عنوان: مواد نانو متخلخل(۲)

نویسندگان : ۱- محسن گلبن حقیقی ۲- محسن سروری

سیستم جامع آموزش فناوری نانو

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو در راستای تأمین نیازهای آموزشی دانش آموزان و دانشجویان مقاطع و رشته‌های مختلف و سایر علاقه مندان به علوم وفناوری نانو اقدام به تدوین سیستم جامع آموزش فناوری نانو نموده است. فایل حاضر، فایل ارائه مقاله ای است که در سایت آموزش فناوری نانو با جانمایی:

دوره؛نانوساختارها

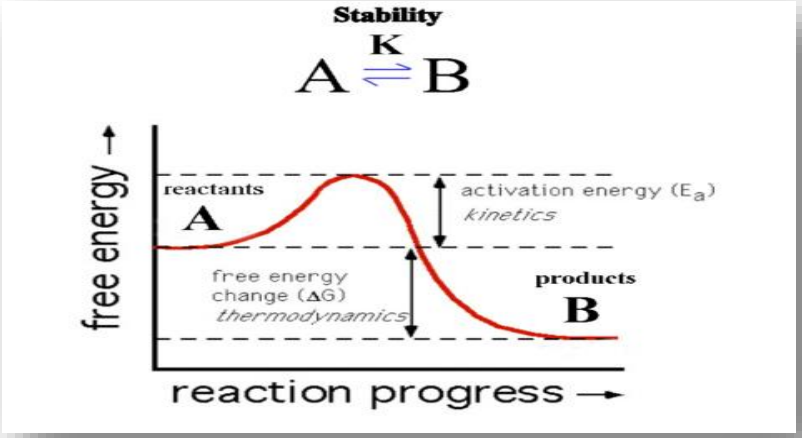
درس؛ نانوساختارهای متخلخل

جلسه؛ دوم

بارگذاری گردیده که به منظور کمک به یادگیری مطالب اصلی توسط کاربر و نیز روان شدن برگزاری کارگاه ها و سمینارهای آموزشی، طراحی شده که در اختیار علاقه مندان قرار گرفته است. استفاده از این فایل ها ضمن کمک به یادگیری بهتر مخاطبان، برگزاری سمینارها و کارگاه های تخصصی را برای نهادهای ترویجی آسانتر خواهد نمود.

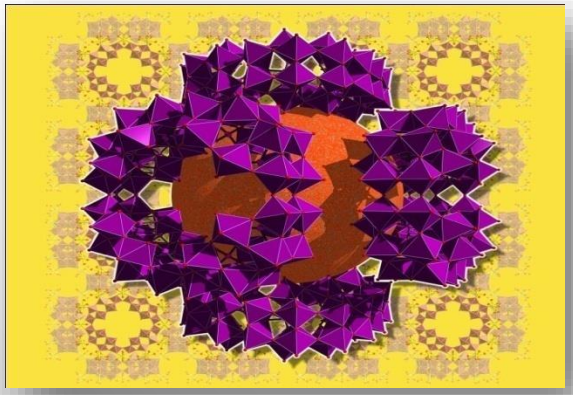
مواد نانومتخلخل

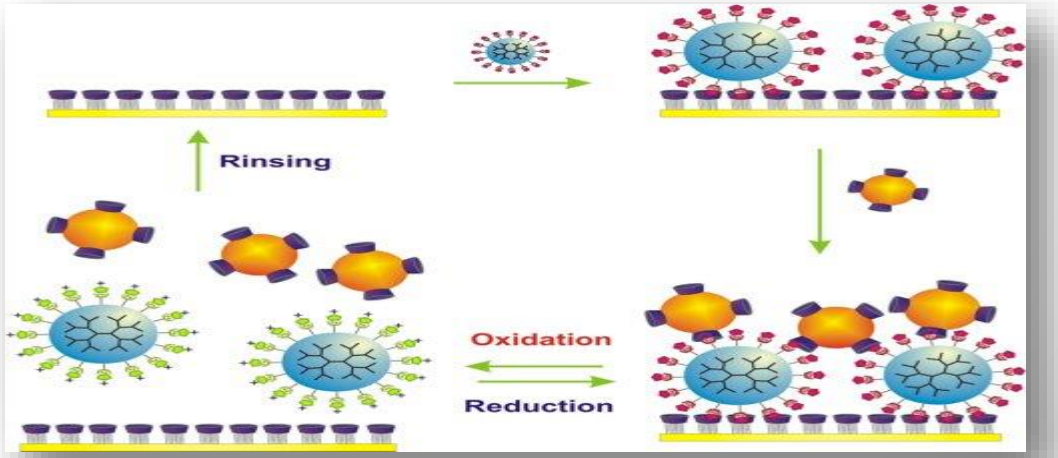
- در دنیای نانو ، دیوارها و فضاهایی در ابعاد بسیار کوچک وجود دارند که از اتمها و مولکولها ساخته شده است.
- وقتی آرایه ای از مولکولها در یک فضای محدود جای می گیرند، دچار فشار (Stress) می شوند.
- در نتیجه فشار آرایه از ساختار پایدار سینتیکی و ترمودینامیکی خود منحرف شده و انرژی تبدیلات و واکنشهای شیمیایی آن دگرگون می شود.



مواد نانومتخلخل

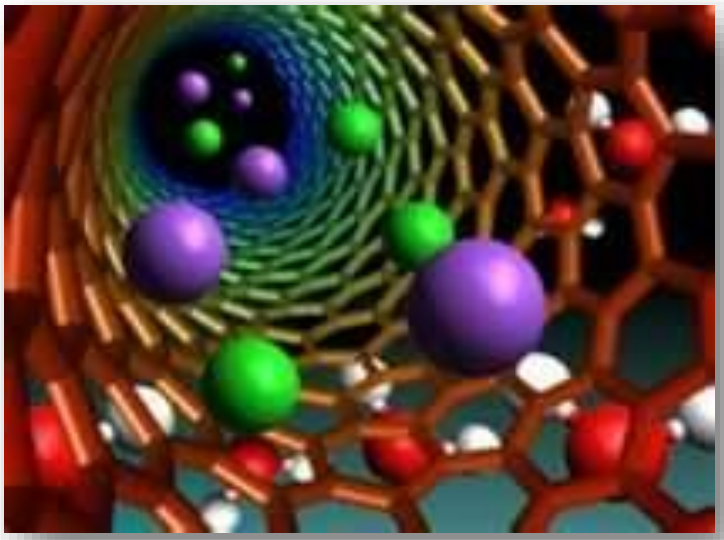
- زمانی که یک مولکول خارجی (مولکول میهمان) وارد چنین فضاهایی می شود، با مولکولهای سازنده فضا برهمکنش می کند.
- این امر می تواند تاثیر قابل توجهی بر جهت گیری (Orientation)، برهمکنش (Interaction) و انباشتگی (Assembly) آنها بگذارد.
- بنابراین می توانیم با ایجاد تغییر در شکل و مواد به کار رفته در دیواره فضاهای نانوساختار ، رفتار و واکنش پذیری مولکولهای میهمان را کنترل کنیم.





