة $R3m$) يقترح ان الطبقات البينية في حالة فوضى وتحتوي اصناف من Cl^-/OH^- H_2O على مواقع خارج الثلاثة محاور O . . O [156].

تحسين Rietveld لصدأ اخضر آخر بعناصر متفاعلة $[Fe^{II}_4Fe^{III}_2(OH)_{12}]SO_4 \cdot ca. 8H_2O$ كشفت تسلسل تكديس مختلف وتركيب طبقة بينية [157]. المادة لها طبقة واحدة من نوع متعدد $1H$ وطبقة بينية تتكون من من طبقة مزدوجة من انيونات الكبريت وجزئيات الماء (الشكل 14)، كما هو مناقش بشكل مفصل في الجزء 5.3 و 3.4. طبقة مجموعة الهيدروكسيل وذرات الاكسجين في الطبقة البينية لها شكل سداسي مثالي بتكديس متقارب وتسلسل تكديس يمكن ان يوصف بـ $AbC(\sim A)(\sim C)AbC$ ، (حيث $(\sim A)$ تمثل اصناف الطبقة البنية المتمركزة في، او بالقرب من الموقع A). على الارضية الهندسية، يمكن ان نرى الكبريت غير قادر على تشكيل نوع متعدد $3R1$ مع طبقة الانيونات المفردة كما هو مذكور اعلاه لكلا من الانيونات الصفائحية (مثل الكربونات) او الكروية (مثل الكلوريد)، حيث ان تسلسل التتابع يمكن ان يوصف بـ $AbC(\sim C)CaB(\sim B)BcA(\sim A)AbC$.

افادت ابحاث علمية لتحسينات Rietveld للتركيب $Mg_nAl - CO_3$ LDHs [39] ($n = 2.0, 5.0$). ان ذرات الاكسجين لكلا من ايونات الكربونات وجزئيات الماء وجدت بانها تشغل مجموعة مواقع مفردة $18(h)$ موزعة حول المحاور الثلاثة لـ O . . O مع نوع متعدد $3R_1$ مكس (فراغ المجموعة $R3m$).



الشكل 14. مشهد لبنية الطبقات البنية المرتبة لصدأ الاخضر مع عناصر متفاعلة (stoichiometry)



تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

2010-10-28

www.trgma.com

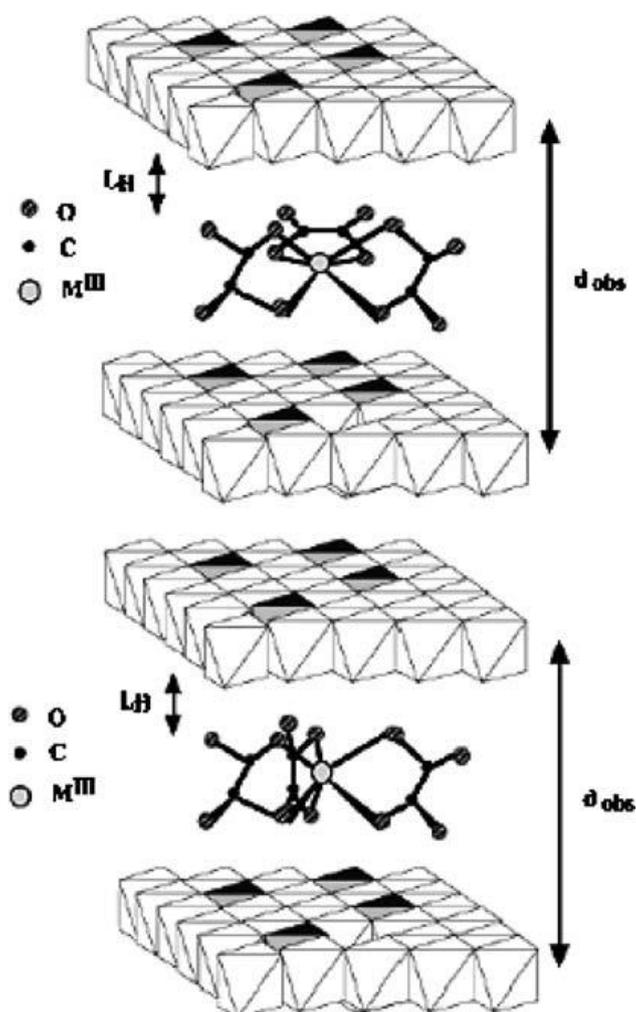
3.2.3 Spectroscopic Measurements

التناسق البيئية حول المعدن في الايونات المعقدة المقحمة في LDHs درست باستخدام XAS. دراسات التركيب الدقيق بواسطة امتصاص اشعة اكس الممتدة (EXAFS) Extended X-ray absorption fine structure للمعادن النبيلة والمعقدات الكلورية مثل $[IrCl_6]^{2-}$ [137] و $[PtCl_6]^{2-}$ [138] تشير الى ان الاقحام في LDHs يكون مصحوبا بتحلل مائي (hydrolysis) جزئي لروابط M – Cl. قياسات EXAFS باستخدام عنصر الموليبدنم الحافة K تقترح ان التفاعل Zn/Al LDH يحتوي على ايونات 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate مقحمة مع $MoO_2Cl_2(THF)_2$ ينتج مادة تحتوي على اصناف متحللة مائيا تستند على وحدات $[O_2Mo - O - MoO_2]$ بدلا من المشاركة في معقد bipyridyl، لانه لا يوجد دليل على تناسق قشور Mo – Cl او Mo – N [50] في حالة مركبات oxalate $[M^{II}(C_2O_4)_2]^{2-}$ ($M^{II} = Cu, Co$) و $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M^{III} = Ga, Mn$) المقحمة في Mg_2Al LDHs و Zn_2Al LDHs، تفيد دراسات EXAFS حدوث تغيرات طفيفة فقط في التناسق البيئي بالمقارنة مع يحدث في مركبات الاملاح، مع اضطراب بسبب طبقات Mg_2Al حيث يكون تأثيرها اكبر قليلا [135]. مقارنة لتناسق القشرة الثالثة لـ $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$ ($M = Ga, Mn$) تفيد ان الايونات كانت مختلفة الاتجاهات في الطبقات البيئية، مع الاول مسافتين قصيرتين واربعه مسافات طويلة . Ga . O والآخر يمتلك ثلاثة مسافات قصيرة وثلاثة مسافات طويلة O . . Mn، وهذا يطابق الترتيبات الموضحة في الشكل 15.

دراسات EXAFS لـ $[M_2O_7]^{2-}$ ($M = Mo, W$) مقحمة في Ni^{II}/Co^{III} LDHs تشير إلى ان هندسة الايونات المقحمة كانت مشابهة تماما لاملاحها [101] مع رابطة واحدة M – O طويلة (تشمل جسر وحدة M – O – M) وثلاثة روابط M – O قصيرة تعمل قشرة ذات تناسق رباعي الاسطح حول المعدن. قشرة ثانية تحتوي ذرتين اكسجين بسبب جزيئات الماء ي اتجاه وجه المثلث لـ MO_4 الرباعي الاسطح. نفس الاستنتاج استخلص في حالة $[CrO_4]^{2-}$ and $[Cr_2O_7]^{2-}$ المقحم في Ni/Al LDHs [144]. لان درجة البلمرة (oligomerization) في polyoxometallates حساسة جدا لـ pH، التغيرات في تركيب الايونات يمكن ان يلاحظ في العناصر المقحمة في LDHs. مقارنة البيانات الناتجة عن EXAFS للعناصر المقحمة مع المركبات المرجعية غالبا ما تزودنا بمعلومات مفيدة حول تركيب العناصر المضافة [158]. على سبيل المثال، طيف امتصاص اشعة اكس بالقرب من الحافة (X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) وبيانات EXAFS عند الحافة V K للمادة تنتج بواسطة التبادل الايوني لـ Zn/Al – Cl LDH مع الامونيوم ميثافاندايت (ammonium)

(metavanadate) وهي مماثلة لأملح decavanadate، مما يقترح ان انيونات $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ الموجودة في الطبقات البينية للمادة [159]. عندما تحدث التفاعلات المقحمة عند قيمة pH عالية، فان بيانات EXAFS تقترح ان الطبقات البينية التي تحتوي على انيونات بوليمرية معتمدة على VO_4 الرباعية الاسطح.

EXAFS لا يمكن ان تستخدم للتمييز بين $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ لان الفرق بين مسافات Fe - C و Fe - N تقع ضمن الخطأ العملي. محاكاة امتصاص XANES للـ Fe الحافة K تشير إلى ان



الشكل 15 ترتيبات مختلفة لـ $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ في LDH الشكل الداخلي: M = Mn (في الاعلى) و M = Ga (في الاسفل) [135].

الاقحام سواء لـ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ أو $[Fe(CN)_6]^{3-}$ في LDHs تؤدي إلى تفاعل اكسدة جزئي وخليط لكلا الصنفين الموجودين في الطبقات البينية [160].



