عنوان: مواد نانومتخلخل (1)

نویسندگان : ۱- میثم هادیان
۲- امیر لندرانی اصفهانی

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

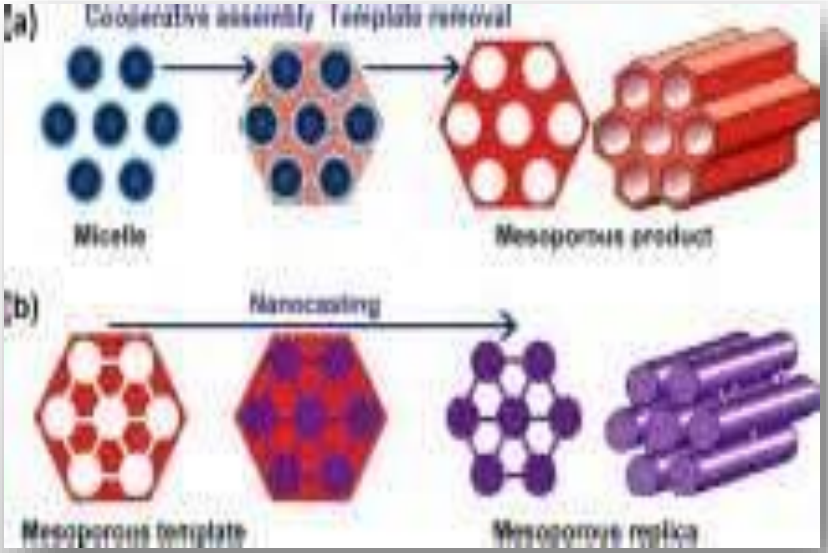
درس؛ نانو ساختارهای متخلخل

جلسه؛ اول

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.

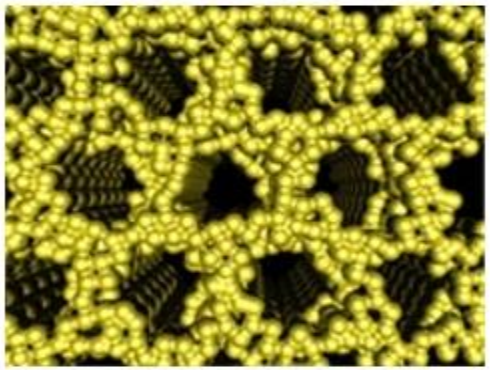
مواد نانو متخلخل

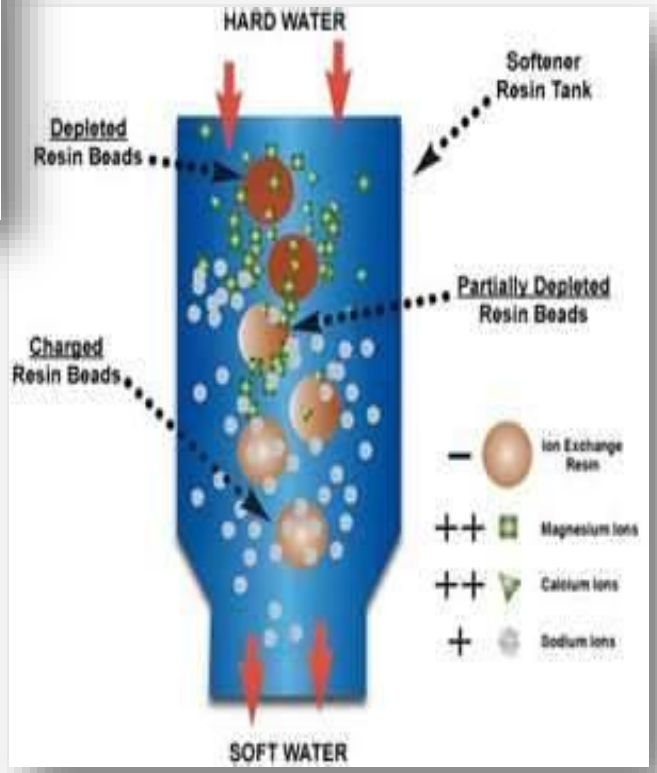
- مواد نانومتخلخل دارای حفره هایی در ابعاد نانو هستند.
- حجم زیادی از ساختار مواد نانومتخلخل را فضای خالی تشکیل می دهد.
- موارد زیر از جمله ویژگیهای مهم مواد نانومتخلخل می باشند:
- نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا
- نفوذپذیری یا تراوایی زیاد
- گزینش پذیری خوب
- مقاومت گرمایی و صوتی



مواد نانو متخلخل

- با توجه به ویژگیهای ساختاری مواد نانومتخلخل، از آنها در موارد زیر استفاده می شود:
- به عنوان تبادل گر یونی (Ion Exchanger)
- به عنوان جداکننده (Separator)
- به عنوان کاتالیزور
- به عنوان حس گر
- به عنوان غشا
- به عنوان مواد عایق