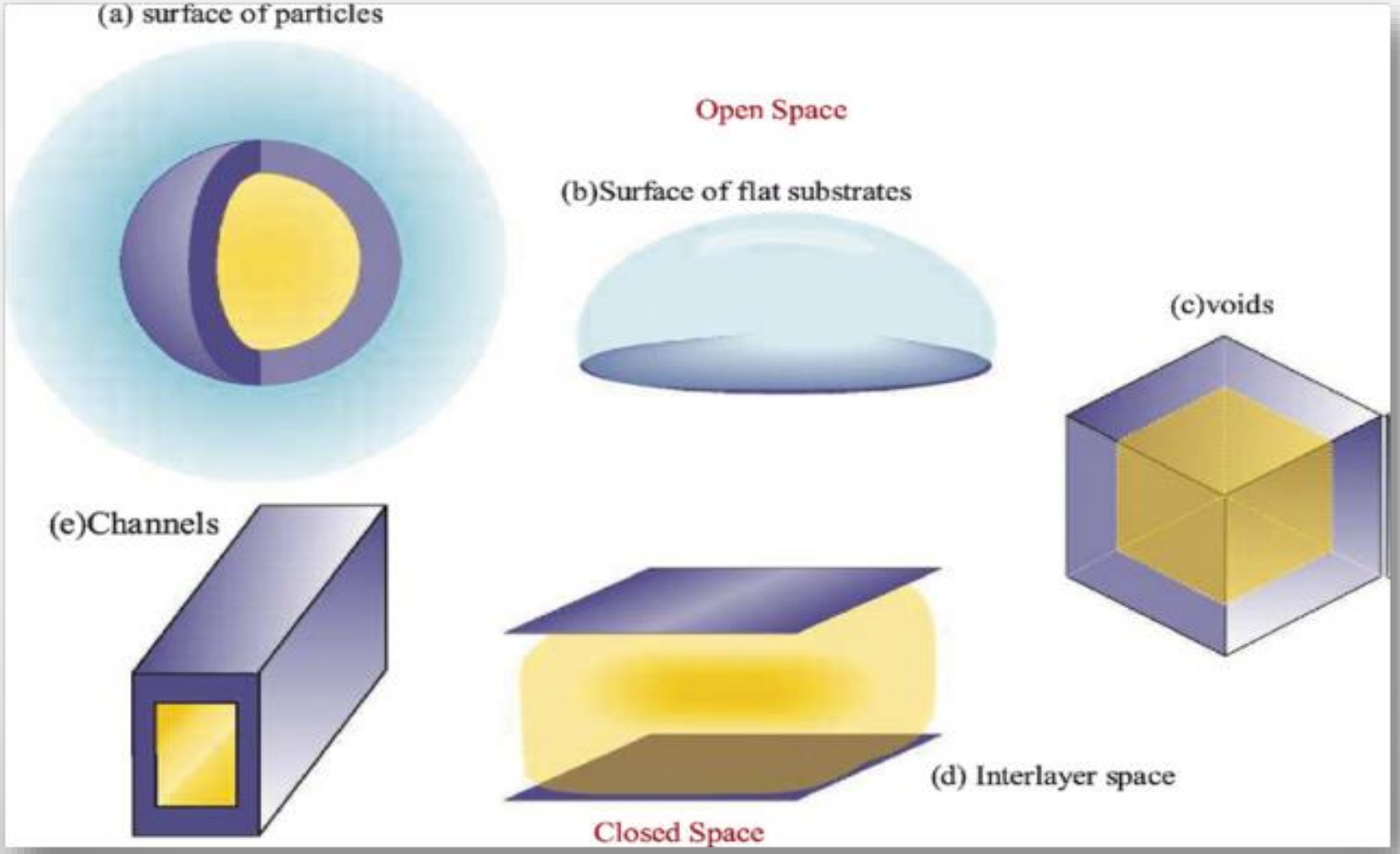
مواد نانومتخلخل

- فضای تقسیم شده توسط اتمها و مولکولها می توانند نقش جدیدی بر اساس شکل و خواص دینامیکی دنیای نانو ایجاد کنند.
- در پایان قرن گذشته شیمیدانان بر روی چهارچوبهای ابر مولکولی ساخته شده از مولکولها متمرکز بودند
- در قرن بیست و یکم با خلق فضاهایی متنوع ، بخش جدیدی از شیمی فضای نانو معرفی شد.



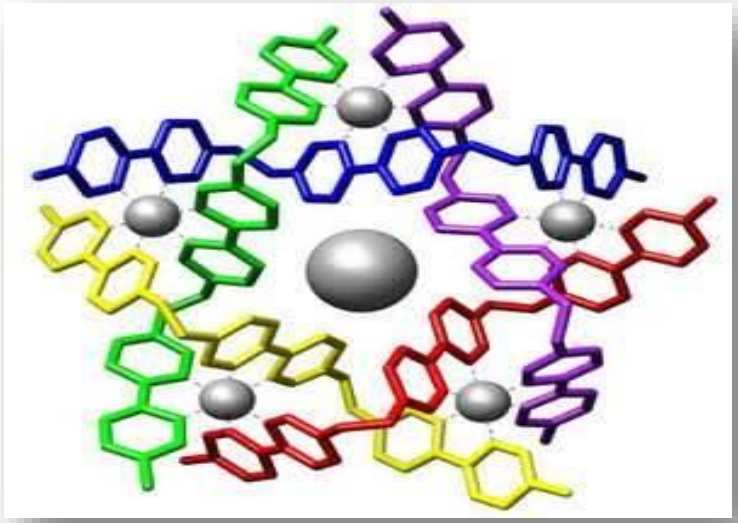
http://edu.nano.ir

انواع نانو فضاها



نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

- تخلخلهای ریز نانومتری، نسبت سطح به حجم نانوساختار را بسیار بالا می برند و هر فضا به نوبه خود یک فضای شیمیایی خاص است.
- فضا تاثیر قابل توجهی بر رفتار یک مولکول خارجی میهمان دارد.
- این پدیده از پایه ای ترین مباحث در شاخه پیشرفته ای از علم شیمی با عنوان شیمی ابرمولکولها (Supermolecular Chemistry) است.



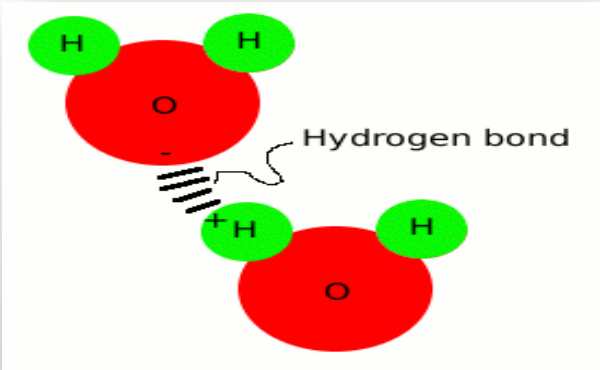
نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

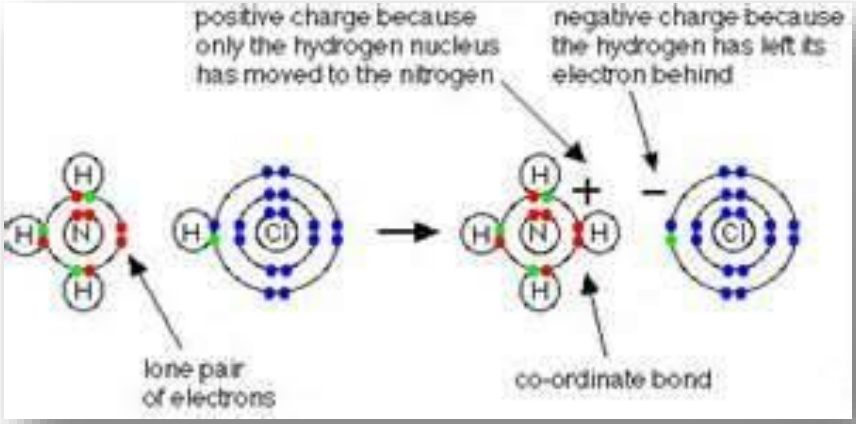
- شیمی ابرمولکولی به ناحیه ای از دنیای شیمی اشاره دارد که مافوق مولکولها را بحث می کند.
- شیمی ابرمولکولی یک مولکول منفرد و ساختار خاص آن را بررسی نمی کند، بلکه بر روی سیستمهای مولکولی تمرکز دارد.
- سیستمهای مولکولی از تعدادی مجموعه مجزای مولکولی ساخته شده است که با یکدیگر برهمکنش دارند.
- برخلاف شیمی سنتی که بر پیوندهای کووالانسی تمرکز دارد ، شیمی ابرمولکولها، بیشتر برهمکنشهای ضعیف تر و غیر کووالانسی بین مولکولها را توضیح می دهد.

http://edu.nano.ir

نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی
(Supermolecular Chemistry)

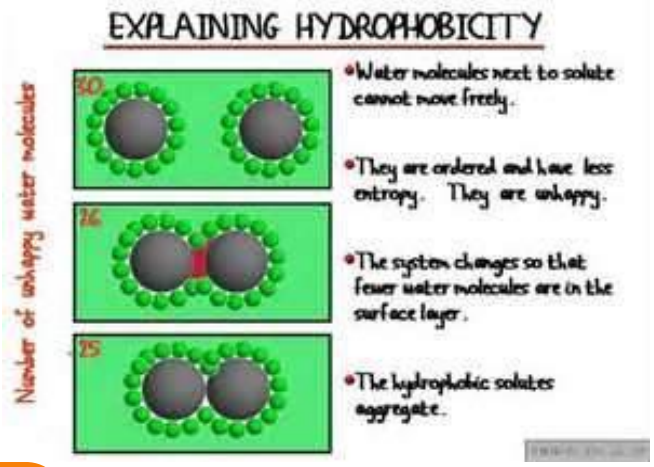
- نیروهای غیر کوولانسی موارد زیر را شامل می شوند:
- پیوند هیدروژنی:
  - جاذبه بین اتم هیدروژن با اتم الکترونگاتیو مثل نیتروژن ، اکسیژن یا فلوئور
- پیوند کئوردیناسیونی:
  - تعدادی مولکول یا آنیون [لیگاند] به عنوان الکترون دهنده با یک فلز واسطه به عنوان الکترون گیرنده، الکترون رد و بدل می کنند-پیوند داتیو