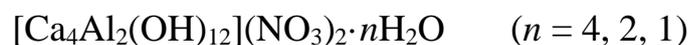
استخدم طيف الاهتزاز بشكل كبير في دراسة LDHs [161, 162] ولكنه مربك الى حد ما من حيث تعدد البيانات الطيفية والتفسيرات التي نشرت في البحوث العلمية. في هذا الجزء، سوف نركز على المعلومات المتعلقة ببنية الانيونات في الطبقات البينية. ايون الكربونات الغير مضطرب يمتلك تماثل نقطي $D3h$. تحليل نظرية المجموعة يتنبأ بأربعة انماط عادية: المتماثل ν_1 يمدد تماثل A'_1 عند 1063 cm^{-1} ، والـ ν_2 الخارج من المستوى يثني التماثل A''_2 عند 880 cm^{-1} ، المتماثل ν_3 يمدد تماثل E' عند 680 cm^{-1} [22]. النمط ν_2 يتم تنشيطه فقط في المنطقة تحت الحمراء، والنمط ν_1 ينشط برامان فقط، في حين الانماط E' هي نشطة في كلا من المنطقة تحت الحمراء ورامان. بالرغم من أن العديد من البحوث العلمية تفيد فقط بحزمة عريضة في منطقة التمدد C-O لطيف الأشعة تحت الحمراء، وتحليل مركبات الحزمة يقترح ان الحزمة ν_3 تنفصل إلى حزمتين ويبلغ مقدار الانفصال حوالي $30-60 \text{ cm}^{-1}$ [163]. هذه يمكن ان تفسر بدلالة انخفاض التماثل لـ C_{2v} أو C_s . في مثل هذه الحالات التمدد ν_1 يجب ان يصبح مسموح وتظهر حزمة ضعيفة يمكن ان ترى [161] عند 1060 cm^{-1} تقريبا. لقد اقترح [161] ان انخفاض التماثل مرتبط مع الرابطة الهيدروجينية لانيون الكربونات لطبقة مجموعات الهيدروكسيل و/أو جزئيات الماء في الطبقات البينية. عدد من الدراسات بواسطة Frost، و Klopogge وآخرون [163-166] على LDHs التي تحتوي العديد من الكاتيونات تفيد ان موقع القمتين الناتج عن حزمة ν_3 يعتمد على طبيعة الكاتيون ثنائي التكافؤ، وهذا يقترح ان التغيير في طاقة الاستقطاب لكاتيون يؤثر الرابطة الهيدروجينية بين روابط مجموعات الهيدروكسيل مع الكاتيون وانيون الكربونات. اقتراح مشابهة قدم لسلسلة LDHs مع كاتيونات مختلفة ثلاثية التكافؤ [73].

بعض الباحثين اقترحوا ان حزمة ν_3 لايون النيترات في LDH يظهر نفس الانفصال، بالرغم من آخرون افادوا بحزمة واحدة بدون أي فقط في التماثل، مع حزم اضافة تعود إلى شوائب الكربونات [22,161]. ترتيب ايونات النيترات في الطبقات البينية لـ LDH عرضة للكثير من التناقضات والاختلافات في البحوث العلمية. الباحثين Xu و Zeng [55,79] افادا بان هناك زيادة مفاجأة في فراغ القاعدة في LDHs من النوع $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](NO_3)_x \cdot nH_2O$ عندما x تزيد عن 0.26، الا ان Marcelin et al. [167] افاد بان هناك اختلاف اقل بكثير اذا الاضطراب اجري تحت ظروف هيدروحرارية (وهذا من الممكن ان يشير إلى النسبة الحقيقية لـ Mg/Al في الطبقات يميل إلى 3 تحت ظروف هيدروحرارية كما نوقش في الجزء 1.2.2). لقد اقترح [55,79] انه عندما $x < 0.26$ ، فان انيونات النيترات تقع في مركز الطبقات البينية بحيث تكون مستوياتها موازية للطبقات المناظرة للموقع المخصص لانيونات الكربونات، مع ذرات الاكسجين التابعة لها متمركزة اما بين مجموعات الهيدروكسيل على الطبقات المجاورة عندما يكون هناك طبقات منشورية او مرتبطة هيدوجينيا مباشرة لطبقة واحدة اذا كان هناك



طبقات بينية ثمانية الاسطح [168]. عندما $x > 0.26$ ، لقد افترض ان ايونات النيترات البديلة مزاحة لأعلى او لأسفل المحور c مع بقاء مستوياتها موازية للطبقات بحيث انها مرتبطة بقوة بالهيدروجين في طبقة واحدة ولا تتفاعل بشكل ملحوظ مع الاخرين (وهذا يعرف باسم نموذج الطبقة المقحمة - "stick-lying") [55,79]. اقترح ايضا ان هذا التركيب لم يلاحظ في LDH المحتوي على الكربونات لانهل اي قيمة x عدد انيونات الكربونات ثنائية التكافؤ المندمجة تكون نصف ايونات النيترات احادية التكافؤ، وهناك يوجد فراغ للمذكور اولا لان يسكن في مركز الطبقات البينية حتى عند طبقة ذات كثافة شحنة عالية. لقد افترض انه نموذج الطبقة المقحمة اكثر قبولا من النموذج البديل المحتوي على انحدار في انيونات النيترات في الطبقات البنية على العديد من الارضيات: ايون النيترات لا يظهر دليل تشويه من تماثل D_{3h} في طيف الاشعة تحت الحمراء في حين تمدد حزمة ν_{OH} تظهر مركبتين مفصولتين بـ $100 \approx \text{cm}^{-1}$ ، والتي تفيد بان هناك بعض مجموعات طبقة الهيدروكسيل متربطة هيدروجينيا في النيترات في حين الاخرين غير ذلك، قياسات ^{15}N NMR [169] بين 100°C و 80°C على LDHs مع $\text{Mg}/\text{Al} \approx 3$ اما متفقة مع النيترات الثابت بقوة او تتعرض لدوران سريع حول المحور ثلاثي الافرع، ولكن يجب ان نلاحظ انه لا يوجد بيانات تفيد لـ LDHs بفراغ طبقة بينية كبير مرتبط مع $\text{Mg}/\text{Al} \approx 2$. دعم Gonçaves et al. [50] نموذج الطبقة المقحمة من خلال انه لاحظ عدم استبدال النيترات باننيونات 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate، والتي تكدست اغلبها بشكل عمودي مع البعد الاطول لها موازي للطبقات، المركبتين لم تعد ملاحظتين في الحزمة الممتدة ν_{OH} (بالرغم من ان الحزمة عريضة جدا)، وهذا يقترح ان هناك لا يوجد نوعين من طبقات مجموعات الهيدروكسيل.

عند تسخين LDHs من النوع $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ لدرجة حرارة 400°C فانه اقترح [170] على اساس طيف الاشعة تحت الحمراء وXRD، ان معظم ايونات النيترات تبقى في فراغات الطبقات البينية، بعض منها يكون بتماثل D_{3h} والباقي يكون مرتب عموديا، متصل مباشرة مع قشرة هيدروكسيلية واحدة (تناظر تماثل C_{2v}). دراسات رامن على بلورة مفردة للمركب



تفيد [171] انه مثل الماء الذي يزال بقوة، فان تماثل نمط التمدد ν_1 مع تماثل A'_1 يزاح من 1059 cm^{-1} ($n = 4$) إلى 1070 cm^{-1} ($n = 2$) إلى 1055 cm^{-1} ($n = 1$) بينما ν_4 في المستوى ينحني مع تماثل E' ، والذي ينفصل بوضوح اكثر إلى مركبتين لـ $n = 2$ ويعطي قمة وحيدة عندما $n = 1$. هذه النتائج فسرت في حدود ايون mondentate nitrate المرتبط بقشرة واحدة، و bidentate nitrate الواصل بين قشرتين وايون النيترات الموازي للطبقات، على التوالي. تم التحقق من هذه الاقتراحات [171] بواسطة XRD



على البلورة المفردة لـ $n = 2$ و $n = 4$. في هذه المواد، كما وصفي في الجزء 1.4، ايونات الكالسيوم لها سبعة اشكال متنافسة مع ستة مجموعات هيدروكسيل تحتوي على المزيد من ذرات الاكسجين اما من الماء او ايونات النيترات العمودية على الطبقات (باحتمالية 50% لكل منها) عند $n = 4$ او ايونات النيترات عند $n = 2$ [171,172]. ايونات النيترات في المركب المذكور اولا غير مرتب بشكل كبير، ويظهر دوران حر حول محور عمودي على الطبقات. ازالة الماء (dehydration) بشكل جزئي والتغير في تناسق الانماط لأيون النيترات مصحوبا بانكماش في فراغ القاعدة من 0.862 إلى 0.805 nm. مصحوبا بدراسة ميكروسكوب رامان في مرحلة التسخين وانبعث الاشعة تحت الحمراء لـ Mg/Al LDH المحتوية على خليط من الكربونات والنيترات في الطبقات البينية يقترح [173] ان ايونات النيترات موجودة في مراكز الطبقات البينية عند درجة حرارة الغرفة ولكن تصبح ملتحمة مع الطبقات في شكل unidentate عند درجة حرارة 150-170°C. يلاحظ الالتحام بشكل عادي اذا سخن LDHs، كما هو موضح في المناقشة في الجزء 1.4.

