

مقاله پژوهشی

سنتز و بررسی خواص نانو هیدروتالسیت آلومینیم: منیزیم کبالت با آنیون سولفات در ساختار آن

خدیجه شکوهی^{۱*}، افسانه مالکی^۲

۱- گروه شیمی، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب، ایران

۲- گروه شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران

چکیده

ترکیبات هیدروتالسیت که آنها را به عنوان هیدروکسیدهای لایه ای و رس های آنیونی نیز می شناسند به خاطر کاربردهای فراوان به طور گسترده ای در دهه گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است. یکی از مهمترین کاربرد هیدروتالسیت استفاده از آنها به عنوان کاتالیزور می باشد. در این تحقیق نانوهیدروتالسیت با ترکیب مختلفی از فلزهای آلومینیم، منیزیم و کبالت با آنیون سولفات سنتز شده است. نسبت های مختلف از فلزات آلومینیم - منیزیم - کبالت شامل: ۱:۱:۱، ۱:۴:۲ و ۱:۴:۶ سنتز شده است. ساختار و مورفولوژی نانوکاتالیزور هیدروتالسیت توسط تکنیک های پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (IR-FT) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است. پراش اشعه ایکس ساختار لایه ای ساختار را تایید کرد. با طیف سنجی مادون قرمز مشخص شد که هیدروتالسیت با آنیون سولفات سنتز شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی نیز بلورینگی این ساختار را نشان می دهد.

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



واژه های کلیدی:

هیدروتالسیت، هیدروکسیدهای لایه ای، هم رسوبی

* نویسنده مسوول: خدیجه شکوهی

پست الکترونیکی: shekooh@iaau.ac.ir

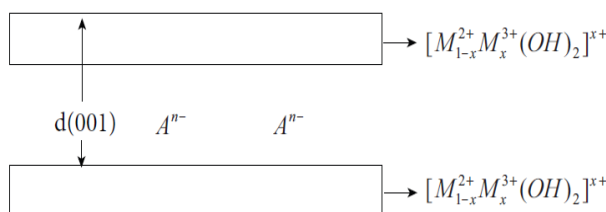
DOI: <https://doi.org/10.82281/jnec.2024.1209552>

مقدمه

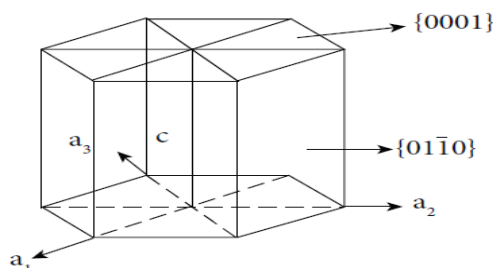
نانوهیدروتالسیت ها^۱ به صورت رس های آنیونی یا لایه های هیدروکسید دوگانه^۲ (LDH) هستند [۱]. این ترکیبات دارای نانوساختارهای دوبعدی هستند که از دو نوع کاتیون های فلزی که در حفره های هشت وجهی از یون های هیدروکسیل (OH^-) در یک ساختار لایه ای شبه بروسیت^۳ قرار دارند. جایگزینی کاتیون های فلزی M^{2+} با کاتیون های فلزی M^{3+} باعث ایجاد بار مثبت در بین لایه ها می شود، این بار مثبت بوسیله آنیون های بین لایه ای موازنه می گردد. برهمکنش الکترواستاتیک بین این دو لایه و پیوندهای هیدروژنی ناشی از آب بین لایه ها با آنیون و لایه هیدروکسید، پایداری ساختاری هیدروتالسیت ها را تعیین می کند. خواص ویژه هیدروتالسیت ها به خاطر طبیعت و شکل ساختار آن ها می باشد. ساختارهای نانوهیدروتالسیت دارای فرمول عمومی:



در این فرمول M^{2+} بیانگر کاتیون های دو ظرفیتی (Mg^{2+} , Co^{2+} و غیره)، M^{3+} یون ها سه ظرفیتی (Al^{3+} , Cr^{3+} و Fe^{3+} و غیره) و $\text{A}^{n-}_{x/n}$ گروه آنیونی می باشد. شکل های (۱) و (۲) به ترتیب ساختار لایه ای و واحد سلولی در هیدروتالسیت ها را نشان می دهد.