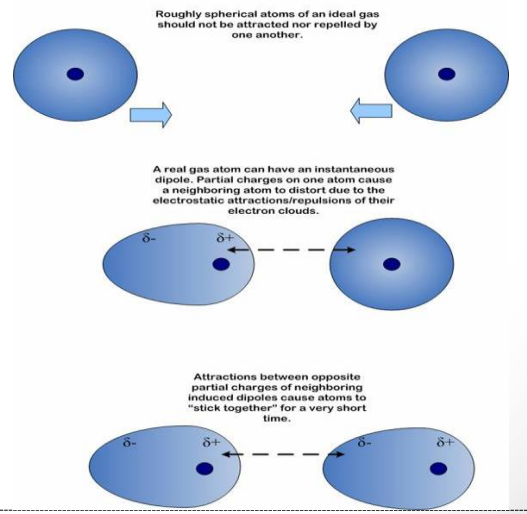




نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

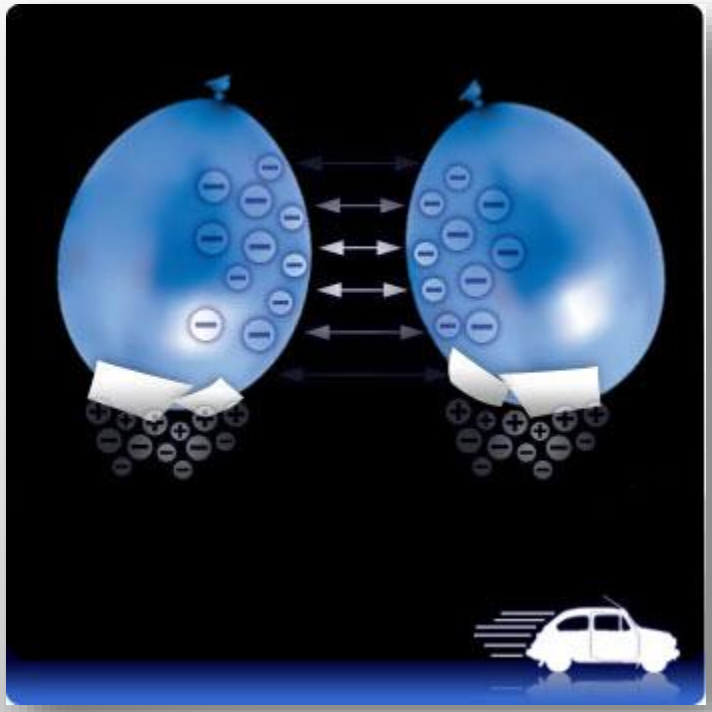
- نیروهای غیر کوولانسی موارد زیر را شامل می شوند:
- نیروی آب گریزی:
  - تمایل گونه غیر قطبی به تجمع در محلولهای آبی و حذف مولکولهای آب از بین خود
- نیرو های واندروالس:
  - جاذبه بین مولکولهای خنثی بدلیل ممانهای دو قطبی موقت یا دائمی آنها

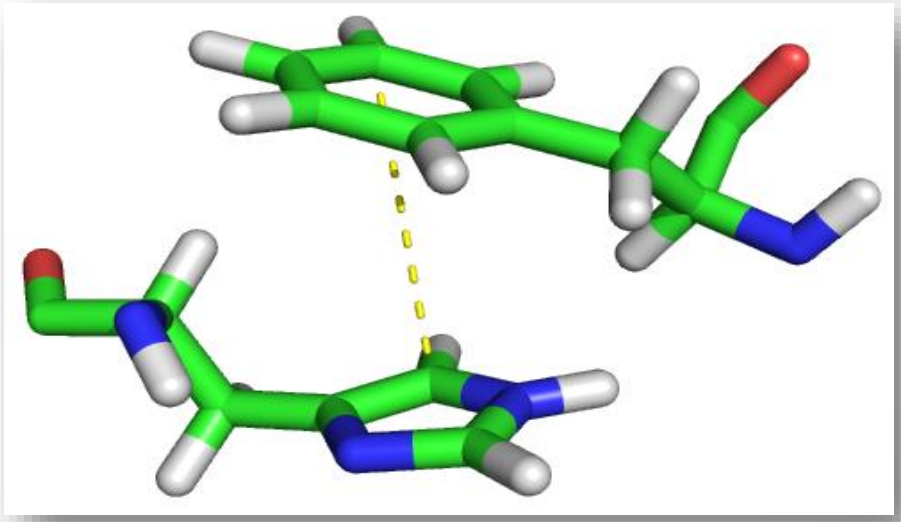




نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی
(Supermolecular Chemistry)

- نیروهای غیر کوولانسی موارد زیر را شامل می شوند:
- برهمکنشهای π-π :
- جاذبه ای غیر کووالانسی بین حلقه های آروماتیک
- نیروی الکتروستاتیک:
- جاذبه بین بارهای مثبت و منفی مولکولها





نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

- شیمی میهمان و میزبان (Host-guest Chemistry) مفهومی پرکاربرد در شیمی ابرمولکولی است.
- این مبحث، توصیف کننده تعدادی مولکول یا یون است که با نیروهایی به غیر از نیروهای کووالانسی در کنار هم قرار گرفته اند.
- پیوندهای غیر کووالانسی در حفظ ساختار سه بعدی مولکولهای بزرگ مثل پروتئینها نقش دارند.
- این پیوندها در بسیاری از فرآیندهای زیستی که در آنها مولکولهای بزرگ بطور اختصاصی ولی موقت به یکدیگر متصل می شوند ، حیاتی هستند.

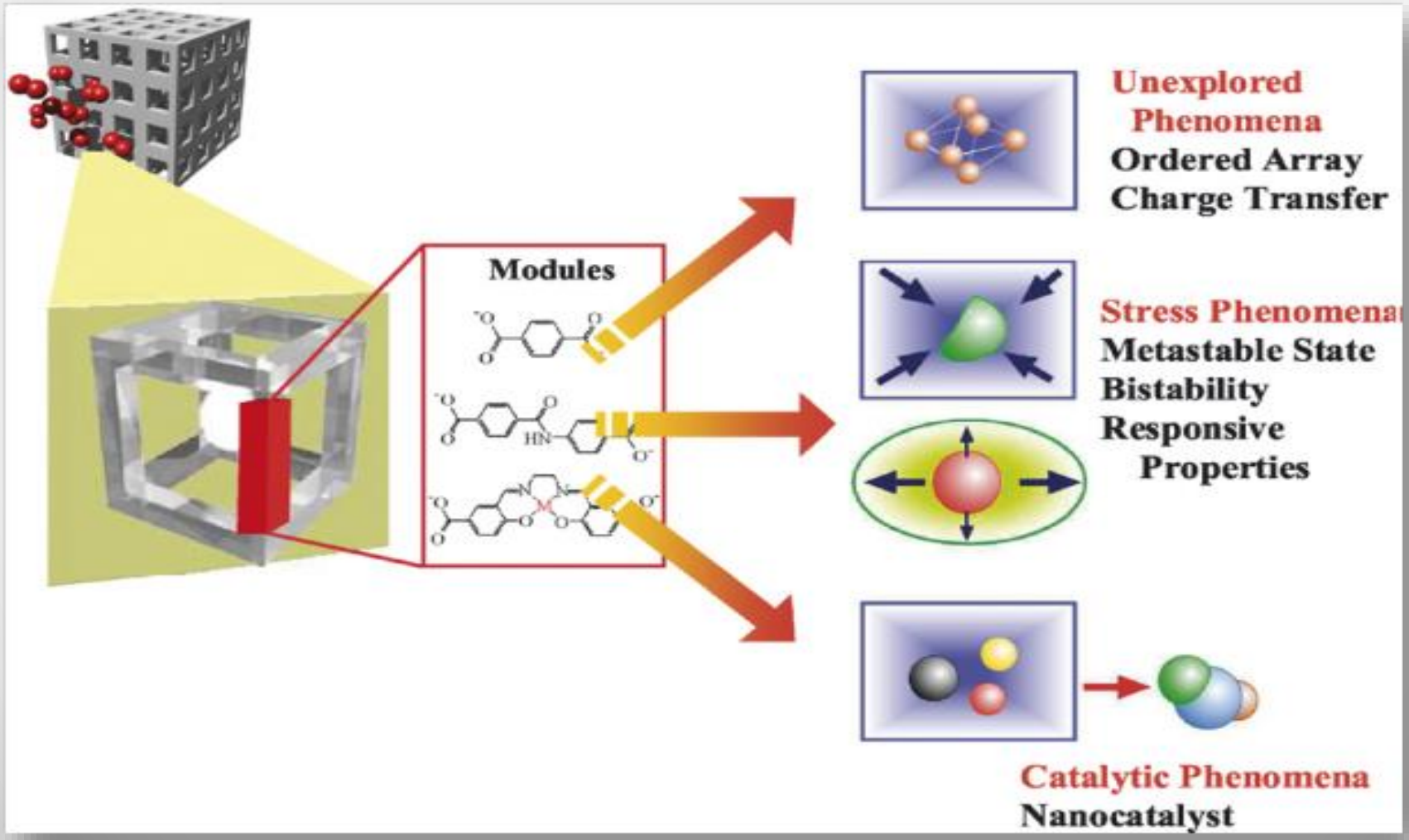
http://edu.nano.ir

نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

- عملی ترین رویکردهای پایین به بالا برای ساخت فضاهایی در ابعاد نانو، انباشتگی (Self-assembly & Self-organization) شیمیایی و تشکیل پیوندهای کئوردیناسیونی است.
- این مبحث به عنوان یک فناوری جدید سنتزی مورد توجه قرار گرفته است.
- پیوندهای کئوردیناسیونی قوی تر از پیوندهای هیدروژنی و ضعیف تر از پیوندهای کووالانسی هستند.