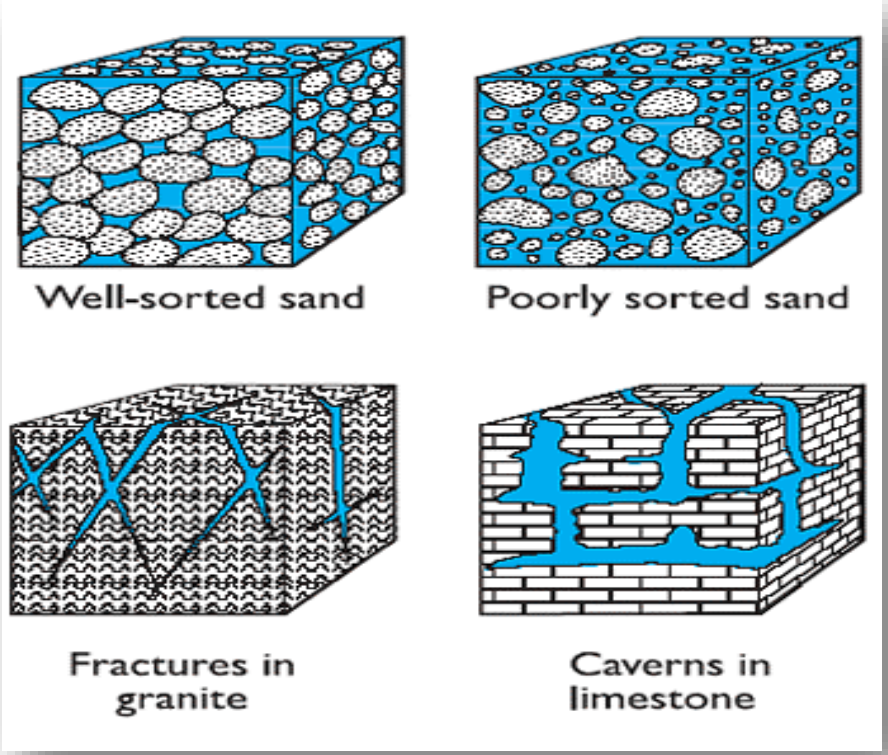




http://edu.nano.ir

تعریف تخلخل

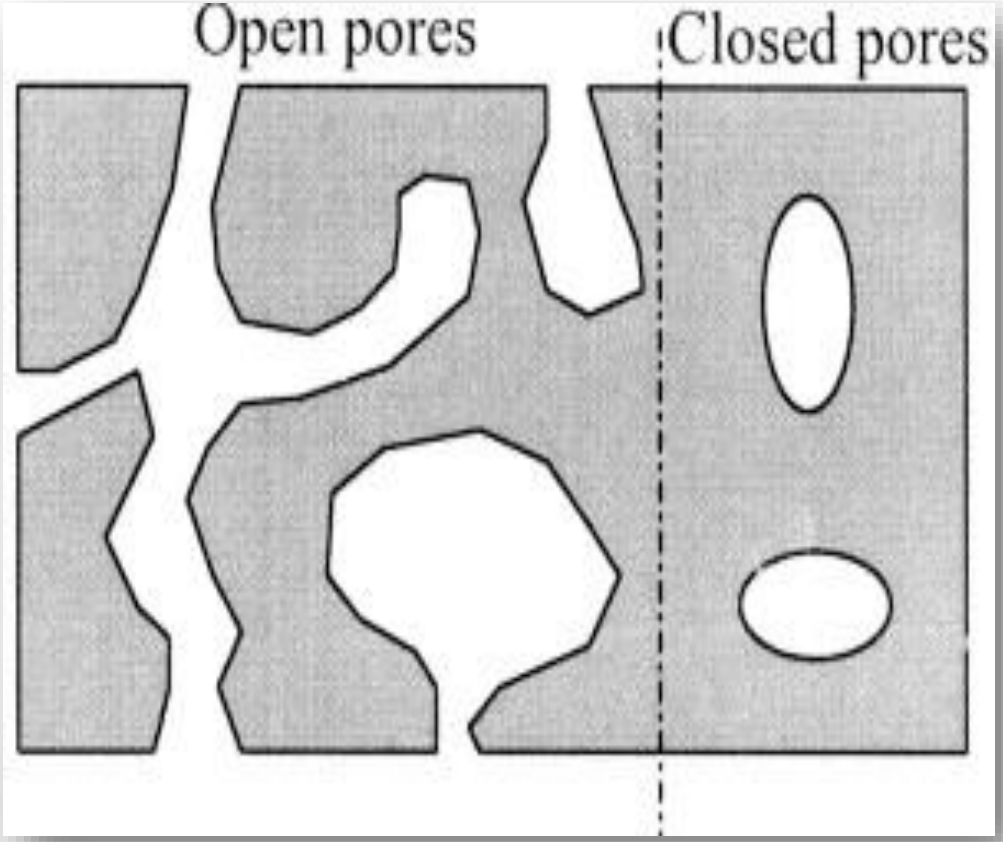
- نسبت حجمی فضای خالی ماده متخلخل به حجم کل ماده تخلخل (Porousity) نامیده می شود.
- به موادی که تخلخل آنها بین ۰/۲ تا ۰/۹۵ باشد نیز مواد متخلخل (Porous) می گویند.



http://edu.nano.ir

تعریف تخلخل

- حفره ای که متصل به سطح آزاد ماده است حفره باز (**Open Pore**) نام دارد.