العديد من مركبات cyano المعادن الانتقالية الانيونية اقحمت في LDHs وتم التحقق من بنيتها التركيبية بواسطة تحليل طيف الاهتزاز (vibrational spectroscopy) [161]. هناك بصفة عامة اتفاق ان المركبات الثمانية الاسطح مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ المقحمة في LDHs ترتب نفسها مع محاورها الثلاثية الشعب عمودية على القشرة، ولكن الطيف الناتج عادة معقد مع وجود عدد من القمم غير تلك التي ترتبط مع الانيونات التي هي في الاساس مقحمة. هذه نسبت الى نتائج عملية الاكسدة، والتحلل المائي او وجود الاملاح [134, 174-176]. بإهمال هذه التعقيدات، لحالة اقحام $[Fe(CN)_6]^{4-}$ على سبيل المثال، فان حزمة الوحيدة النشطة في الاشعة تحت الحمراء المتوقعة (T_{1u} في تماثل O_h) تنقسم إلى حزمتين، والتي يمكن ان تنسب إلى نقصان في التماثل إلى D_{3d} (في هذه الحالة يمكن تحديد الحزم بـ A_{2u} و E_u) [174, 175, 177].

حزمة E_u مستقطبة في (x, y) في حين حزمة A_{2u} مستقطبة في z . قارن [134, Braterman et al. 174, 177] طيف الاشعة تحت الحمراء للمواد العادية (الغير موجهة) مع تلك العينات الموجهة والمحضرة من خلال السماح للتعليق المائي بان يتبخر على اقراص فلوريد الباريوم. في حالة العينة الموجهة، والجزئيات ثلاثية الشعب في المحور z ، والتبلور في المحور c واتجاه انتشار الضوء في كلها متوافقة [177]. في هذه الحالة، استخدم الضوء المستقطب كمجس للمواد في اتجاه (x, y) حيث ان النمط A_{2u} ممنوع. ولهذا بينما الطيف العادي يظهر حزمتين، في طيف العينة الموجهة وجد ان التردد المنخفض للمركبة E_{2u} مخمد [174, 177]. هذه الطريقة يمكن ان تستخدم للتحقق من اتجاه الانيونات



المضافة الأخرى، إلا أن اهتمام كبير يجب أن يؤخذ لتجنب الشوائب الناتجة عن التغطية غير المتساوية [177].

دراسات الحالة الصلبة بواسطة ^{13}C MAS NMR لبعض الإضافات العضوية نشرت في بحوث علمية [178, 179]. هذه الطريقة أيضا تسمح بوجود مشترك لانيونات الكربونات و/أو البيكربونات المقحمة بان يكشف عنها [179]. وجد أن الحمض الممتص للأشعة فوق البنفسجية -5-benzoyl-4-hydroxy-2-methoxybenzenesulfonic (MBSA)، يحتوي على كلا من مجموعة حمض السلفونيك القوي ومجموعة الفنوليك الحمضية الضعيفة، يمكن أن تقحم اما كانيون احادي التكافؤ او ثنائي التكافؤ بالاعتماد على قيمة pH [180]. مجموعة السلفونيك افترضت على انها مرتبطة مع مجموعات هيدروكسيل ثلاثية بروابط هيدروجينية، لان خصائص الطيف تحت الأحمر في المنطقة من $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ وهذه قريبة جدا من تلك التي لوحظت لملاح guanidinium لـ MBSA^{-1} ، والتي اظهرت بواسطة حيود XRD عن بلورة مفردة انها تمتلك مجموعة سلفونيت في موقع التماثل C_{3v} ، وهيدروجين مرتبط مع بروتونات guanidinium [181].

اجريت دراسات [182] باستخدام NMR الحالة الصلبة لـ ^2H لحركة التيريفثالات واتجاهها في LDHs من النوع



عندما $x = 0.37$ و $y = 0.9$ ، كانت المسافة في الطبقة البينية 1.42nm ، وهذا يتطابق مع الترتيب العمودي لانيونات terephthalate [183]، ودرجة الحرارة المتغيرة لطيف ^2H في المدى 245 إلى 355 K تم نمذجتها باستخدام نموذج يشمل الدوران الحر على محور $\text{C} - \text{COO}$ ، وليس قفزات 180° متقطعة. لقد اقترح ان حركية انيونات الـ terephthalate كبحت مع زيادة محتوى الكربونات في الطبقات البينية. عندما $x = 0.29$ و $y = 0.51$ ، فان فراغ الطبقة البينية كان 0.76 nm ، وهذا يتطابق مع الاتجاه الاقوي لانيونات الـ terephthalate في الطبقة البينية [183]. جزء من انيونات terephthalate وجد بانه يتعرض لنفس الدوران، لكن بما ان هذا يبدو غير ممكن في البيئة المقيدة للطبقات البينية المنكمشة، فانه اقترح ان هذا يمكن ان يكون نتيجة لدوران السطح الممتص لانيونات terephthalate.

دراسة NMR لـ ^{35}Cl لتركيب وديناميكية سلوك ClO_4^- المقحمة في Mg/Al و Li/Al LDHs بينت ان الانيونات ممسوكة بقوة عند رطوبة ودرجة حرارة منخفضة نسبيا، ولكن تتعرض لإعادة توجيه



ايزوتروبية سريعة عند رطوبة ودرجة حرارة مرتفعة نسبيا [184]. بالمقابل قياسات NMR لـ ^{77}Se من قبل نفس الباحثين على LDHs المحتوية SeO_4^{2-} في الطبقة البينية تشير الى ان الانيون لا يتعرض الى اعادة توجيه ايزوتروبية عند أي رطوبة. هذا يعزى الى شحنة الانيون الاكبر لايون الـ selenite بالمقارنة مع perchlorate [185].

دراسة NMR لـ ^{35}Cl لأيونات الكلوريد المقحمة في $\text{Mg}_3\text{Al} - \text{Cl}$ LDH وعلاقتها مع الـ hydrocalumite شبيهة $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ LDH نشرت في المرجع [186]. في حالة $\text{Mg}_3\text{Al} - \text{Cl}$ LDH، فان بيانات NMR لـ ^{35}Cl اظهرت ضعف في الاشارة الناتجة مما يشير الى مدى Cl^- في الطبقات البينية المضطربة. هناك تغير من المحور الثلاثي الى المحور الاحادي و قريب من تماثل المحور الأحادي على نطاق واسع من درجات الحرارة اقل من -40°C ، مما يقترح تحول في الحالة، والذي يمكن ان يلاحظ ايضا من خلال تقنية الماسح التبايني الحراري differential scanning calorimetry (DSC). في المقابل، في نظام Ca/Al حيث تكون جزئيات الماء منسقة لأيونات الكالسيوم في موقع التنسيق السابع كما تم مناقشته في الجزء 1.4، طبقة الماء البينية وايونات الكلوريد مرتبة جيدا. وهذا ممكن ان يرتبط مع التوزيع المرتب المعروف لكاتيونات Ca^{2+} و Al^{3+} في الطبقات (الجزء 3.3). بيانات NMR و DSC تقترح ان هناك تحول في الحالة محدد ومعرف عند درجة حرارة قريبة من 6°C ، والذي يتغير تماثل موقع Cl^- من الثلاثي المحور في حالة درجة حرارة المنخفضة إلى احادي المحور او قريبا من ذلك في حالة درجة الحرارة المرتفعة. والايخبر ينتج بسبب ديناميكية متوسط التفاعلات الروابط الهيدروجينية المرتبطة مع جزئيات الماء ذات الحركة العالية وايونات الكلوريد [186]. دراسات NMR لـ ^1H على $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ بينت ايضا وجود جزئيات الماء الغير مرتبة والديناميكية [187]. دراسات NMR لـ ^1H سابقة [167] ادعت ان محور C^2 لجزئيات الماء في Mg/Al LDH المحتوية على ايونات نترات في الطبقة البينية كانت عمودية على المحور البلوري c ، ولكن فيما بعد تبين ان هذا غير صحيحا [188]. هذه الدراسة الاخيرة تشير الى ان كلا من محور C_3 لأيونات الكربون والمحور C_2 لجزئيات الماء موازية للمحور c وعليه فان الماء يتحرك حركة دورانية حرة حول المحور C_2 .

استخدم مطياف موسباوير (Mössbauer) للتحقق من حالة اكسدة الحديد في المركبات مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ المقحمة في LDHs [176]. من خلال مطياف موسباوير، وجد ايضا ان ferrocene sulfonates المقحمة في LDHs يتحلل في محاولة التبادل الايوني مع محاليل كربونات الصوديوم وايونات Fe^{3+} المتحررة تصبح مدمجة في الطبقات [189].