http://edu.nano.ir

عملکردهای متنوع فضاهای بسته



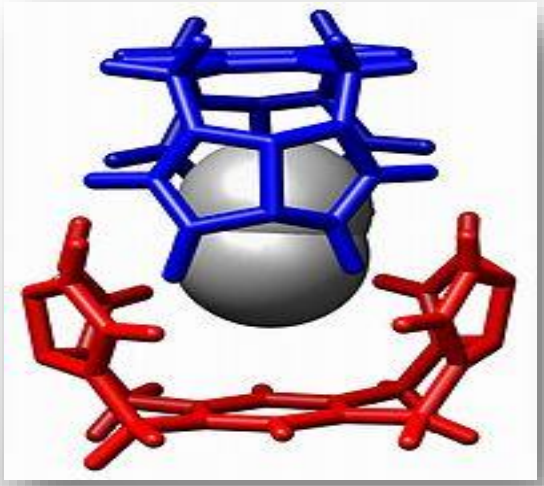
نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

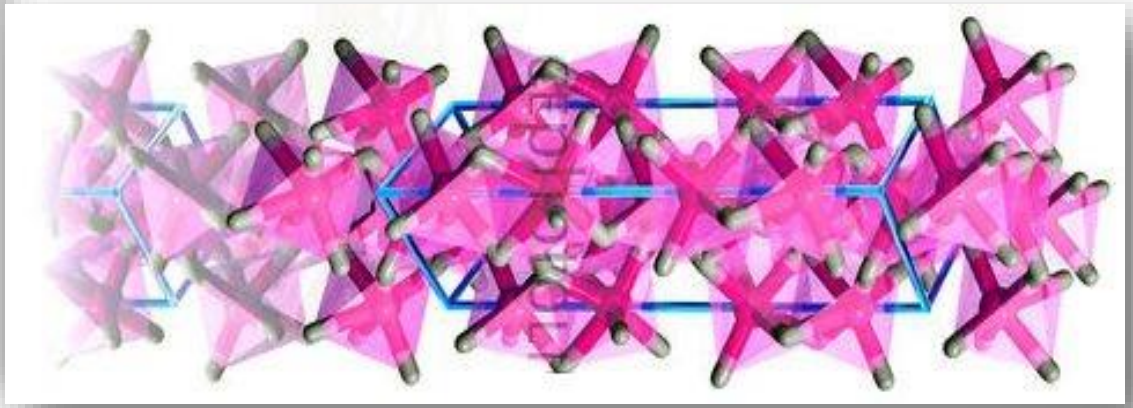
- اجزای مولکولهای آلی و یونهای فلزی تحت شرایط ملایمی به یکدیگر متصل شده و ساختارهای فضایی سازمان یافته و متنوعی را ایجاد می کنند.
- با این روش، ساختارهایی طراحی می شوند که شامل فضاهایی با خصوصیات شیمیایی خاص هستند.
- چنین فضاهای محدودی ما را قادر می سازند که پدیده های جدیدی را بر اساس تجمعات مولکولی ، فشارهای مولکولی و فعال تر شدن مولکولها کشف کنیم.
- برای این هدف ، نیاز به گسترش شیمی جدیدی است که به ما این اجازه را بدهد تا ساختارها و قابلیت فضاها را کنترل کنیم.

http://edu.nano.ir

نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

- نمونه هایی از فضاهایی با قابلیت برهمکنشهای ابر مولکولی:
- کریستالهای کئوردیناسیونی با ساختارهای نامحدود:
  - این کریستالها از واکنش یونهای فلزی پذیرنده (Acceptor) با لیگاندهای آلی رابط (Linker) تشکیل می شوند.
  - با این روش فضاهایی با اندازه های مختلف متشکل از چندین و یا ده ها مولکول ساخته می شوند.

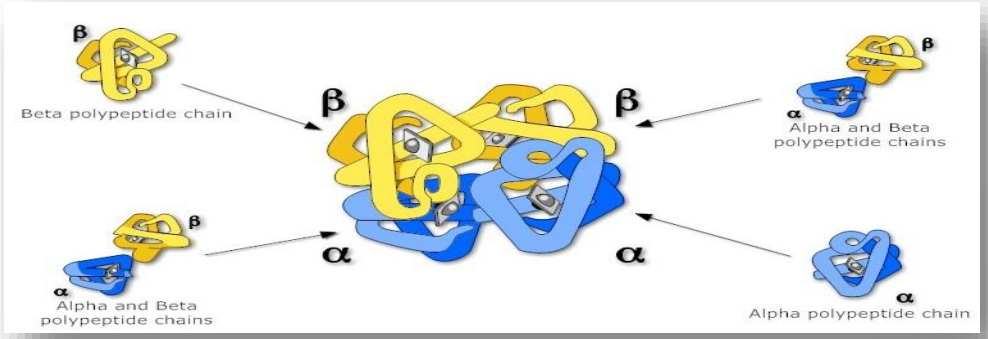




http://edu.nano.ir

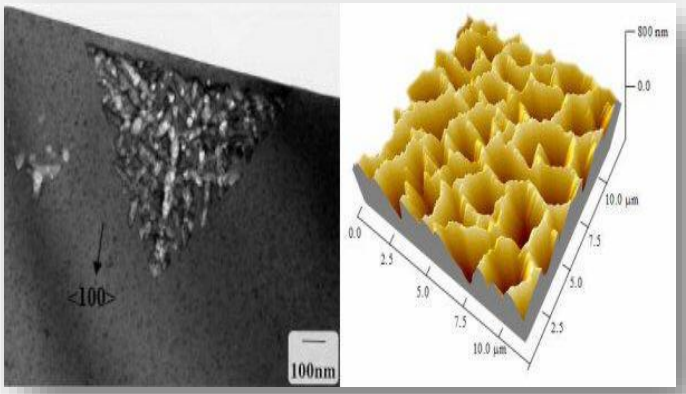
نانو ساختارهای متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

- سطوح مواد توده ای و نانو ذرات نیز می توانند با مولکولها برهمکنشهای خاص داشته باشند
- این ترکیبات هم بعنوان فضای کئوردیناسیونی در نظر گرفته می شوند.
- عملکرد فضای کئوردیناسیونی کمپلکسهای فلزی که در درون پروتئینها قرار گرفته اند، تا مدتها برای دانشمندان نادانسته بود.
- یون آهن در فضای پروتئینی هموگلوبین به نحوی قرار گرفته است که واکنش کنترل شده با مولکول اکسیژن (به عنوان مولکول میهمان) را رقم می زند.

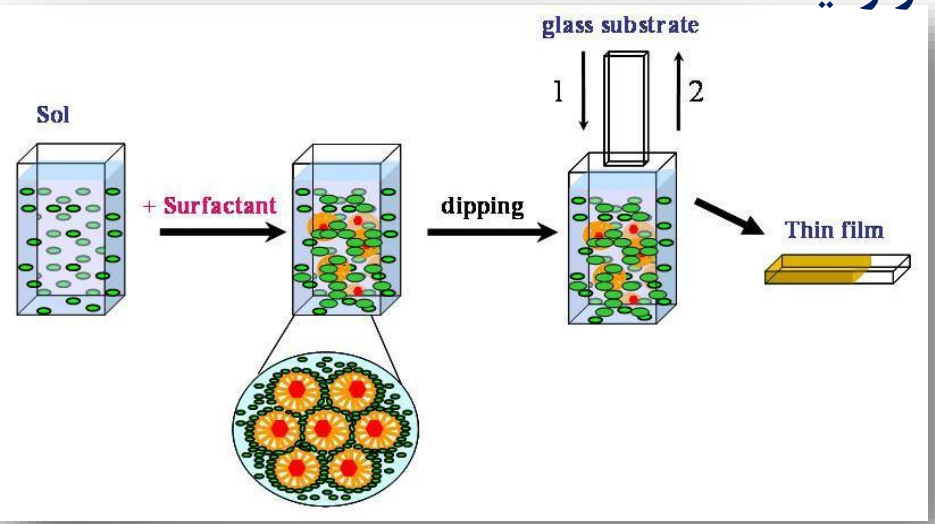


معرفی موردی برخی ترکیبات متخلخل

- به دلایل زیر ترکیبات متخلخل توجه شیمیدانها ، فیزیکدانها و دانشمندان مواد را به خود جلب کرده است:



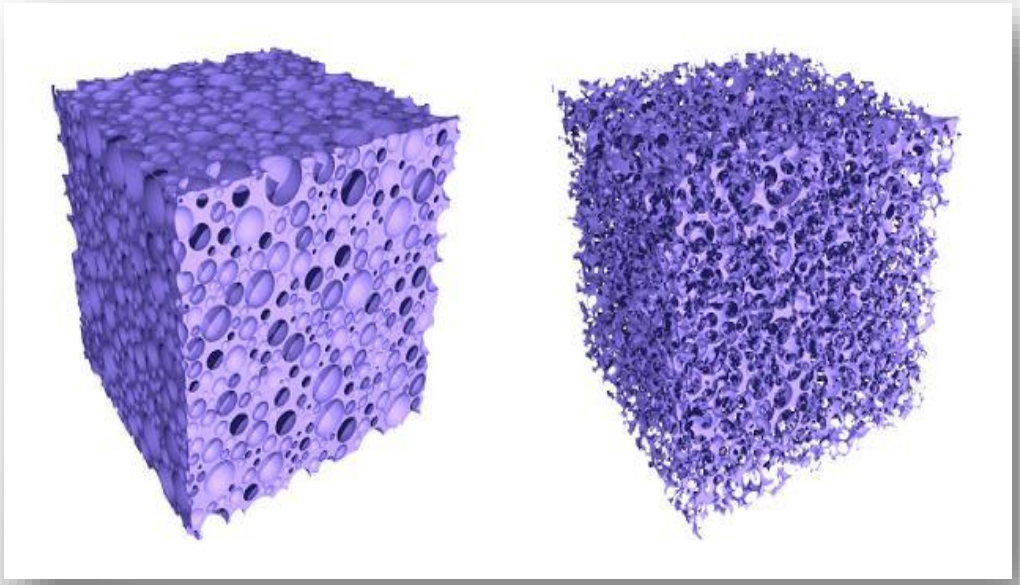
- علاقه علمی به خلق فضاهایی با اندازه های نانو
- مشاهده پدیده های نوین
- علایق کاربردی و تجاری شامل کاربرد در زمینه:
- جداسازی
- ذخیره سازی
- کاتالیستهای ناهمگن