شکل ۱- ساختار لایه ای هیدروتالسیت ها



شکل ۲- واحد سلولی در هیدروتالسیت ها

پارامتر a بیانگر فاصله کاتیون - کاتیون درون لایه های مشابه با بروسیت است و پارامتر c فاصله بین لایه ها را بیان می کند. این دو پارامتر با استفاده از روابط زیر محاسبه می گردد:

$$a = 2d_{011} \quad \& \quad c = 3d_{003}$$

با استفاده فلزات مختلف در ساختار لایه ای هیدروتالسیت و نسبت های مختلف $\text{MII}^+/\text{MII}^+$ (یون های فلزی دو ظرفیتی و سه ظرفیتی) و آنیون های موجود در ساختار می توان ترکیبات متنوعی از ساختارهای هیدروتالسیت سنتز نمود.، تقریباً بیشتر فلزات را می توان در لایه های LDHs گنجانده شوند [۲].

در سال های اخیر، کارهای تحقیقاتی زیادی بر هیدروتالسیت انجام شده است که فعالیت کاتالیزوری امیدوارکننده ای را برای واکنش های کاتالیزوری مختلف صنعتی مهم مانند هیدروایزومریزاسیون و آلکیلاسیون آروماتیک نشان می دهد [۳-۵]. فلزات واسطه برای جایگزینی در ساختار هیدروتالسیت به دلیل کاربردهای متنوعشان در کاتالیز، تولید انرژی تجدیدپذیر، دارورسانی و اصلاح خواص پلیمری بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۶]. مطالعات و بررسی های زیادی در مورد تأثیر نوع و مقدار فلزات جایگزین شده در لایه های هیدروکسید دوگانه انجام شده است.

هیدروتالسیت با مقادیر مختلف از آلومینیم - منیزیم - کبالت با آنیون نیترات در ساختار سنتز شده و مورد مطالعه قرار گرفته است. از آن جا که در اکثر مطالعات آنیون موجود در ساختار یون کربنات است در این تحقیق علاوه بر بررسی اثر نسبت مول کاتیون ها در شرایط سنتز یکسان، با مواد اولیه ساختاری از هیدروتالسیت ها سنتز شده است که در ساختار آنها آنیون دیگری به جز کربنات باشد تا برای کاربردها در زمینه مبادله آنیونی بیشتر مورد استفاده قرار گیرد. هیدروتالسیت با مقادیر مختلف از آلومینیم - منیزیم - کبالت با آنیون نیترات در ساختار بین لایه

- 1 Hydrotalcite
- 2 Layered double hydroxides
- 3 Brucite-like sheet

ای سنتز شده و مورد مطالعه قرار گرفته است [۷]. در این تحقیق هیدروتالسیست با مقادیر مختلف از آلومینیم - منیزیم - کبالت با آنیون سولفات در ساختار سنتز شد و برای بررسی ساختار لایه ای هیدروتالسیست های سنتز شده از روش های شناسایی مانند طیف سنجی مادون قرمز، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است.

سنتز نانو هیدروتالسیست

روش همرسوبی یکی از روشهای است که برای سنتز نانوهیدروتالسیست استفاده می شود که این روش به دو صورت می توان انجام داد یکی در شرایط pH ثابت و دیگری در شرایط pH متغیر [۸]. در روش pH متغیر که در این تحقیق استفاده شده است مراحل آن در ادامه ذکر شده است.

در ابتدا بر اساس وزن سنجی محلولی از نمکهای سولفات فلزات منیزیم و آلومینیم و کبالت با نسبت های مختلف از Co^{2+} ، Al^{3+} و Mg^{2+} ساخته شد، در محلول با pH خنثی یونهای فلزی پایدار می مانند و حل نمی شوند. در مرحله دوم pH محلول باید با دقت افزایش یابد (pH محلول باید به ۹-۱۰ برسد. همزمان با افزایش pH یونهای Co^{2+} ، Al^{3+} و Mg^{2+} با OH^- و آنیون واکنش داده و هیدروتالسیست سنتز می شود. ممکن است pH در محل های مختلف از محلول متفاوت باشد، بنابر این واکنش باید همزمان با عمل همزدن همراه باشد. واکنش همرسوبی باید در دمای پایین انجام شود تا از تشکیل هیدروکسید ها جلوگیری شود، بنابراین کنترل دما باید به دقت در نظر گرفته شود.