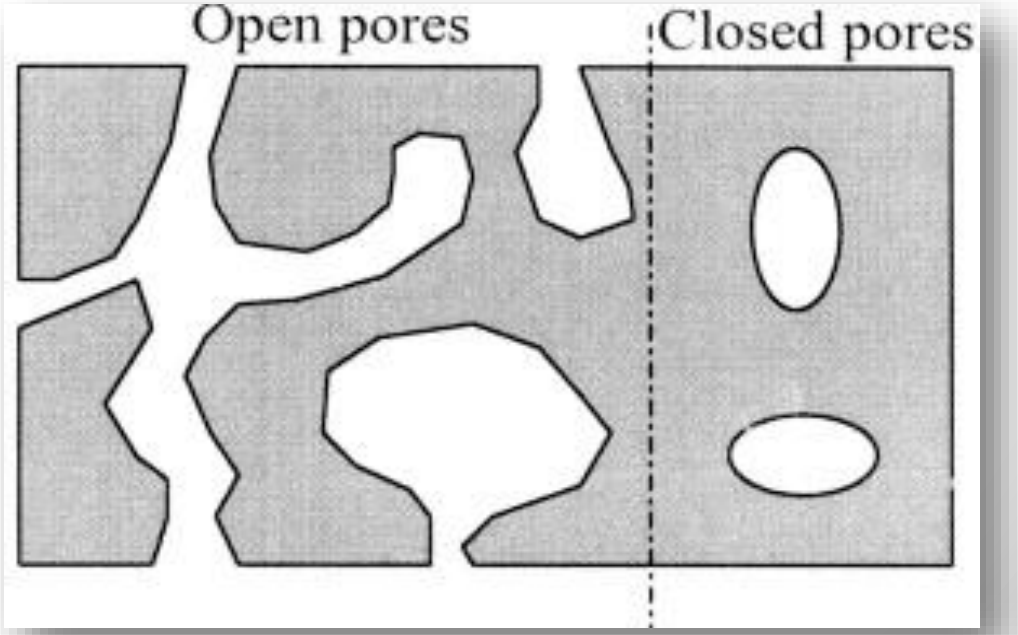


- کارایی حفره های باز:
- برای صاف کردن
- به عنوان غشا
- برای جداسازی
- کاربردهای شیمیایی مثل:
- کاتالیزور
- کروماتوگرافی
- **Chromatography**:جداسازی مواد با استفاده از رنگ آنها