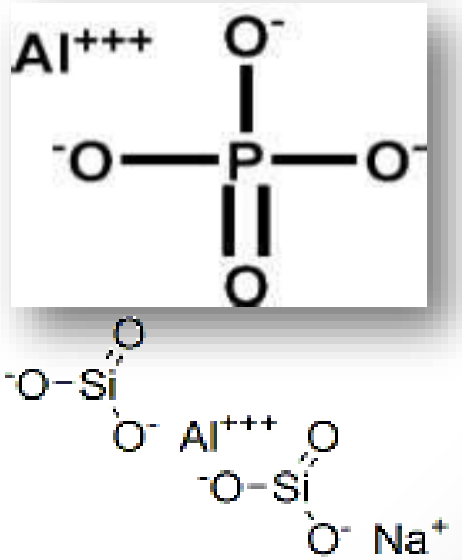


http://edu.nano.ir

معرفی موردی برخی ترکیبات متخلخل

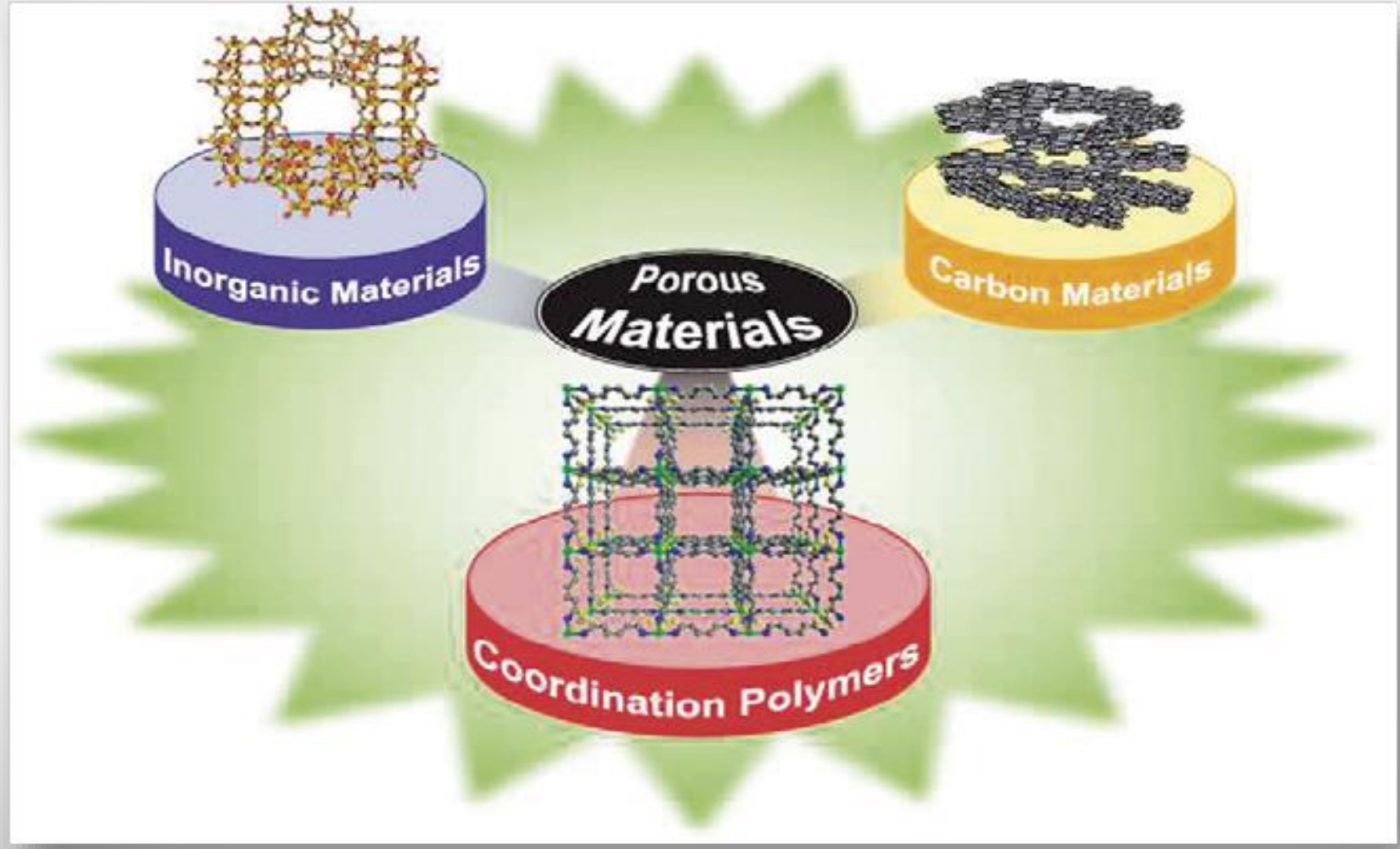
- بطور کلی تا اواسط دهه ۱۹۹۰ دو نوع ماده متخلخل با پایه کربنی و معدنی وجود داشت.
- دو زیر مجموعه جامدات معدنی با تخلخل ریزشامل:
  - آلومینیوم سیلیکات ها
  - آلومینیوم فسفات ها





http://edu.nano.ir

دسته های مواد متخلخل



ماده متخلخل: کربن فعال

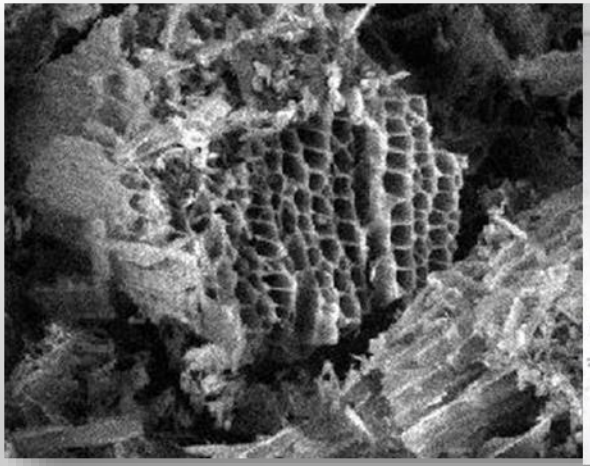
- کربن فعال نوعی کربن است که تعداد زیادی حفرات ریز با حجم کم دارد.
- کربن فعال مساحت سطح در دسترس بسیار زیادی برای جذب سطحی یا واکنشهای شیمیایی دارد.
- با توجه به وجود تخلخلهای ریز، فقط یک گرم از کربن فعال مساحت سطحی بیش از ۵۰۰ متر مربع را داراست.
- مساحت سطح بالا به همراه غنی بودن سطح از گروههای عاملی (Functional Groups)، موجب فعالیت بسیار بالادرجذب سطحی می شود.

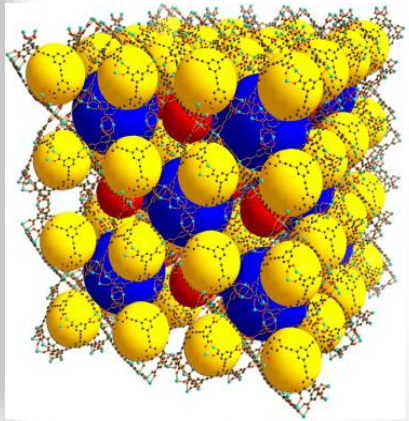
- کربن فعال معمولا از فرآوری زغال سنگ بدست می آید.

http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: چهارچوبهای فلزی– آلی

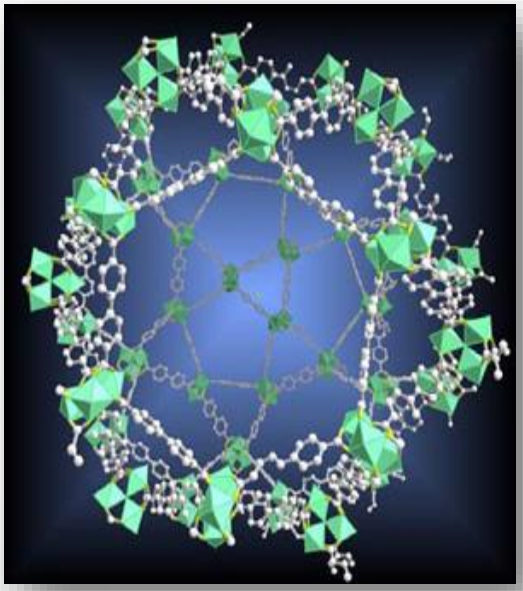
- چهارچوبهای فلزی–آلی (Metal-Organic Frameworks) ترکیباتی بلوری هستند.
- این چهارچوبها شامل یونهای فلزی یا خوشه ها (Cluster) می باشند که اغلب به مولکولهای صلب آلی به عنوان اتصال دهنده (Linker) متصل شده اند.
- اتصالات متعدد ساختارهای یک ، دو و یا سه بعدی را ایجاد می نماید که می تواند متخلخل نیز باشد.