تقنية XANES عند حافة الكربون تعتبر طريقة لتحديد اتجاه الجزئيات العضوية بالنسبة للأسطح المستوية وقد استخدمت للتحقق من امتزاز المواد العضوية على سطح البلورة المفردة. افترض Moggridge وآخرون [104,190] ان تقنية XANES يمكن ان تكون طريقة فعالة في تحديد اتجاه العناصر العضوية المضافة في الطبقات البيئية لـ LDHs، باستخدام البنزوات (benzoate) كمثال. عند درجة حرارة الغرفة، مستوى ايون البنزوات في Mg₂Al LDH وجد انه يميل بدرجة 35±10° بالنسبة للطبقات، بينما بعد التسخين عند درجة حرارة 50-100°C، فان البنزوات تتمدد موازية للطبقات. تبين مؤخرا [44] ان الشكل الاول لم يقدر بالشكل المطلوب لان التحلل المائي الجزئي واعدة التوجيه لانيونات البنزوات تحدث في وجود الفراغ (vacuum) المستخدم خلال تجربة XANES، والنتائج الظاهرة يجب بالتالي ان تكون متوسط الشكل لانيونات البنزوات العمودية والمستوية. هذا يرتبط بشكل جيد مع التناقص [44] الملحوظ في فراغ القاعدة من 1.54 إلى 0.90nm. في حالة Mg₃Al LDHs، حيث المستوى المنخفض للبنزوات المحملة تتطلب نتائج في الانيونات التي لها اتجاه مستوي حتى عند درجة حرارة الغرفة ولم يتوفر دليل على وجود بنية تركيبية ممتدة، بالرغم من ما ذكر [191] في العينات الغير جافة. المساحة المشغولة بأيون البنزوات المسطح، باستبعاد نصف قطر فاندر فال، تقريبا تساوي 0.21 nm²، في حين ان المساحة المتوفرة لكل وحدة شحنة في Mg₂Al و Mg₃Al LDHs هي تقريبا 0.24 و 0.36 nm². وعليه فان الاتجاه المسطح لانيونات البنزوات تتسبب في وجود كبير للفراغات التي تنتج عن ترتيب الذرات (steric) في المذكور اولا (Mg₂Al)، ولكن ليس كذلك في المذكور لاحقا (Mg₃Al LDHs) [44].

الخواص الفوتوفيزيائية والفوتوكيميائية للـ chromophores (ملونات) المقحمة مهمة لما لها من تطبيق فعال لهذه المواد في الاجهزة الفوتوفيزيائية والبصريات الغير خطية، بالإضافة الى أن الاستجابة الفوتوفيزيائية والفوتوكيميائية للملونات تزود بمعلومات حول ترتيب الطبقات البيئية. في حالة المركب العضوي fluorescein، فان طيف الامتصاص والانبعاث للعناصر المقحمة والسطح المكثف عليه صبغة (dye) يختلفان بشكل كبير، بحيث ان الاول يشابه بلورة ملح ثنائي الصوديوم (disodium) والاخير يشبه الصبغة (dye) في المحلول. استنتج من هذا ان الانيونات المقحمة مرتبة بترتيب يشبه ذلك الموجود في البلورة مع تفاعلات π-π بين الملونات (chromophores) [192]. الفلوريسنت الخاص بصبغة الميثيل البرتقالي (methyl orange) المقحمة في LDHs مشابهة للبلورات الميكروية للصبغة ولكن مزاحة قليلا ناحية الطاقة الاعلى في حالة الانواع المائية، بينما التحلل المائي يؤدي إلى ازاحة ناحية الطاقة الادنى. وهذا قد فسر بدلالة تكس الانيونات في المتحللة مائيا في انها قريبة من الصبغة نفسها [193]. طيف الامتصاص لـ 9-anthracenecarboxylate المقحمة في LDHs يبين حزمة غير



متوقعة حول 490 nm وهذه عزيت إلى تجمع الانيونات المضافة. تولد اثاره حول 500 nm انبعث يعود إلى نفس نوع التجمع [133]. كما افادت دراسة [194] طيفية فوق البنفسجية لتجمعات انيونات سالييلات (salicylate) مقحمة في LDHs. لقد اقترح ان طيف الفلوريسنت ذو التحليل الفراغي والتقليدي باستخدام مطياف الفلوريسنت المتحد البؤرة (confocal fluorescence spectroscopy) يمكن ان يعطي معلومات قيمة عن توزيع فلوريسنت الصبغات في الطبقات البينية لـ LDHs [195].

تفاعل حمض 4-nitrohippuric (NHA) ($O_2NC_6H_4CONHCH_2COOH$) مع $[LiAl_2(OH)_6]Cl$ يؤدي إلى اقحام الجزئيات العضوية المتعادلة بدون فقد ايون الكلوريد. المادة الناتجة تعطي خصائص تضاعف التردد، مما يشير إلى مصفوفة مرتبة من الجزئيات المضافة داخل الطبقات البينية [196]. ومن الشيق، بلورات NHA النقية لا تعرض أي خواص بصرية غير خطية كنتيجة للتكسد centrosymmetric في البلورة.

تم دراسة ترتيب حمض 4'-chloro-4-stilbenecarboxylic (CSC) المقحمة في Mg/Al LDHs [197] باستخدام ازدواج اللون الخطي الكهربائي، والذي يبين ان الانيونات المضافة كانت مقحمة كطبقة مزدوجة، بميلان مستوى الجزئيات بمقدار 40° تقريباً.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

2010-10-31



3.2.4

Molecular Modeling

It is generally accepted that the interlayer arrangement in LDHs depends strongly on the area available to each anion. Since the distance between adjacent

metal ions in the layers is equal to the unit cell parameter a_0 , the area occupied by one $M(OH)_2$ unit (shown by the rhomb highlighted in Fig. 16) is a^2

$o \sin 60^\circ$ [193]. For an LDH with layers of the type $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$, the

area per unit charge is therefore $(1/x)a^2$

$o \sin 60^\circ$.

When a monovalent anion balances the positive charge on one side of the sheet, the same charge is not “available” for another anion approaching the sheet on the other side. This means a monolayer of intercalated monovalent anions can be formed if their cross-sectional area is $\leq (1/x)a^2$

$o \sin 60^\circ$, regardless

of whether the anions “see” the positive charges of the layer on only one side or on both sides of the sheet.

The gallery height in LDHs is normally estimated [1] by subtracting the thickness of the brucite-like layers (assumed [198] to be 0.48 nm) from the

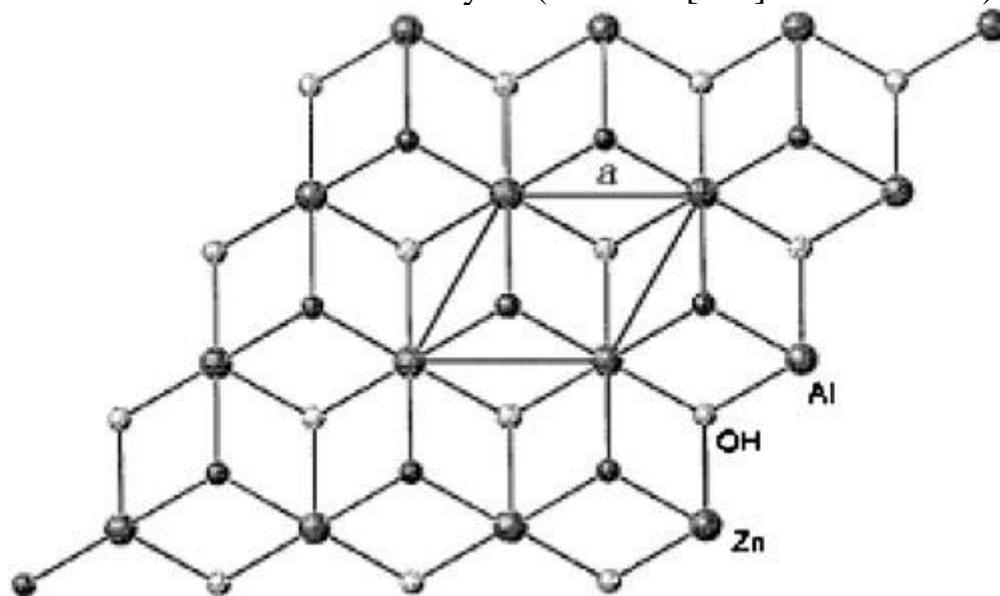


Fig. 16 Top view of brucite-like layer, where the area occupied by one $M(OH)_2$ unit

is shown by the highlighted rhomb. Reprinted with permission from [193].

Copyright

American Chemical Society

38 D.G. Evans · R.C.T. Slade



basal spacing determined by XRD, i.e. $d_{\text{basal}} = 0.48 + l_{\text{anion}}$ (nm), where

l_{anion} includes the van der Waals radii of appropriate external atoms of the anion. Alternatively it has been suggested [130, 189, 199] that the basal spacing in intercalated

carboxylate or sulfonate species can be estimated by the equation

$$d_{\text{basal}} = l_{\text{layer}} + 2l_{\text{O-H-O}} + l_{\text{anion}}$$

anion, where the layer thickness (l_{layer}) is 0.21 nm

(the intralayer O · · · O distance perpendicular to the layers in brucite [13]),

$l_{\text{O-H-O}}$ corresponds to the length of a strongly hydrogen bonded O – H · · · O unit (0.27 nm) and l_{anion}

anion is the length of the anion. Thus $d_{\text{basal}} = 0.75 + l_{\text{anion}}$

(nm).