جدول ۱- نسبت استوکیومتری استفاده شده در نانو هیدروتالسیست گروه HT-Anion

نام	نسبت	کاتیون
HT-SO ₄ ²⁻ (0:1:1)	0/1/1	Co ²⁺ /Mg ²⁺ /Al ³⁺
HT-SO ₄ ²⁻ (2:4:1)	2/4/1	Co ²⁺ /Mg ²⁺ /Al ³⁺
HT-SO ₄ ²⁻ (6:4:1)	6/4/1	Co ²⁺ /Mg ²⁺ /Al ³⁺

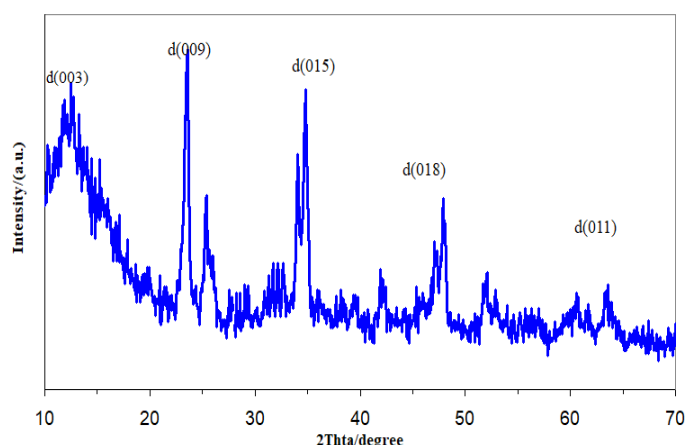
آزمون های انجام شده

برای بررسی ساختار نانو هیدروتالسیست سنتز شده از آزمون و روشهای زیر استفاده شده است. برای بررسی ساختار بلوری و تعیین مشخصات هیدروتالسیست های سنتز شده، آزمون XRD توسط دستگاه X-ray diffraction با نام تجاری Philips X' Pert با تشعشع اشعه ای با طول موج $\lambda = 1/54184 \text{ \AA}$ و ولتاژ شتاب دهنده برابر با ۴۰ Kv با $2\theta = 0-90$ درجه با سرعت ۰/۰۵ درجه بر دقیقه بررسی شده است. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام تجاری VegaII XMU ساخت شرکت Tescan (جمهوری چک) موفولوژی ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت.

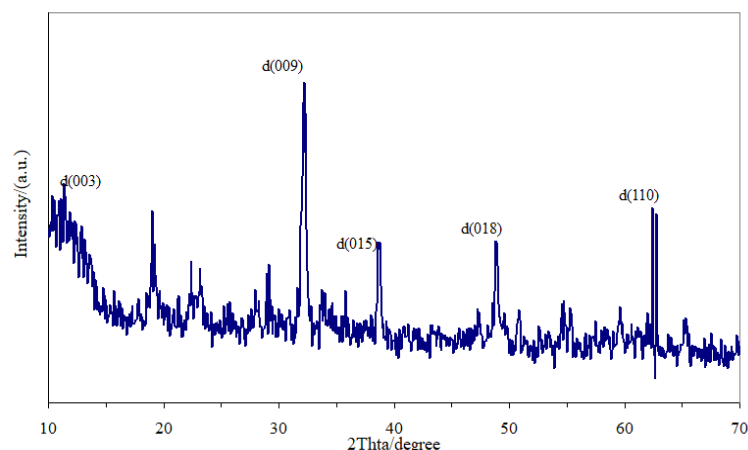
طیف تبدیل فوریه مادون قرمز با استفاده از طیف سنج نیکولت ۶۷۰۰ (Thermoscientific، ایالات متحده آمریکا) در دمای محیط در محدوده فرکانس $400-40 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد.

۱- الگوی پراش اشعه ایکس.

الگوی پراش اشعه ایکس هیدروتالسیست سنتز شده با نمکهای سولفات فلزات با ترکیب Mg-Al(1:1) در شکل ۳ و با ترکیب Co-Mg-Al(2:4:1) در شکل ۴ نمایش داده شده است. با توجه به الگوی پراش نمونه سنتز شده دارای ساختار لایه ای هستند.