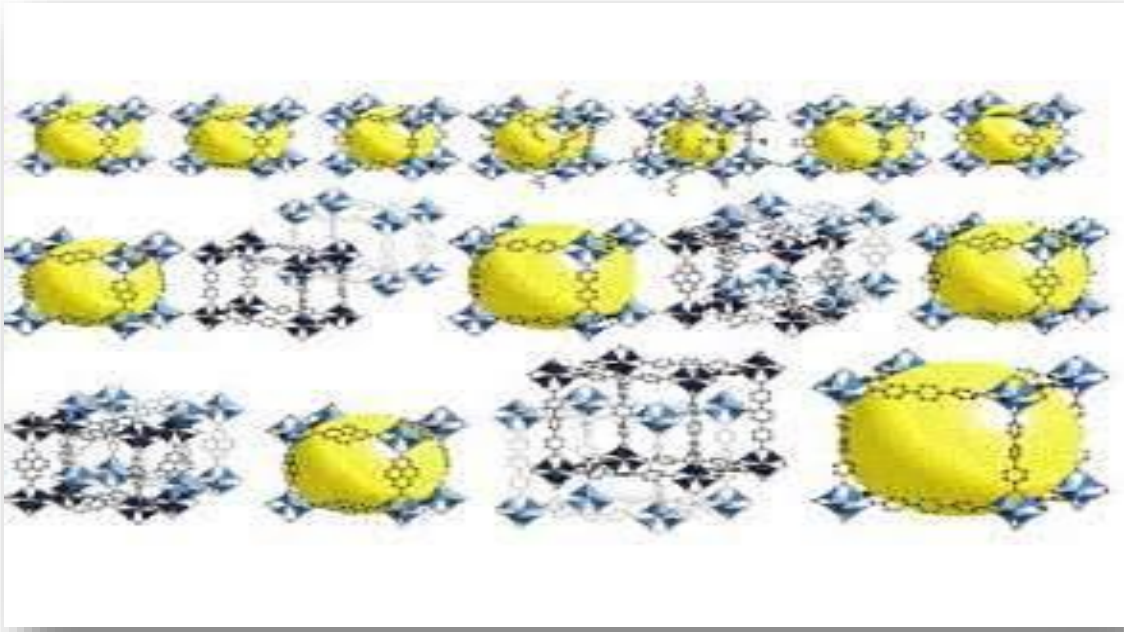




ماده متخلخل: چهارچوبهای فلزی– آلی

- چهارچوبهای فلزی-آلی از دو جز اصلی تشکیل شده اند :
  - یک یون فلزی و یا خوشه ای از یونهای فلزی
  - یک لیگاند (Ligand) آلی بنام اتصال دهنده.

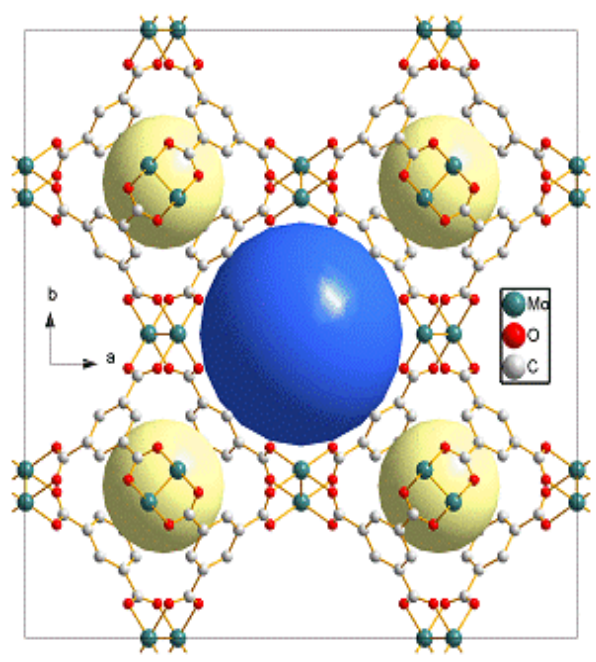


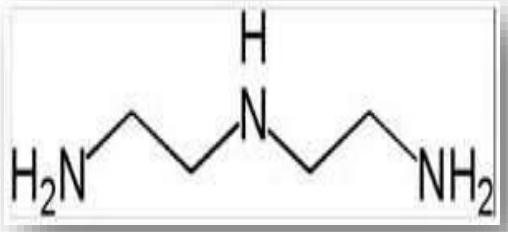


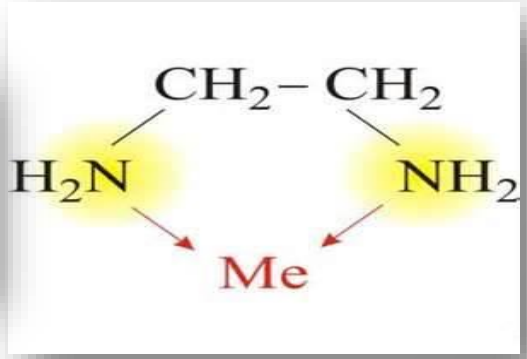
http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: چهارچوبهای فلزی– آلی

- انتخاب فلز و اتصال دهنده ها تاثیر بسزایی بر ساختار و خواص چهارچوبهای فلزی-آلی دارند.
- واحدهای آلی اتصال دهنده معمولا لیگاندهای یک ، دو ، سه و یا چهار دندانه ای هستند (از یک، دو ... یا چند طرف پیوند برقرار می کنند).
- به جز ساختار و نوع لیگاند، اولویت کئوردیناسیون فلز نیز بر روی شکل و اندازه حفرات تاثیر گذار است.

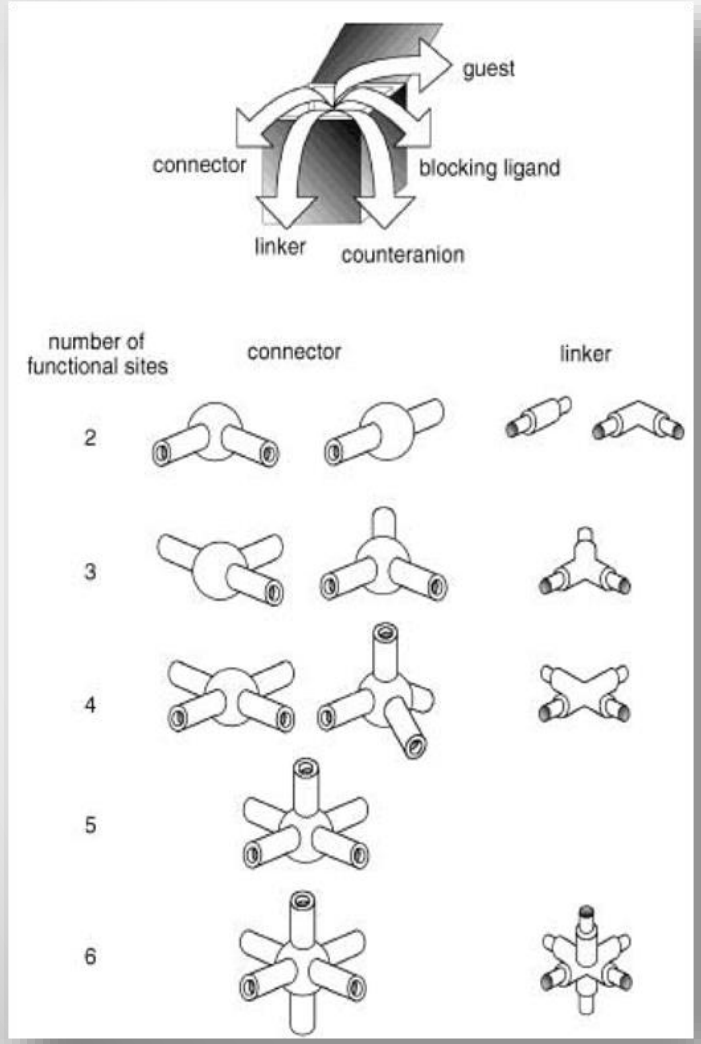






http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: چهارچوبهای فلزی– آلی

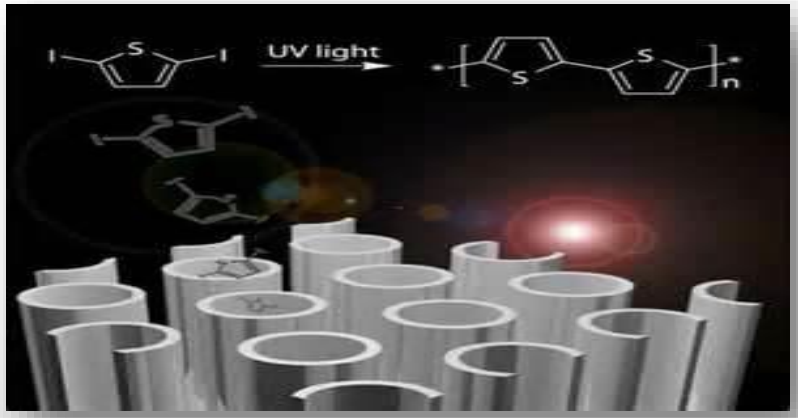


- تعداد لیگاند متصل به مرکز فلزی و جهت گیری فضایی آن، با انتخاب فلز تعیین می شود.
- در شکل مقابل ساختارهای کوئوردیناسیون مراکز فلزی و اتصال دهنده ها به صورت شماتیک نمایش داده شده است.
- از اتصال مراکز فلزی متفاوت با اتصال دهنده های مختلف می توان به شمار زیادی از حفره ها با ساختار هندسی و عملکرد متنوع دست یافت.