A theoretical model for estimating the textural properties of LDHs by combining geometrical models of the layers and the intercalated anions has recently been proposed [200]. The model allows the estimation of interpillar distances, interlamellar and external areas, the interlamellar free volume, fraction of external anions and the apparent and true density of the LDH. For well-crystallized LDH samples, good agreement between calculated

and experimental results was found, whereas for poorly crystalline samples, a correlation between the degree of crystallite agglomeration and experimental values was proposed. For example, the very high surface area of an $\text{Mg}_{3.3}\text{Al} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]_3^-$ LDH was satisfactorily rationalized [200] and the model has also been used to aid in the discussion of the orientation of $[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]_6^-$ anions in Mg/Al LDHs [201].

Calculations based on simple molecular models and the charge density of the layers suggest that sulfopropylated- β -cyclodextrin and carboxyethylated- β -cyclodextrin are arranged in the interlayer galleries with their conical axis parallel to the layers with a packing structure which is similar to that in crystalline

cyclodextrin complexes, where the molecules are arranged in a brickwork pattern [202].

The molecular dimensions of the (4-phenylazophenyl)acetate anion have been calculated [153] based on the molecular structure determined by the MM2 semiempirical molecular dynamics method together with appropriate van der Waals radii (Fig. 17). The area per unit negative charge on the layers can be calculated from the crystallographic structure. At low anion loadings, it was found that the guest anions lie parallel to the layers for LDHs with Mg/Al ratios of either 2 or 3. At higher loadings, a vertical orientation is observed. In the case of Mg/Al = 3, the cross-sectional area of the guest is smaller than the area per unit charge on the layers so that the



molecules are arranged in an antiparallel fashion with little interaction between them. For $Mg/Al = 2$, the cross-sectional area of the guest is larger than the area per unit charge, so the molecules are slightly staggered in order to reduce the lateral interactions, leading to an increase in interlayer distance (Fig. 18).

The most probable arrangement of fluorescein anions in LDHs has been investigated [192] using Hyperchem, a molecular visualization and simulation program and the predicted arrangement was consistent with both the

Structural Aspects of Layered Double Hydroxides 39

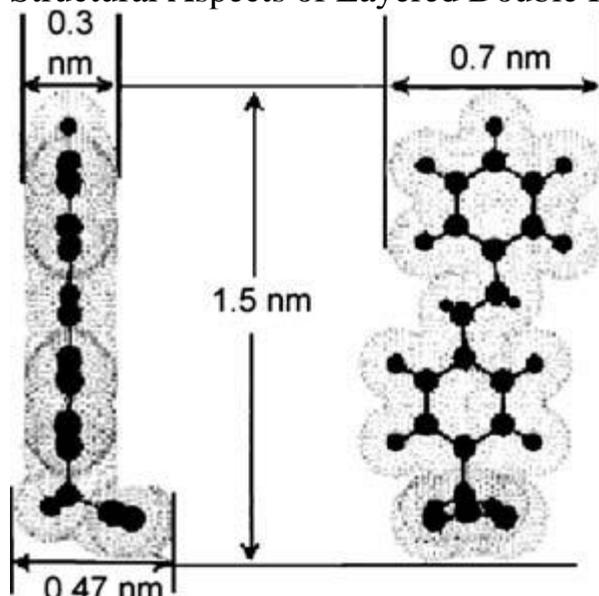


Fig. 17 Calculated molecular dimensions of the (4-phenylazophenyl)acetate anion.

Reprinted with permission from [153]. Copyright American Chemical Society

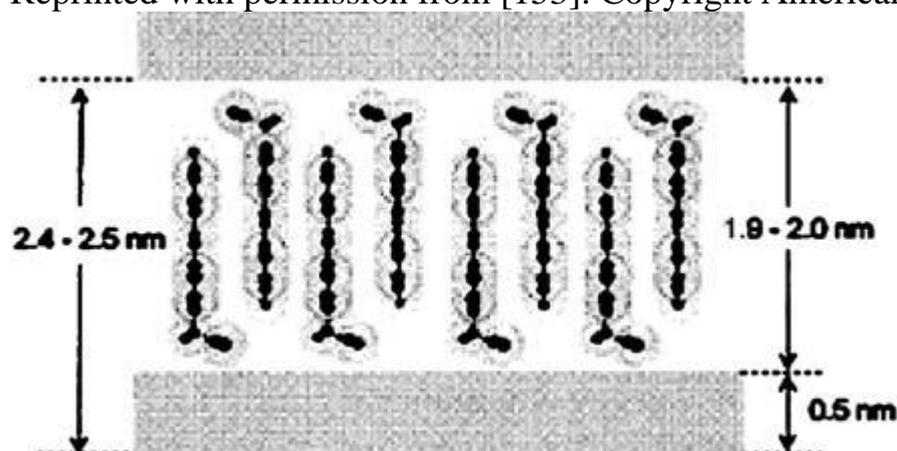


Fig. 18 Staggered arrangement of the (4-phenylazophenyl)acetate anion in LDH galleries.

Reprinted with permission from [153]. Copyright American Chemical Society observed basal spacing and the fluorescence behavior of the intercalate discussed in Sect. 3.2.3.

The approximate van der Waals dimensions of the methyl orange molecule



have been calculated using the Hyperchem program and are shown in Fig. 19 [193]. It was calculated that the cross-sectional area is $\approx 0.22 \text{ nm}^2$ at the $-\text{SO}_3$

$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ group (although other workers [203] have estimated the area to be as large as 0.27 nm^2) and $\approx 0.29 \text{ nm}^2$ at the $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ group. When intercalated

in a Zn_2Al host, for which the unit layer charge area is $\approx 0.25 \text{ nm}^2$, the fact that the cross-sectional area of the $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ moiety is larger than the area available suggests that the molecules will pack in an antiparallel fashion, as shown by the computer model in Fig. 20a. It was suggested that in the hydrated state, water molecules may occupy the space between $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ groups and the layers, whereas when the structure is dehydrated the methyl orange anions can further interpenetrate as shown in Fig. 20b. Interestingly,

the difference in basal spacing between hydrated and dehydrated forms, 0.27 nm , is very close to the diameter of a water molecule [193].

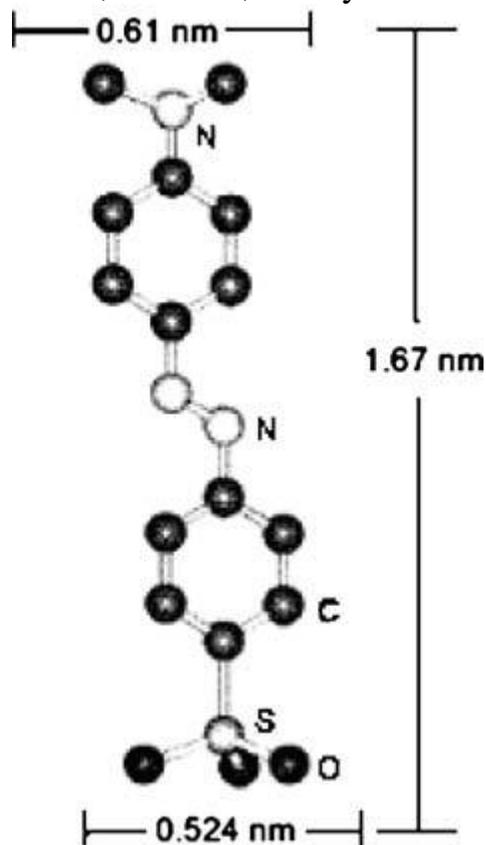


Fig. 19 Approximate van der Waals dimensions of the methyl orange molecule calculated

using the Hyperchem program. Reprinted with permission from [193].

Copyright

American Chemical Society

The intercalation of dodecyl sulfate, for which the calculated cross-sectional area is $\approx 0.28 \text{ nm}^2$, in $\text{Zn}_n\text{Cr}^{\text{III}}\text{LDHs}$ with $n = 2, 3$ and 6 has been



reported [204]. The observed basal spacing was similar in each case and characteristic of a monolayer of surfactant. The estimated area per unit charge in the LDHs is 23, 30 and 54 nm², respectively. It was suggested in the case of Zn₃Cr, the similarity between the cross-sectional area of the surfactant and the available area per unit charge leads to the formation of a closely packed monolayer of surfactant anions. In the case of Zn₆Cr, intercalation

of just sufficient anions to balance the layer charge would lead to them being too widely spaced to allow significant hydrophobic interactions between the alkyl chains. Therefore additional surfactant anions along with sodium cations are incorporated to give a closely packed monolayer of surfactant species. The presence of significant amounts of sodium was confirmed by elemental analysis. In contrast, for Zn₂Cr, there is insufficient space in a monolayer to accommodate the necessary amount of surfactant anions to balance the high layer charge and as a result, cointercalation of nitrate ions, confirmed by elemental analysis, is observed.