http://edu.nano.ir

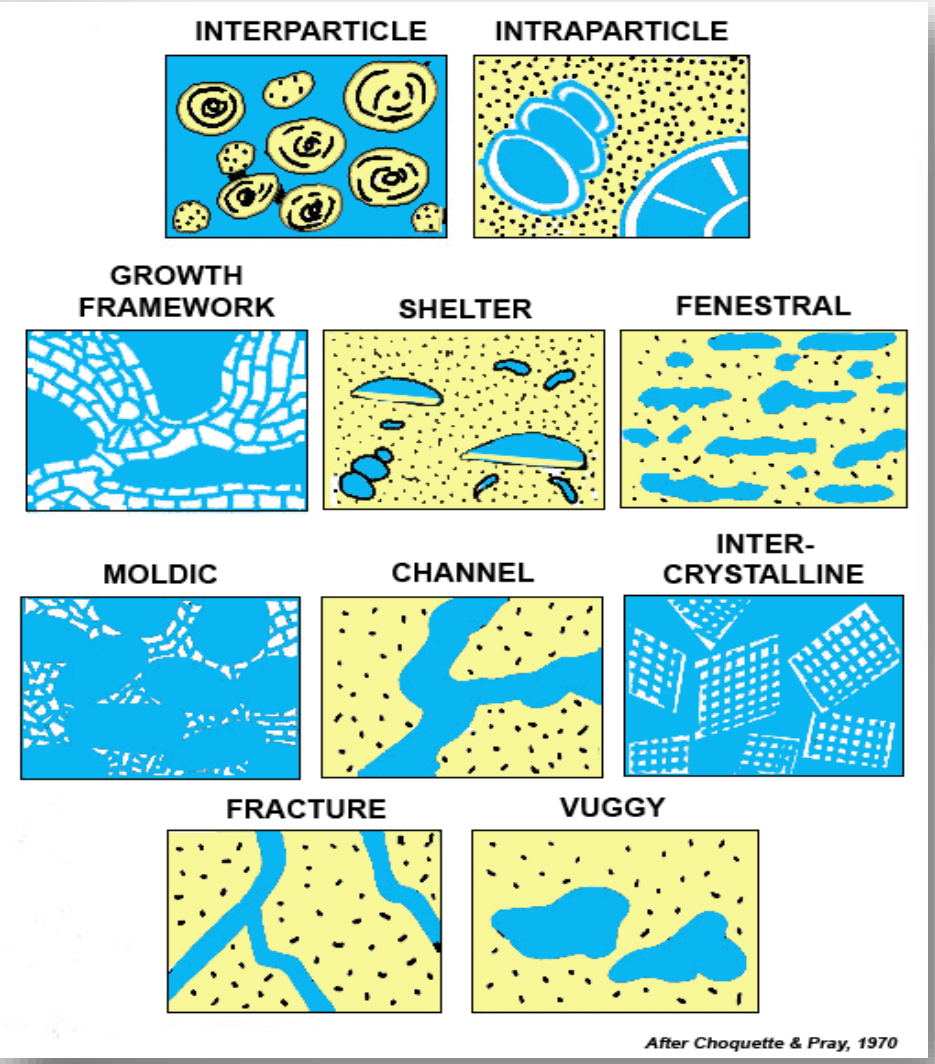
تعریف تخلخل

- به حفره ای که دور از سطح آزاد ماده است حفره بسته (Closed Pore) می گویند.
- وجود حفره بسته تنها سبب افزایش مقاومت گرمایی و صوتی و کاهش وزن ماده شده و در کاربردهای شیمیایی سهمی ندارد.

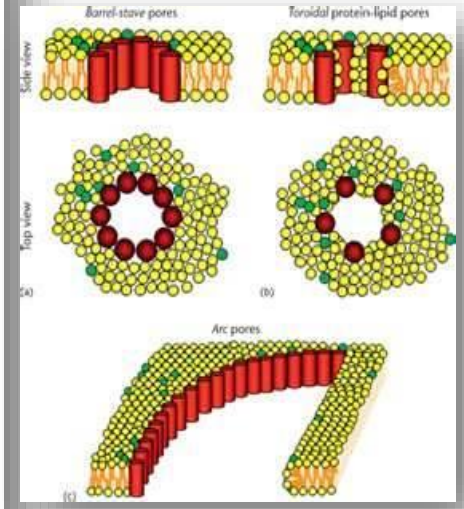


http://edu.nano.ir

انواع تخلخل



- حفره ها اغلب با اشکال زیردیده می شوند:



- کروی
- استوانه ای
- شیاری
- قیفی شکل
- آرایش شش گوش (Hexagonal)
- تخلخلها می توانند صاف یا خمیده

همراه با چرخش و پیچش باشند.

http://edu.nano.ir

دسته بندی مواد نانومتخلخل:
بر اساس اندازه حفره

- اتحادیه جهانی شیمی محض و کاربردی (IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry) مواد متخلخل را به صورت زیر نام گذاری کرده است:
- میکرومتخلخل (Microporous): دارای حفره هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر.
- مزومتخلخل (mesoporous): دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر.
- ماکرومتخلخل (Macroporous): دارای حفره هایی با قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر.
- بر اساس تعریف مصطلح نانوفناوری، عبارت نانومتخلخل (Nanoporous) برای موادی که دارای حفره هایی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند به کار می رود.