http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: چهارچوبهای فلزی– آلی

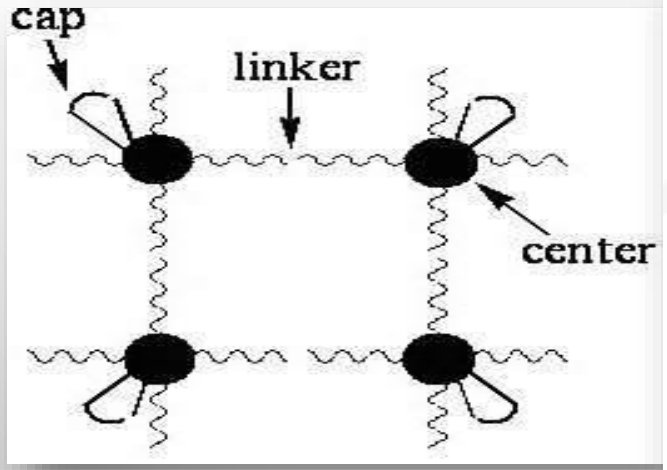
- بسپار کئوردیناسیونی متخلخل ((Porous Coordination Polymer (PCP عنوان دیگری برای ترکیبات MOF است.
- استفاده از لغت پلیمرهای کئوردیناسیونی به قبل از دهه ۱۹۵۰ بر می گردد، در حالی که استفاده از لفظ PCP از اواخر دهه ۱۹۹۰ مرسوم شده است.
- لفظ بسپارهای کئوردیناسیونی از اصطلاح بسپارهای آلی مشتق شده است و در اصل جزئی از خانواده بسپارهای مخلوط آلی و معدنی (Inorganic-organic Hybrid Polymers) است.

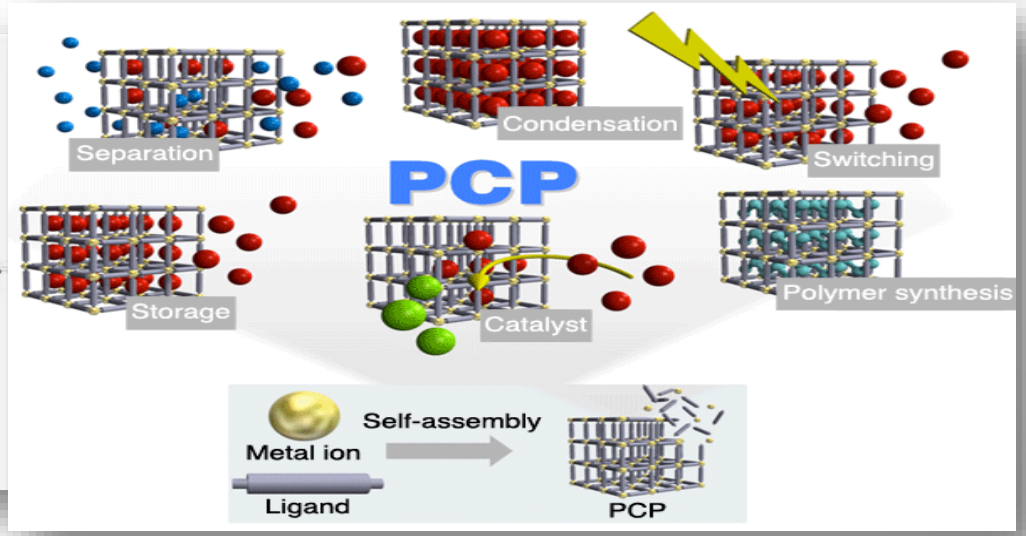


http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: چهارچوبهای فلزی– آلی

- بسپار کئوردیناسیونی آرایه ای از مراکز فلزی است که لیگاندها بصورت پل بین مراکز فلزی قرار گرفته اند.
- هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند متصل است، پس ترتیبی بی نهایت از مراکز فلزی ایجاد می شود.
- PCPها یک شبکه نامحدود و مستحکم متشکل از یونهای فلزی بعنوان بست (Connector) و لیگاندها بعنوان اتصال دهنده (Linker) هستند.





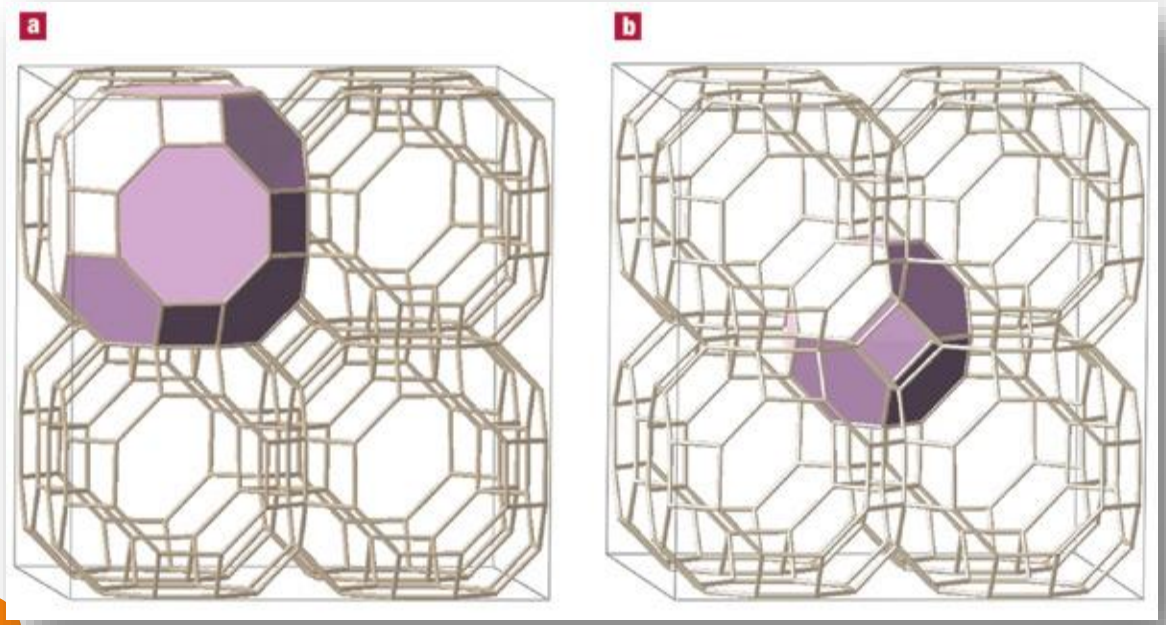
http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: زئولیت ها

- زئولیتها بلورهای سه بعدی معمولا از جنس آلومینیوم سیلیکات هستند.
- فرمول عمومی زئولیتها: $M_{x/n}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} . wH_2O$
- با توجه به فرمول، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی آب دار، در شبکه وجود دارند و بارهای منفی ساختار سیلیکات را جبران می کنند.

Group	
I	II
7 Li lithium 3	9 Be beryllium 4
23 Na sodium 11	24 Mg magnesium 12
39 K potassium 19	40 Ca calcium 20
85 Rb rubidium 37	88 Sr strontium 38
133 Cs caesium 55	137 Ba barium 56
– Fr francium 87	– Ra radium 88

45 Sc scandiu 21	
89 Y yttrium 39	
139 La lanthanu 57 *	
– Ac actinium 89 †	



http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: زئولیت ها

- در مقایسه با دیگر ساختارها، فضاهای داخلی در زئولیتها بطور ذاتی صلب تر بوده و محدودیتهای ساختاری محکمی را بر روی مولکولها ایجاد می کند.
- چنین شرایطی به ایجاد حفرات و کانالهای باز منجر می شود.
- زئولیتهای آلومینیوم سیلیکات پیوندهای منظم **Si-O** را تولید می کند.
- زئولیتهای آلومینیوم سیلیکات همگی دارای ساختار شبکه ای چهار وجهی با هیبریداسیون sp^3 در مرکز سیلیکون هستند.