In the case of Mg_{*n*}

Al LDHs ($n = 2-5$) intercalated with dodecyl sulfate, it was shown that the affinity for chlorinated organic solvents reached a maximum for $n = 3$, which was interpreted in terms of the arrangement of surfactant being optimized for inclusion of hydrophobic guest molecules [205].

Structural Aspects of Layered Double Hydroxides 41

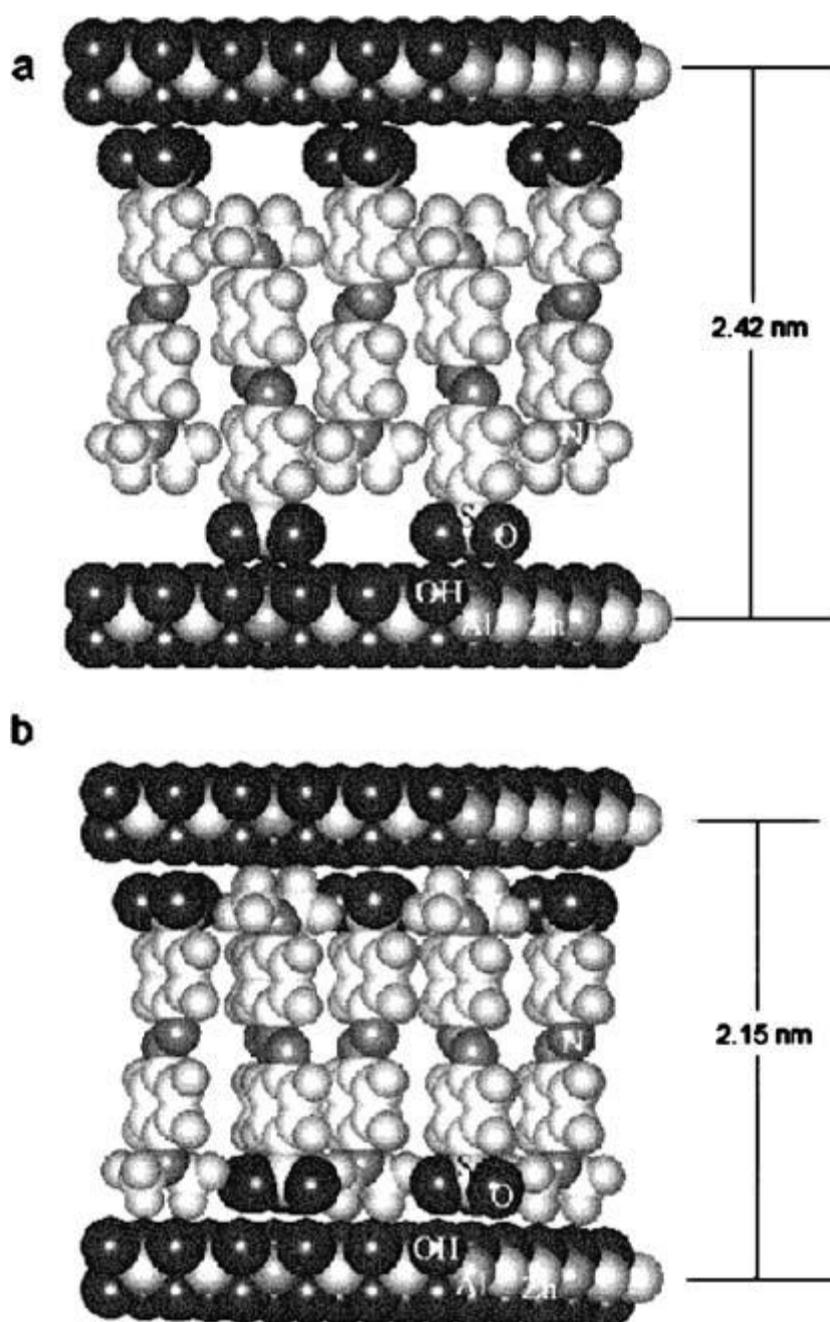


Fig. 20 Models showing arrangement of methyl orange anions in **a** hydrated and **b** dehydrated LDHs. Reprinted with permission from [193]. Copyright American Chemical Society

The molecular dimensions of the non-steroidal anti-inflammatory drugs salicylate and naproxen have been determined using the CS Chem 3D Pro program. Comparison of the dimensions of the anions (taking into account the van der Waals radii of the external atoms) with the observed basal spacings suggested that both anions form a tilted bilayer of anti-parallel molecules with carboxylate groups pointing towards the layers and the hydrophobic parts of the molecule oriented towards the center of the interlayer



galleries [179].

An analogous anti-parallel packing with interpenetrating chains was proposed for dodecylbenzene sulfonate intercalated in an Mg_2Al LDH [203]. It was suggested that there are strong hydrophobic interactions between the alkyl chains because the calculated accessible area of a methylene group in the galleries (0.22 nm^2) is similar to that in a close-packed monolayer (0.20 nm^2), 42 D.G. Evans · R.C.T. Slade

and that this contributes to the high affinity of the surfactant for the host layers (as shown by the observation that it partly displaces carbonate anions from the interlayer galleries). In the case of reactions of ethanolic solutions of myristic acid, $CH_3(CH_2)_{12}COOH$, with an $Mg_3Al - Cl$ LDH, it was found that the acid was intercalated as neutral molecules in a bilayer and chloride anions were retained as charge-balancing anions in the interlayers [206].

A model for the arrangement of a bis(2-mercapto-2,2-diphenylethanoate) dioxomolybdate(VI) complex, $\{MoO_2[OOC(S)(C_6H_5)_2]_2\}^{2-}$, in an LDH has been proposed on the basis of the crystal structure of the ammonium salt of the anion precursor [207]. Models of the arrangement of ferrocenecarboxylate

and 1,1'-ferrocenedicarboxylate in LDHs have been suggested, using the conformation and dimensions of the guest molecules obtained from single crystal XRD studies on their heterobimetallic complexes, together with the van der Waals radius of oxygen [120]. The area occupied by a 1,1'-ferrocenedicarboxylate dianion having its longest dimension perpendicular to the layers was estimated to be $\approx 0.40 \text{ nm}^2$, which is smaller than the calculated

maximum area available and a monolayer arrangement of the dianions was proposed; for the ferrocenecarboxylate, a monolayer is not possible on packing grounds and a bilayer of monoanions was proposed. This is consistent with the observed interlayer spacings of 1.55 and 2.00 nm respectively.

On dehydration, the dianion reorientates so that its longest dimension is almost parallel to the layers and a reduced layer spacing of 1.23 nm is observed.

Naphthalene-2,6-disulfonate was reported to intercalate into a Ca_2Al layered double hydroxide-like host material as a tilted monolayer, whereas naphthalene-2-sulfonate was intercalated as a perpendicular bilayer [208].

Similarly when intercalated in Zn_2Al LDHs, anthraquinone-1,5-disulfonate (AQ15) and anthraquinone-2,6-disulfonate (AQ26) are arranged in a monolayer, whereas anthraquinone-2-sulfonate (AQ2) is arranged in a bilayer with interdigitated antiparallel guest anions [209]. Interestingly, competitive intercalation

experiments showed that the affinity of the LDH for the three ions varies in the order $AQ_2 > AQ_{26} > AQ_{15}$, which was taken to indicate that the hydrophobic interactions between the anions in the bilayer structure contribute significantly to the stability of the intercalated monovalent



species. This type of molecular recognition capability has also been demonstrated for other LDHs by means of the selective uptake of fumarate from fumarate/maleate mixtures, of one isomer from a mixture of naphthalene disulfonates, and of terephthalate from mixtures of all three benzenedicarboxylate isomers by Li/Al LDHs [210, 211]. The extent of separation was found to be both temperature and solvent dependent. The latter suggests that differences in solvation architecture around the anion in the bulk solvent and in the interlayer galleries play an important role in the affinity of LDHs for a particular anion [19]. The relative disposition of the negative charges in the dianions also presumably has a significant effect [19].

Structural Aspects of Layered Double Hydroxides 43

Experimental measurements and computer simulations have demonstrated that the orientation of terephthalate anions in the interlayer galleries of LDHs is strongly dependent on both the charge density of the layers and the interlayer water content [183]. LDHs with high layer charge density (e.g. Mg₂Al) and high water content give materials with a basal spacing of 1.40 nm, suggesting a vertical orientation of the anion with respect to the layers is favored. For lower layer charge density (e.g. Mg₃Al) and low water content, a basal spacing of 0.84 nm is observed, consistent with a horizontal orientation of the anion. The two phases may be interconverted by cycles of dehydration-rehydration.

It has been suggested [212] that under true coprecipitation conditions near pH \approx 10 (at lower pH, precipitation of the trivalent metal hydroxide occurs first, followed by reaction with M²⁺ cations in solution), that Mg/Al and Mg/Ga LDHs with interlayer terephthalate ions only form when the Mg²⁺ : Al³⁺(Ga³⁺) ratio is 2 : 1 and that chloride intercalates are formed at higher ratios. At lower pH, it was suggested that mixtures of an LDH having Mg²⁺ : Al³⁺(Ga³⁺) = 2 : 1 with α -FeOOH or GaOOH were formed when the Mg²⁺ : Al³⁺(Ga³⁺) ratio in the reaction mixture exceeded 2 : 1. This was interpreted in terms of a high layer charge density being necessary for the incorporation

of hydrophobic anions such as terephthalate in LDH interlayers in order to create a continuous hydrophobic layer between the sheets.