http://edu.nano.ir

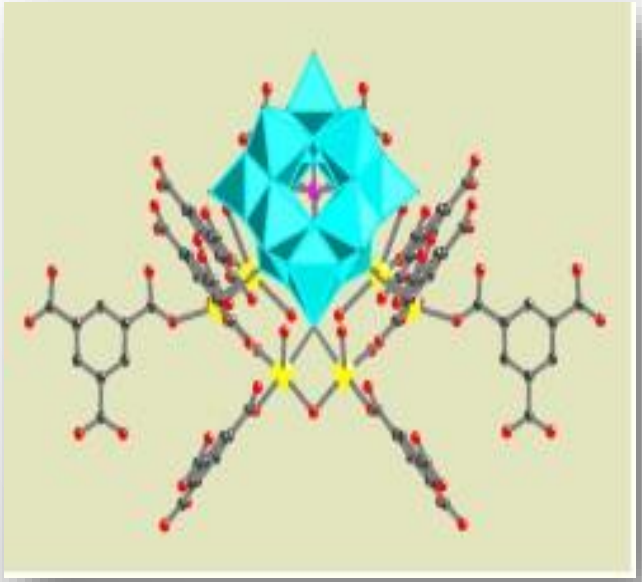
مقایسه برخی از مواد نانومتخلخل

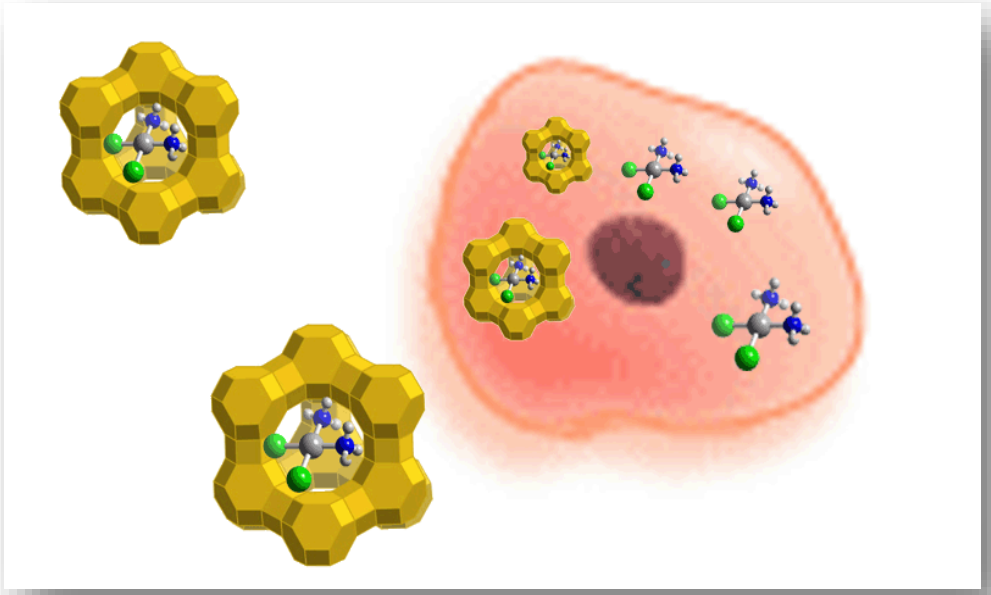
بسپار	کربن	شیشه	زئولیتها	اکسیدها	فلزی
مزو- ماکرو	میکرو- مزو	مزو- ماکرو	میکرو- مزو	میکرو- مزو	مزو- ماکرو
بیش از 6/0	3/0 تا 6/0	3/0 تا 6/0	3/0 تا 7/0	3/0 تا 6/0	1/0 تا 7/0
کم تا متوسط	کم تا متوسط	زیاد	کم	کم تا متوسط	زیاد
کم تا متوسط	کم	قوی	ضعیف	ضعیف تا متوسط	قوی
کم	زیاد	خوب	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد	زیاد
کم تا متوسط	زیاد	زیاد	زیاد	خیلی زیاد	زیاد
کم	زیاد	زیاد	کم تا متوسط	متوسط	متوسط
کوتاه	بلند	بلند	متوسط تا بلند	بلند	بلند