شکل ۳- الگوی XRD هیدروتالسیست با آنیون سولفات Mg:Al-SO₄²⁻ (1:1)


 شکل ۴- الگوی XRD هیدروتالسیت با آنیون سولفات. $\text{Co-Mg-Al-SO}_4^{2-}(2:4:1)$

هر کدام از این قله‌ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه می‌باشد. پیک های تیز نشان دهنده میزان بلورینگی بالا نمونه سنتز شده می باشد. در نمونه های سنتز شده، مواد بصورت ترکیبی از حالت آمورف (بی نظم) و کریستالی می‌باشند. حوزه‌های آمورف قله‌های پهن و حوزه‌های کریستالی قله‌های تیز در نمودار تشکیل می‌دهند. از نسبت شدت این قله‌ها می‌توان برای تعیین بلورینگی استفاده کرد. وقتی در نمونه ها تر کیب کاتیونی تغییر می کند پیک ها پهن تر می شود. با بررسی الگوهای پراش اشعه ایکس، می توان دریافت که با افزودن کبالت پارامترهای ساختار هیدروتالسیت a و c تغییر می کند، که در جدول (۳) ارائه شده است، با افزودن کبالت مقادیر c افزایش می یابد.

 جدول ۲- مقادیر 2θ و فاصله بین لایه های در نمونه های هیدروتالسیت سنتز شده

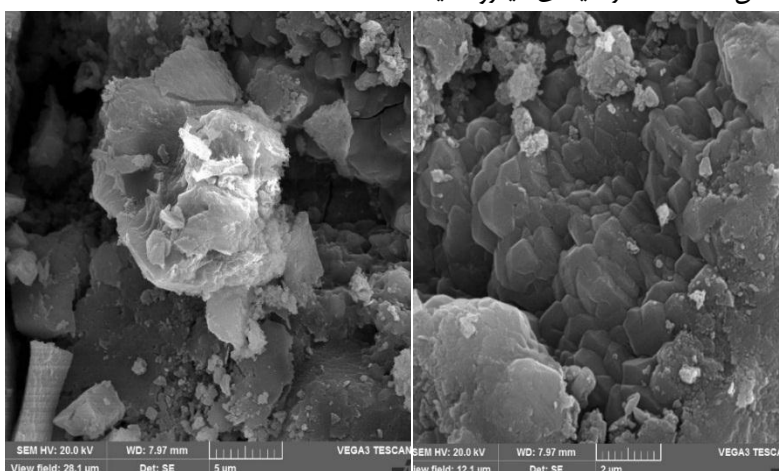
Nano hydrotalcite		(003)		(006)		(009)		(110)	
		$2\theta (^{\circ})$	d (nm)	$2\theta (^{\circ})$	d (nm)	$2\theta (^{\circ})$	d (nm)	$2\theta (^{\circ})$	d (nm)
Anion SO_4^{2-}	Mg/Al (1:1)	10/29	0/860	32/12	0/279	47/93	0/190	63/36	0/147
	Co/Mg/Al(2:4:1)	11/37	0/933	32/21	0/278	48/86	0/186	55/29	0/166

جدول ۳- مقادیر a و c در نانوهیدروتالسیت های سنتز شده

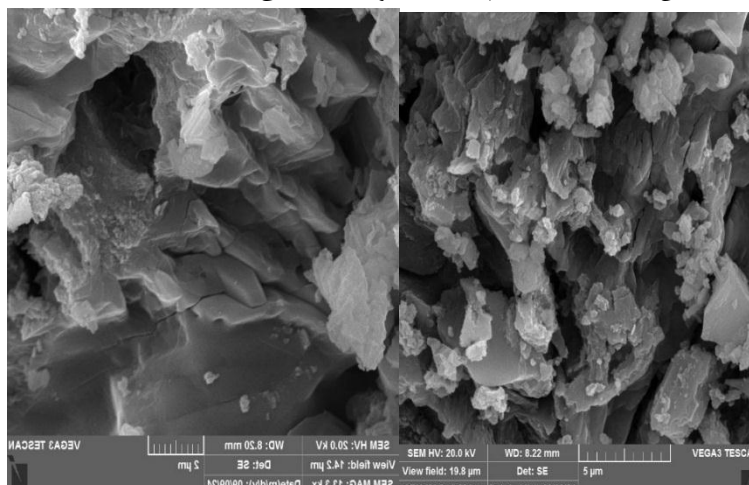
Nano hydrotalcite		Lattice parameter/nm	
		a	c
Anion SO_4^{2-}	Mg/Al (1:1)	0/293	2/58
	Co/Mg/Al(2:4:1)	0/302	2/77

۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

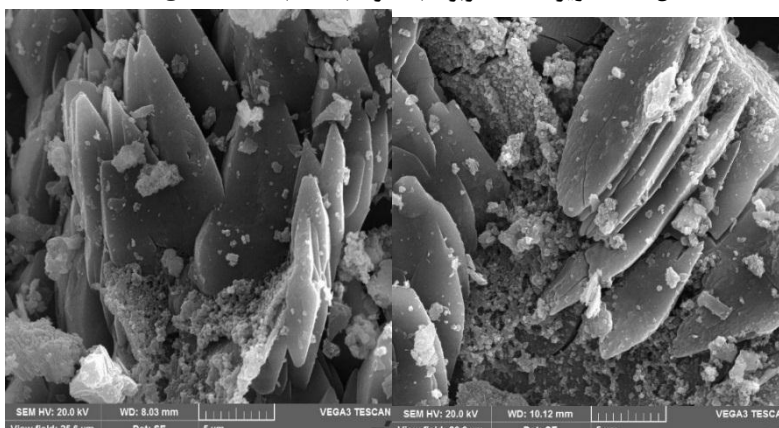
شکل (۵) تصاویر SEM نمونه های هیدروتالسیت سنتز شده با آنیون بین لایه ای سولفات و با نسبت Mg / Al برابر با (۱:۱) است. لایه های دیده شده در تصویر نشان دهنده ساختار لایه ای هیدروتالسیت است .


 شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به نمونه $\text{Mg/Al-SO}_4^{2-} (1:1)$

شکل های (۶) و (۷) تصاویر SEM نمونه های هیدروتالسیت سنتز شده Co/Mg/Al با نسبت کاتیونی (2:4:1)، (6:4:1) آنیون سولفات است. همانطور که در تصاویر مشاهده می شود نمونه های سنتز شده به خوبی کریستاله شده اند. وجود ساختار لایه ای بیانگر ساختار مولکولی و لایه ای ذرات هیدروتالسیت است. این لایه ها در کنار هم ذرات هیدروتالسیت را می سازند.



شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به نمونه Co/Mg/Al-SO₄²⁻ (2:4:1)



شکل ۷- تصاویر SEM مربوط به نمونه Co/Mg/Al-SO₄²⁻ (6:4:1)

ساختار بلوری در نمونه Co/Mg/Al-SO₄²⁻ (6:4:1) به طور واضح مشاهده می گردد. لایه ها در بعضی نواحی روی یکدیگر قرار دارند و در نواحی دیگر در کنار یکدیگر به هم چسبیده و ذرات با قطر بالاتر را بوجود آورده اند. وجود ساختار لایه ای کریستالینی بالا با تقارن هگزاگونال را نشان می دهد.