Many workers have shown [3, 19] that the gallery height in LDHs containing long chain aliphatic carboxylate, dicarboxylate, sulfonate or sulfate guests increases as the chain length increases. For the case of α , ω -dicarboxylate anions $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}-$, the basal spacing shows a mean increase of \approx 0.127 nm/CH₂ from $n = 3$ to 12 as shown in Fig. 21 [213] for Mg/Al LDH

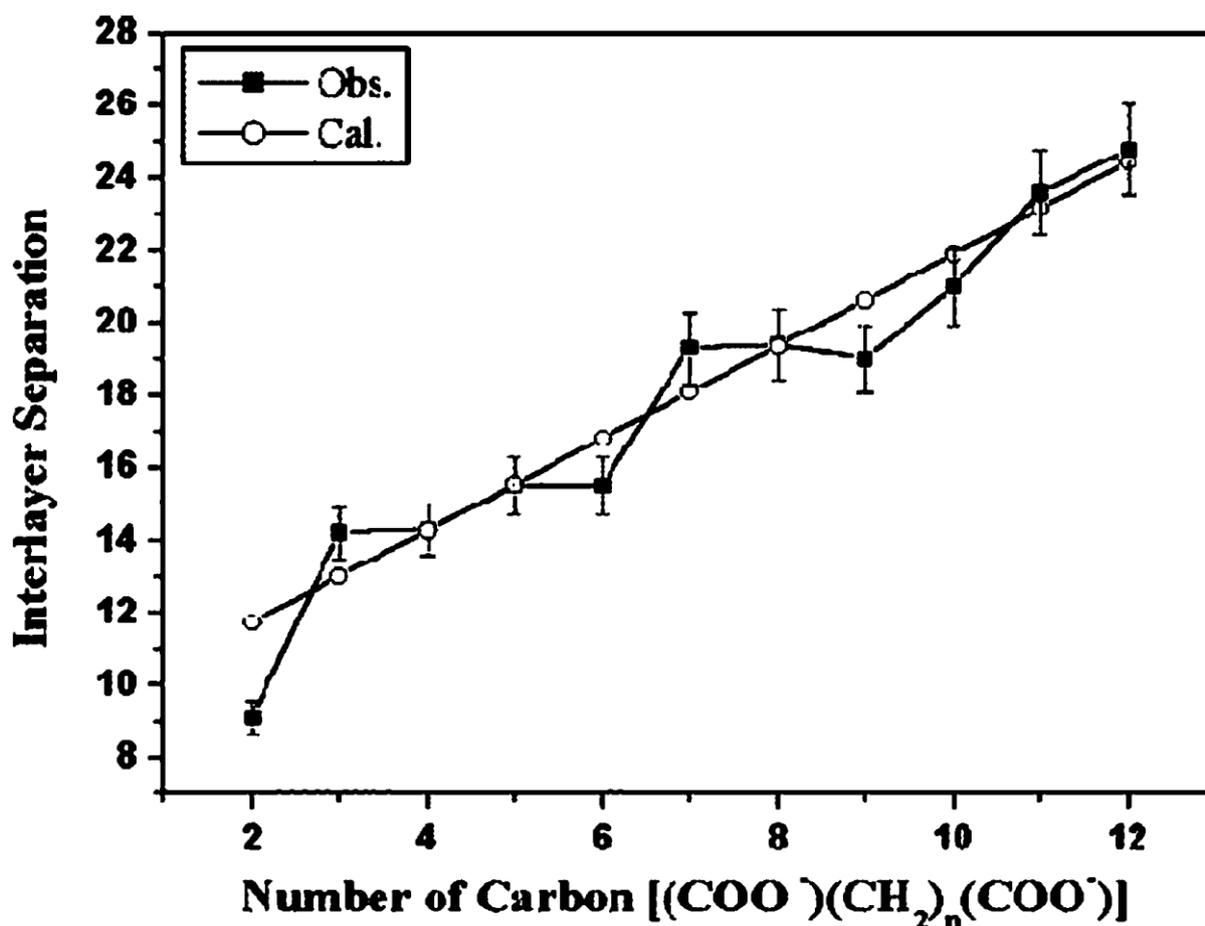


Fig. 21 Variation in basal spacing of α,ω -dicarboxylate anions – $\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$, intercalated in Mg/Al LDH nanocrystals supported on silicon substrates. Reprinted with permission from [213]. Copyright American Chemical Society 44 D.G. Evans · R.C.T. Slade

nanocrystals supported on silicon substrates. Since this is approximately equal to the projection of the C – C bond length on the chain axis [214], it implies a monolayer of anions oriented vertically in the interlayer galleries. A bilayer of anions would imply an increase of twice this value if the molecules are vertical, or less than twice if the molecules are oriented at an angle to the layer [1, 215].

Most examples of alkyl carboxylates (as well as other long-chain monofunctional surfactant anions such as alkyl sulfates and alkyl sulfonates) intercalated in LDHs have their hydrocarbon chains closely packed in a monolayer, as an interdigitated structure or in a bilayer tilted at an angle of about 55° with respect to the layers [19, 204]. This is similar to the tilting habit of saturated fatty acids in their crystals and allows both carboxylate oxygen atoms to form hydrogen bonds equally to the hydroxide layers [216]. It has been reported that formation of monolayer/interdigitated structures is favored by



high temperature [152]. It was shown that reaction of $MgnAl$ LDHs ($n = 2,3$ or 4) with sodium stearate led to the uptake of C18 guest species of up to 230% of the anion exchange capacity (AEC), giving interlayer arrangements very similar to the Langmuir-Blodgett (LB) bilayer structure [151]. Two-dimensional XRD measurements on cast films of the intercalates were carried out using an image plate (IP) detector. The IP image (Fig. 22) shows a series of basal reflections in the vertical direction and additional peaks in the lateral direction (Fig. 23), which is consistent with a regularly aligned disposition of the C18 guests in a distorted hexagonal structure in the LDH interlayers (Fig. 24).

This arrangement is also similar to that adopted by the headgroups of long chain aliphatic acids in LB films. Intercalation at over 100% AEC was shown to be a result of co-intercalation of sodium cations or neutral stearic acid molecules. In the case of *trans*- $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$ (elaidic acid), two different intercalated LDHs with a monolayer of elaidate anions

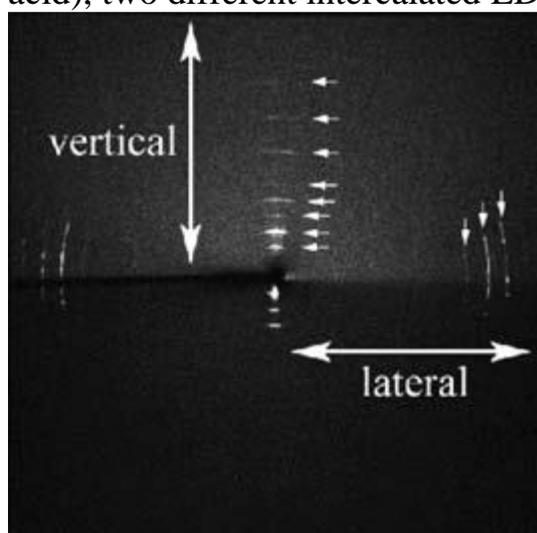


Fig. 22 Image plate study of a stearate/LDH cast film. Reprinted with permission from [151]. Copyright American Chemical Society
Structural Aspects of Layered Double Hydroxides 45