http://edu.nano.ir

دسته بندی مواد نانومتخلخل:
بر اساس مواد تشکیل دهنده

- مواد نانومتخلخل آلی
- مواد نانومتخلخل معدنی





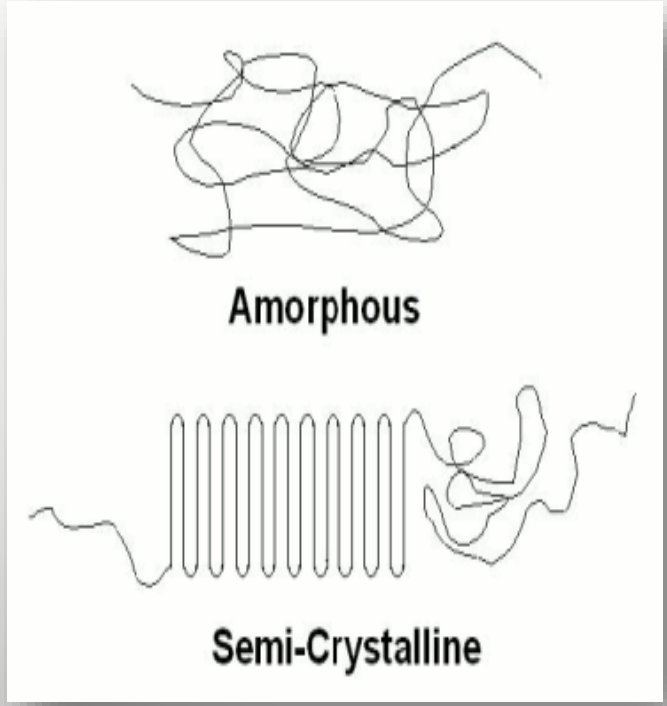
مروری بر مواد نانومتخلخل آلی

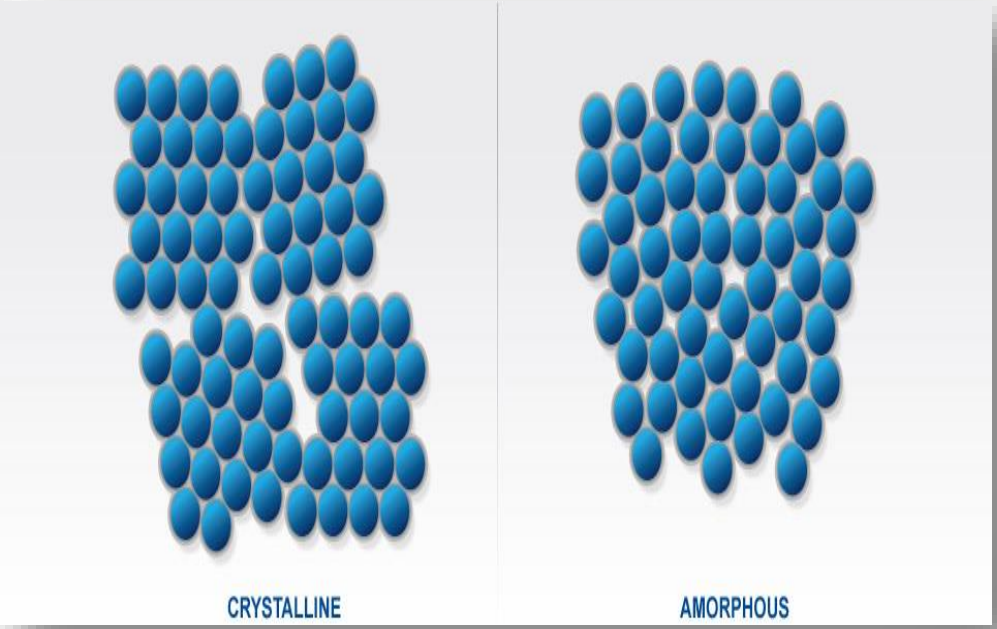
	کربنی	بسپاری
مثال	الیاف کربن کربن شیشه ای (Glassy Carbon) کربن فعال	پلی اتیلن تری متاکریلات پلی استایرن / دی وینیل بنزن
روش سنتز	کربن دار کردن و فعال سازی (Carbonization and Activation) مواد آلی در دمای بالا	سنتز قالبی همراه با بسپارش (polymerization)، قالب ریزی مولکولی (Molecular Iimprinting)
کاربرد	تصفیه ی آب، الکترونیک، جداسازی گازها، کاتالیزور	غشا

http://edu.nano.ir

دسته بندی مواد نانومتخلخل:
بر اساس نظم ساختار

- ساختارهای بلوری (Crystalline) یا منظم (Ordered):
  - دارای آرایش ساختاری منظمی هستند.
- ساختارهای بی شکل (Amorphous) یا بی نظم (Disordered):
  - نظم خاصی در آرایش ساختاری خود ندارند.



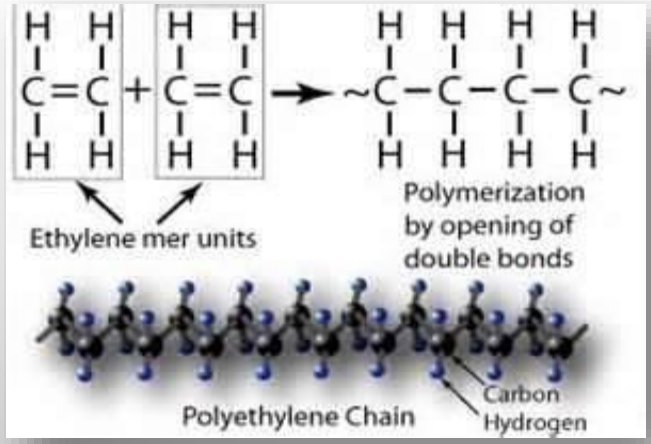


http://edu.nano.ir

تقسیم بندی مواد نانومتخلخل آلی

- مواد کربنی:
- کربن فعال (**Activated Carbon**)، کربنی است که حفره های بسیار زیادی دارد.

- مهم ترین کربن از دسته مواد میکرومتخلخل است.
- مواد بسپاری (**Polymeric**):
- مواد نانومتخلخل بسپاری به دلیل ساختار انعطاف پذیر خود، حفره های پایداری ندارند.

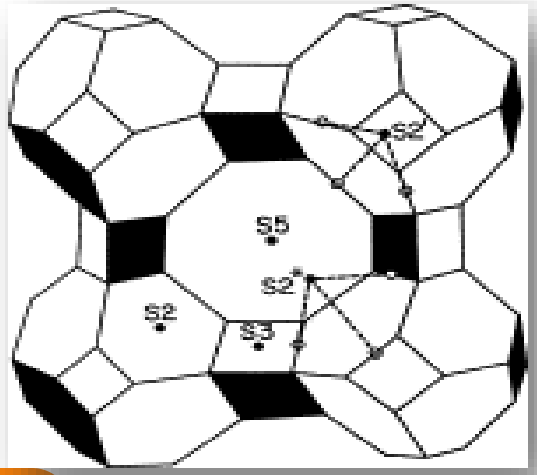


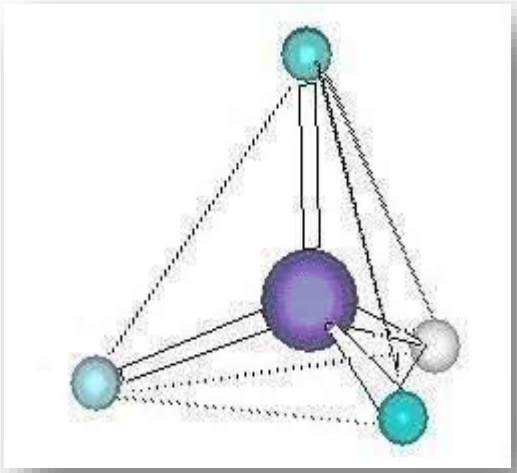
- تنها چند ترکیب محدود از این نوع وجود دارد.