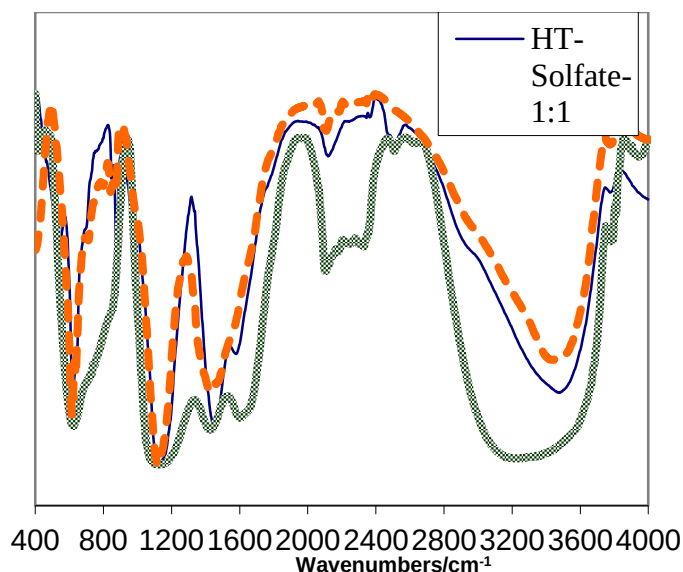
طیف سنجی مادون قرمز

طیف ارتعاشی هیدروتالسیت ها اشکال مختلفی از کشش گروه هیدروکسیل آب را نشان می دهند که شامل ارتعاشات مولکولهای آب در لایه میانی بین لایه های هیدروکسید است که ممکن است پیوندهای با آنیون های بین لایه های هیدروکسید فلزات در ساختار هیدروتالسیت ایجاد کند، آب جذب شده در قسمت بیرونی سطح و آب آزاد بین لایه ها. به دلیل تغییر بزرگ در گشتاور دوقطبی، ارتعاشات کششی هیدروکسیل در آب شدید است. ارتعاشات کششی هیدروکسیل حالت های خمش آب در حدود ۱۶۰۰-۱۷۰۰ cm⁻¹ قرار دارند و ارتعاشات کششی OH در ناحیه ۳۰۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ است.

یون Al³⁺ بار بیشتر و اندازه کوچکتر (0.54 Å) در مقایسه با Mg²⁺ (0.72 Å) دارد. جایگزینی Mg²⁺ با Al³⁺، در هیدروتالسیت ها، در مقایسه با بروسیت منجر به پیوندهای هیدروژنی قوی تر بین لایه های هیدروکسید می شود. این تغییر در طول پیوند O-H را می توان در تشخیص داد طیف مادون قرمز با جابه جایی به فرکانس های بالاتر در ناحیه خمشی و تغییر به سمت پایین تر فرکانس در ناحیه کشش با استحکام پیوندهای هیدروژنی مرتبط است [۹].

فرکانس طیف مادون قرمز ارتعاش کششی OH برای بروسیت در حدود ۳۵۵۵-۳۵۷۰ cm⁻¹ واقع شده است، در حالی که برای هیدروتالسیت های Al، Mg، Al نوار مربوطه در حدود ۳۴۵۰ cm⁻¹ قرار دارد. این تغییر با پیوندهای O-H کوتاهتر موجود در آن مرتبط است. برای آب جذب

شده روی خاک رس مواد معدنی حالت های کشش OH پیوندهای هیدروژنی ضعیف در منطقه بین $3500-3580\text{ cm}^{-1}$ رخ می دهد. در حالی که پیوندهای هیدروژنی قوی زیر 3420 cm^{-1} مشاهده می شود. طیف های مادون قرمز تبدیل فوریه برای نانو هیدروتالسیت های سنتز شده در شکل (۸) ارائه شده است.



شکل ۸- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانو هیدروتالسیت ها (HT-SO_4^{2-})

همانطور که در طیف نانو هیدروتالسیت های سنتز شده مشاهده می شود در همه نمونه های پیک در محدوده $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ ایجاد شده که به علت لرزش کششی پیوند هیدروژن در گروه OH لایه های هیدروکسید فلزات رخ می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش نسبت منیزیم به آلومینوم این پیک به مقادیر بالاتر انتقال یافته است. این جابجایی به فضای لایه ای وابسته است و با افزایش مقدار یونهای دوزفریتی افزایش می یابد و همچنین افزایش نظم در لایه های برونسیت می شود. دومین پیک مشترک در ترکیبات سنتز شده هیدروتالسیت، پیک ضعیف در محدوده $2100-2500\text{ cm}^{-1}$ است که به صورت شکست در پیک قبل مشاهده می گردد. این بیانگر پیوند هیدروژن بین H_2O و آنیون درون لایه است. در محدوده 1600 cm^{-1} پیک ضعیف به علت لرزش پیوندی H_2O بوجود آمده است. شدت این دو پیک به انواع آنیون ها و مقدار آب موجود در ترکیبات وابسته است. در شکل (۸) طیف هیدرو تاسیت های HT-SO_4^{2-} یک پیک قوی در ناحیه $1100-1130\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود که مربوط به ارتعاش فلزات و اکسیژن یون سولفات (Al-O و Mg-O و Co-O) است [۱۰].