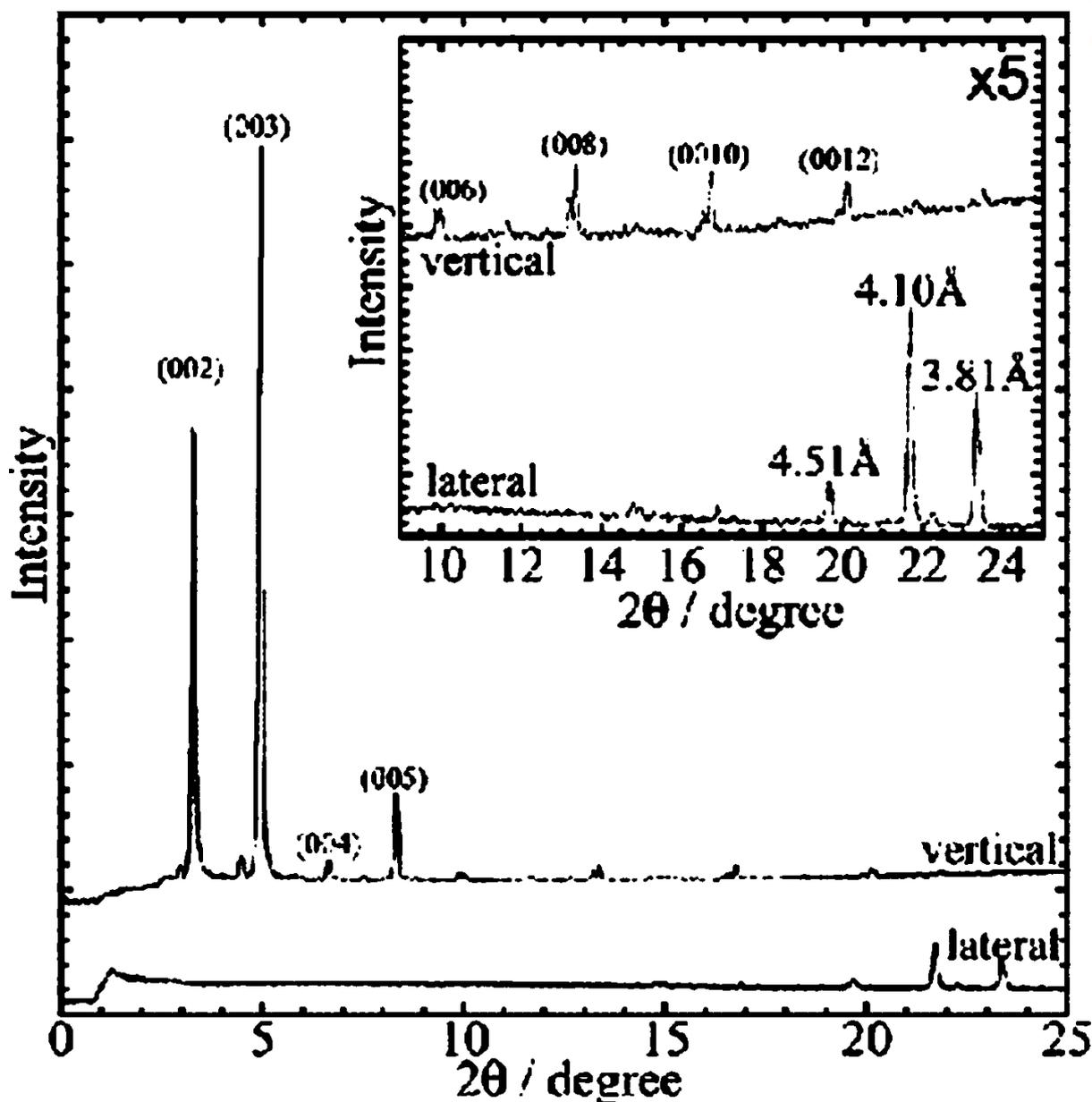


Fig. 23 XRD diffraction patterns in the lateral and vertical directions in the image plate study of a stearate/LDH cast film. Reprinted with permission from [151]. Copyright American Chemical Society

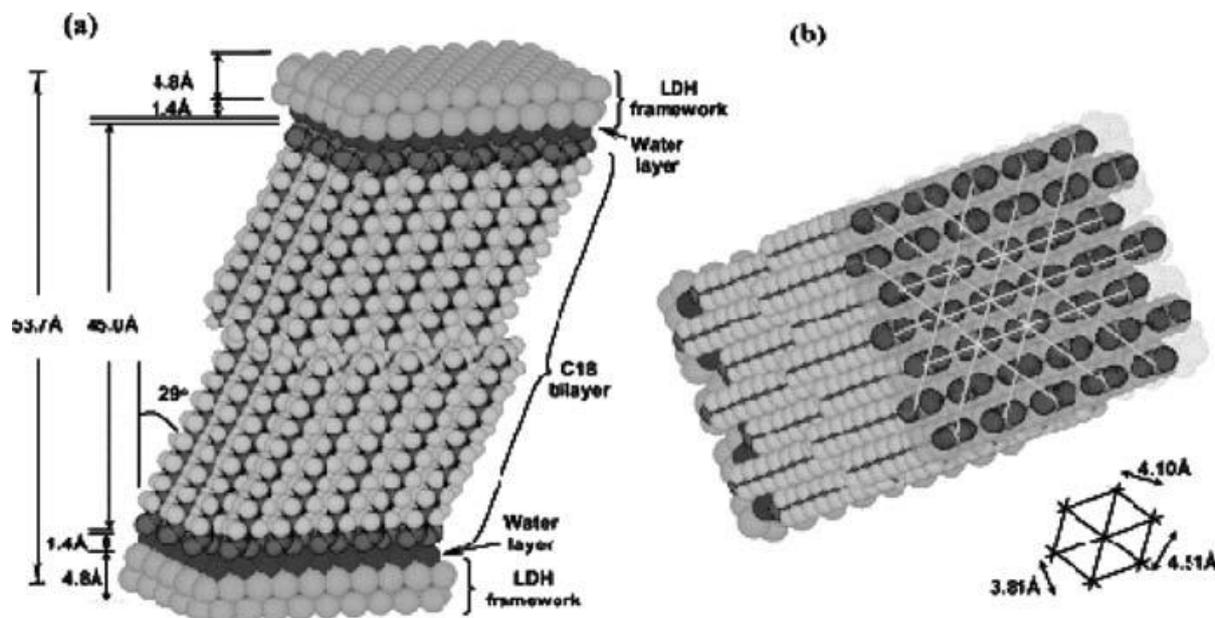


Fig. 24 Structural model of a stearate/LDH composite showing **a** tilted C18 bilayer and **b** regular packing of C18 in the interlayer galleries. Reprinted with permission from [151].

Copyright American Chemical Society

(basal spacing of 3.08 nm) and a mixed bilayer of elaidate anions and neutral elaidic acid molecules (basal spacing of 4.88 nm) have been prepared (Fig. 25). In the case of the corresponding *cis*-isomer (oleic acid), however, the kink in the chain imposed by the double bond allows the chains to overlap only in the region below the double bond, sticking the chains together like Velcro (Fig. 25), resulting in a basal spacing of 3.56 nm. The geometry of the oleate anions is similar to that adopted by oleic acid itself [216].

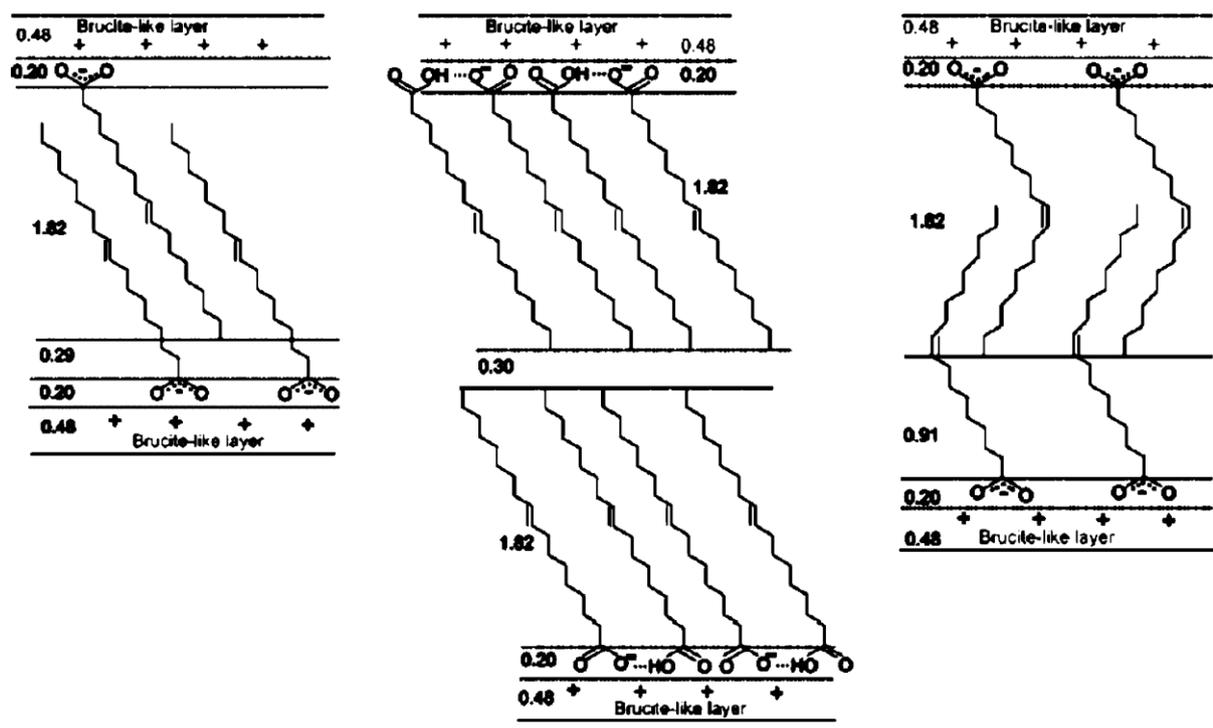


Fig. 25 Proposed packing arrangements in LDHs intercalated with a monolayer of elaidate anions (*on the left*), a mixed bilayer of elaidate anions and neutral elaidic acid molecules (*center*) and oleate anions (*on the right*). Reprinted with permission from [216].
Copyright
American Chemical Society