http://edu.nano.ir

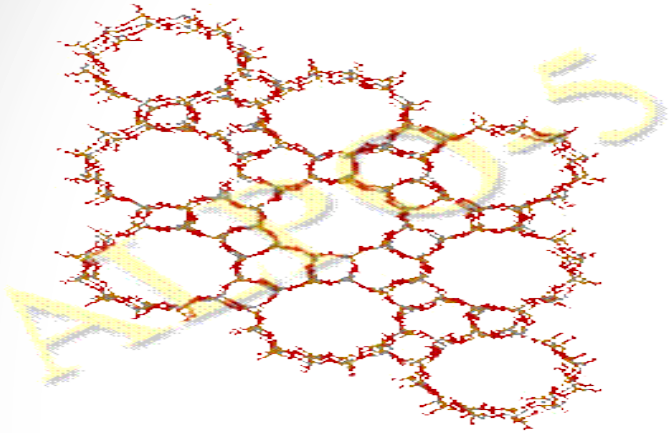
مواد نانومتخلخل معدنی: مواد میکرومتخلخل

- زئولیتها:
- مهمترین ترکیبات میکرومتخلخل با ساختار منظم بلوری و حفره دار با بار ذاتی منفی هستند.
- ساختار زئولیتی از قطعات چهاروجهی (Tetrahedral) با چهار اتم اکسیژن و یک اتم مرکزی مثل آلومینیوم، سیلیکون، گالیم یا فسفر تشکیل شده است.

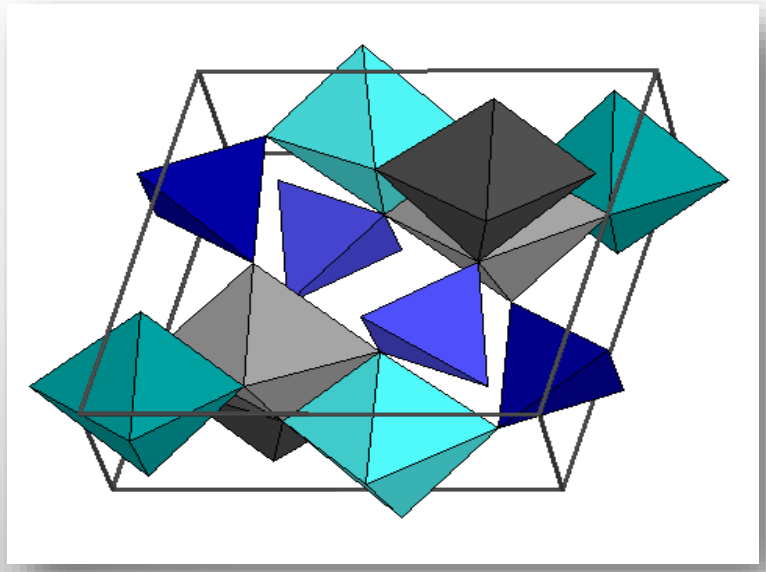




مواد نانومتخلخل معدنی: مواد میکرومتخلخل



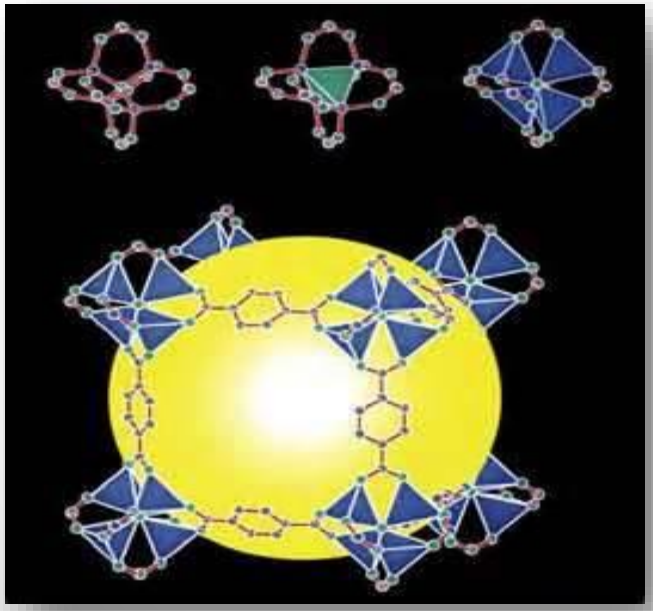
- زئولیتها به دو دسته اصلی تقسیم می شوند:
- آلومینوفسفاتها (Alumino-phosphates)
- آلومینوسیلیکاتها (Alumino-silicate)
- ویژگیهایی زئولیتها:
- قدرت اسیدی بالا همراه با گزینش پذیری
- سطح ویژه زیاد
- پایداری گرمایی بالا



http://edu.nano.ir

مواد نانومتخلخل معدنی: چهارچوب فلزی -آلی

- چارچوب فلزی-آلی (MOF: Metal-Organic Framework):
- از واحدهای یون فلزی یا خوشه (Cluster) معدنی و گروههای آلی به عنوان اتصال دهنده تشکیل شده است.
- اتصال این گروهها به هم، حفره ای با شکلی معین مانند کره یا هشت وجهی به وجود می آورد.