نتیجه گیری

در این تحقیق هیدروتالسیت با آنیون سولفات سنتز شده است که با کنترل شرایط سنتز و جلوگیری از کلوخه شدن نانو هیدروتالسیت سنتز شده است. از نمکهای سولفات فلزات منیزیم، آلومینیم و کبالت به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. با توجه به اهمیت نسبت فلزات در ساختار هیدروتالسیت، با نسبت های متفاوتی از فلزات سنتز شده است. تقریباً مطالعاتی که هیدروتالسیت با نسبت های مختلف از فلزات دو ظرفیتی و سه ظرفیتی را در شرایط یکسان سنتز کرده باشند محدود است. از طرفی عموماً ساختار هیدروتالسیت شامل دو فلز می باشد. آنالیزهای ساختارشناسایی بر روی نمونه های سنتز شده انجام شده است. ابعاد هیدروتالسیت های سنتز شده در ابعاد نانو است و فاصله بین لایه ها در ساختار بررسی شده است. با افزایش میزان کبالت در نمونه میزان بلورینگی کاهش می یابد. در تصاویر نانو هیدروتالسیت HT-SO_4^{2-} ساختار لایه ای منظم تری را نشان می دهد و ذرات به میزان کمتری به صورت کلوخه مشاهده می شود.

Referenc

- [1] R. Trujillano, F. M. Labajos, and V. Rives, "Hydrotalcites, a rapid survey on the very recent synthesis and applications procedures," *Appl Clay Sci*, vol. 238, p. 106927, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.CLAY.2023.106927.
- [2] L. Jin, H. Y. Zeng, J. Z. Du, and S. Xu, "Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides for polymer flame retardancy," *Appl Clay Sci*, vol. 187, p. 105481, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CLAY.2020.105481.
- [3] S. Mills, A. Christy, T. Kameda, J.-M. Génin, and F. Colombo, "Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: Natural layered double hydroxides," *Mineral Mag*, vol. 76, pp. 1289–1336, Oct. 2012, doi: 10.1180/minmag.2012.076.5.10.

- [4] K. Parida, M. Satpathy, and L. Mohapatra, "Incorporation of Fe³⁺ into Mg/Al layered double hydroxide framework: effects on textural properties and photocatalytic activity for H₂ generation," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 15, pp. 7350–7357, 2012, doi: 10.1039/C2JM15658J.
- [5] M. Sun *et al.*, "Heteropoly blue-modified ultrathin bismuth oxychloride nanosheets with oxygen vacancies for efficient photocatalytic nitrogen fixation in pure water," *J Colloid Interface Sci*, vol. 677, pp. 610–619, Jan. 2025, doi: 10.1016/J.JCIS.2024.07.234.
- [6] Y. Ohishi *et al.*, "Mg–Fe–Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation," *Appl Catal A Gen*, vol. 288, no. 1–2, pp. 220–231, Jul. 2005, doi: 10.1016/J.APCATA.2005.04.033.
- [7] K. Shekoohi, F. S. Hosseini, A. H. Haghighi, and A. Sahrayian, "Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and characterization," *MethodsX*, vol. 4, pp. 86–94, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MEX.2017.01.003.
- [8] E. Conterosito, V. Gianotti, L. Palin, E. Boccaleri, D. Viterbo, and M. Milanesio, "Facile preparation methods of hydrotalcite layered materials and their structural characterization by combined techniques," *Inorganica Chim Acta*, vol. 470, pp. 36–50, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.ICA.2017.08.007.
- [9] A. V Radha, L. Lander, G. Rousse, J. M. Tarascon, and A. Navrotsky, "Thermodynamic stability and correlation with synthesis conditions, structure and phase transformations in orthorhombic and monoclinic Li₂M(SO₄)₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni) polymorphs," *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, no. 6, pp. 2601–2608, 2015, doi: 10.1039/C4TA05066E.
- [10] R. Frost, M. Hales, W. Martens, V. Vagvolgyi, J. Kristóf, and E. Horvath, "Dynamic and Controlled Rate Thermal analysis of hydrozincite and smithsonite," *J Therm Anal Calorim*, vol. 92, Jun. 2008, doi: 10.1007/s10973-007-8846-5.