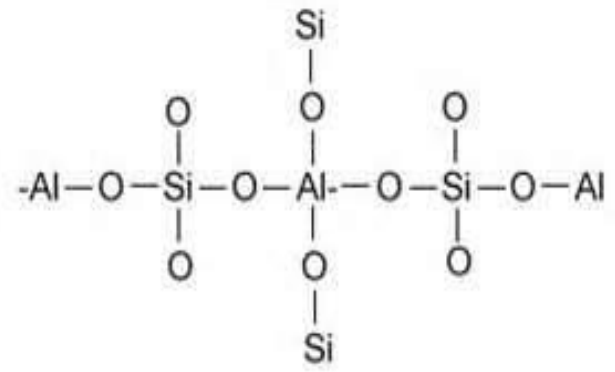
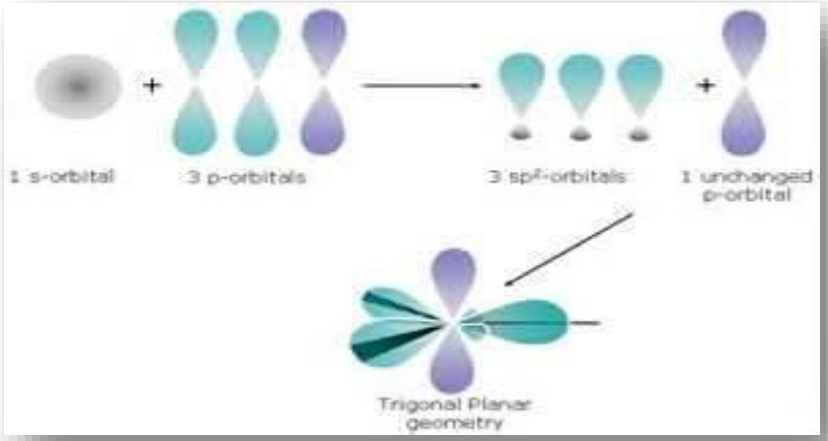


Figure 1: Basic Zeolite Structure



http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: زئولیت ها

- چهارچوبها در زئولیتهای طبیعی و اکثر زئولیتهای سنتزی بدلیل نقصهای جانشینی Al^{3+} در مراکز سیلیکونی دارای بار منفی هستند.
- وجود گونه هایی مثبت توازن بار مثبت در فضای اضافی حفرات چهارچوبها را برقرار می کنند.
- برای برقراری توازن بار، در مراحل سنتز زئولیتها از فلزات قلیایی ، قلیایی خاکی و یا کاتیونهای آلکیل آمونیوم استفاده می شود.
- بار و قطبیت چهارچوبها بر اساس نسبت **Si / Al** تعیین می شود.

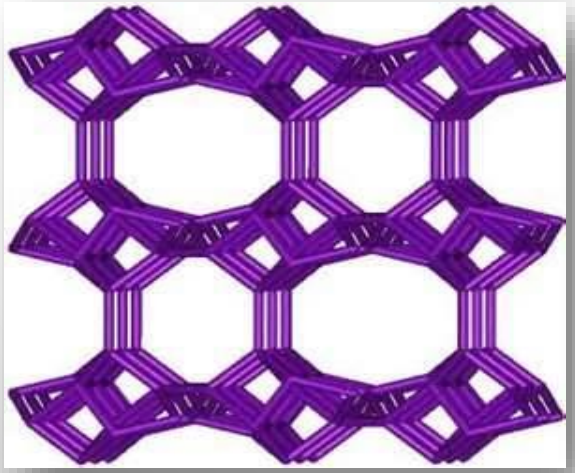
Group	
I	II
7 Li lithium 3	9 Be beryllium 4
23 Na sodium 11	24 Mg magnesium 12
39 K potassium 19	40 Ca calcium 20
85 Rb rubidium 37	88 Sr strontium 38
133 Cs caesium 55	137 Ba barium 56
– Fr francium 87	– Ra radium 88

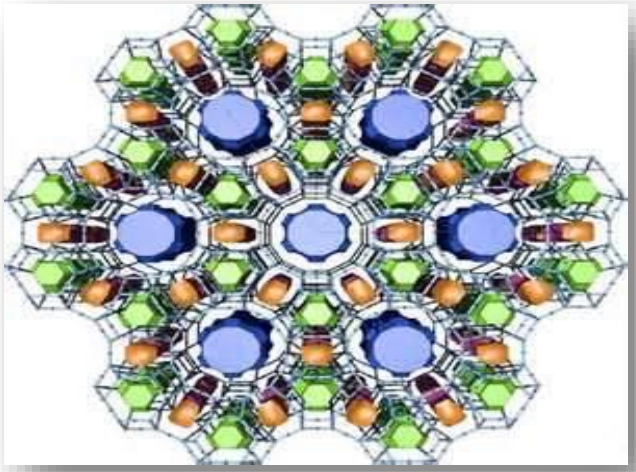
45 Sc scandiu 21
89 Y yttrium 39
139 La lanthanu 57 *
– Ac actinium 89 †

http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: زئولیت ها

- زئولیتهای آلومینیوم سیلیکات پایداری حرارتی، گرمایی و شیمیایی (به جز در برابر اسید های قوی) بسیار زیادی دارند.
- این پایداری زیاد به دلیل قدرت بالای پیوندهای Si-O است.
- Si-O یکی از قوی ترین پیوندهای شناخته شده است.
- این ویژگی کلیدی منجر به استفاده از زئولیتها در دما های بالا می شود.

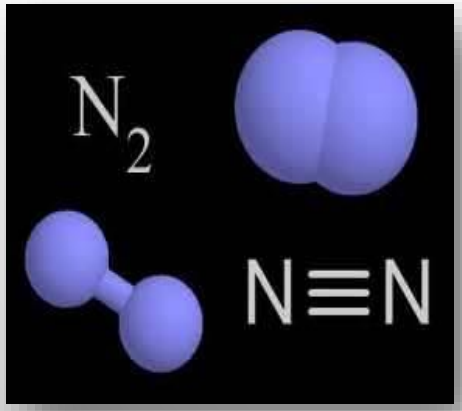




ماده متخلخل: زئولیت ها

- تخلخل دائمی، یکی از ویژگیهای مشخص زئولیتها است.
- فرآیندهای صنعتی زیادی وجود دارد که وابسته به زئولیتها است.
- فرآیندهای صنعتی وابسته به زئولیت:

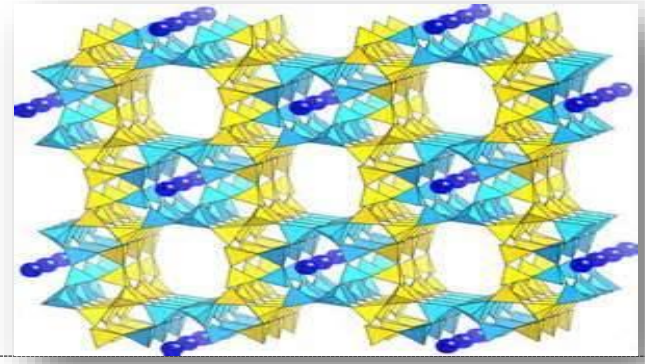
- فرآیندهای جداسازی
  - مثل جداسازی گاز O_2 از N_2
- کاربردهای کاتالیستی
  - شکست کاتالیزوری هیدروکربنها



http://edu.nano.ir

ماده متخلخل: زئولیت ها

- در فرآیندهای سنتز زئولیتهای مصنوعی، ساختار محصول نهایی تا حدودی قابل کنترل است.
- با استفاده از ترکیباتی می توان به حفره هایی با بیشینه اندازه دست یافت.
- در راستای رسیدن به حفره های بزرگتر:
  - ازتغییر Si به Al^{3+} / P^{5+} و دیگر گونه های جامد چهاروجهی اکسی آنیون همشکل، استفاده می شود.
- پایداری گرمابی (Hydrothermal) زئولیتهای مصنوعی، کمتر از گونه های آلومینیوم سیلیکات می شود.



http://edu.nano.ir

بحث و نتیجه گیری

- ترکیبات با تخلخل نانو یکی از مهمترین گروه از نانوساختارها را تشکیل می دهند.
- مزایایی همچون سطح فعال بالا، واکنش پذیری زیاد و خصوصیات عایق بودن، کاربرد این ترکیبات را در زمینه های مختلف، گسترده می سازد.
- برهمکنش حفره ها با مولکولهای میزبان بر اساس شیمی ابرمولکولی قابل بررسی است.
- با کنترل محیط فیزیکی-شیمیایی حفره ها می توان خصوصیات جدیدی را در برهمکنش با مولکولهای میهمان فراهم آورد و ساختار را در راستای کاربردهای بیشتر بهینه ساخت.

http://edu.nano.ir

مشارکت در توسعه سیستم جامع آموزش فناوری نانو

سیستم جامع آموزش فناوری نانو با مشارکت دانشجویان و علاقه مندان در مقاطع دکتری وکارشناسی ارشد گرایش های مختلف فناوری نانو و سایر رشته های مرتبط با این فناوری نوین در حال توسعه است. لذا از تمامی اساتید، دانشجویان، متخصصین و علاقه مندان تقاضا می گردد نظرات، پیشنهادات و انتقادات خود را به منظور توسعه هر چه بهتر این سیستم با سایت آموزش فناوری نانو در میان بگذارند.

Edu@nano.ir

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
کارگروه ترویج و فرهنگ سازی عمومی

پایان

Edu@nano.ir