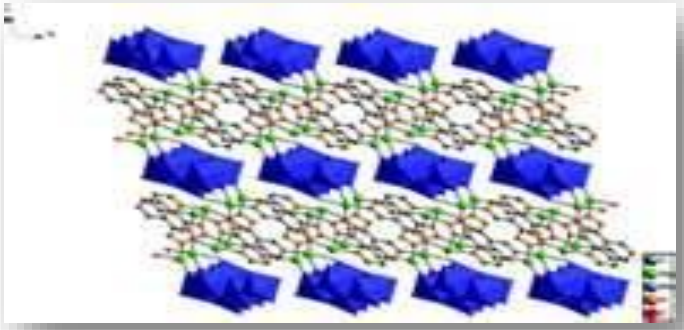


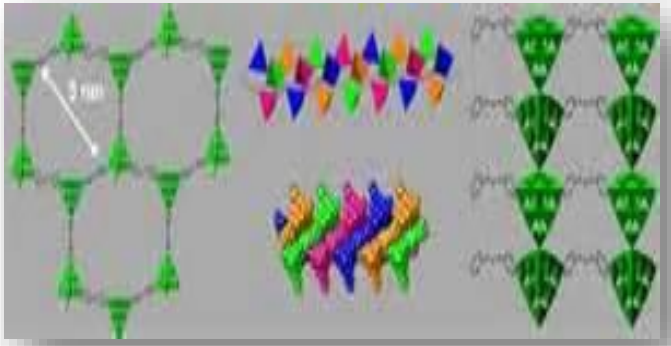
- ویژگی بارز MOF:
- چگالی کم
- سطح ویژه بالای

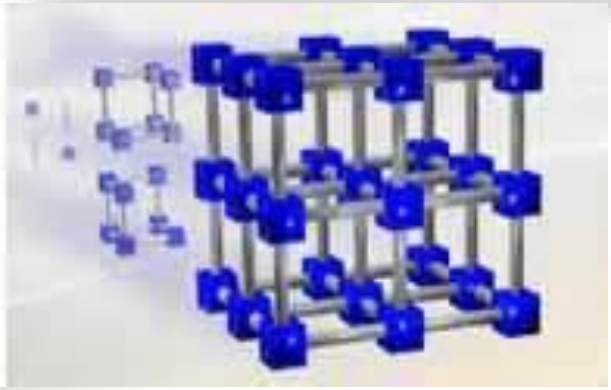
http://edu.nano.ir

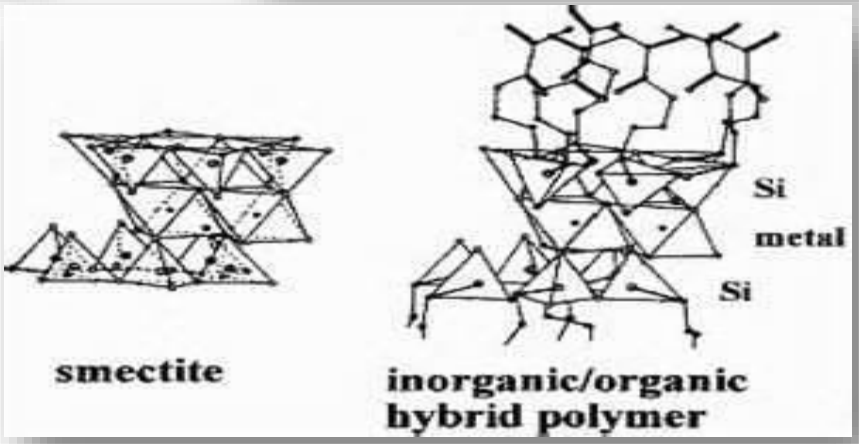
مواد نانومتخلخل معدنی: هبریدهای آلی- معدنی

- هیبریدهای آلی- معدنی (Inorganic-organic Hybrids):
- از قطعاتی معدنی تشکیل شده اند که توسط واحدهای آلی به هم متصل هستند.





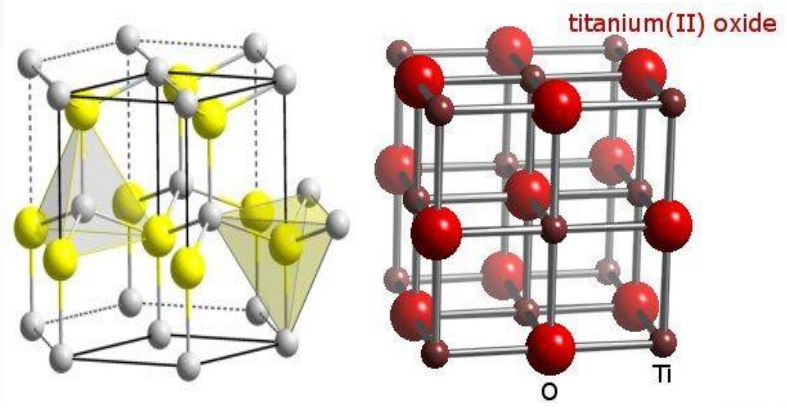


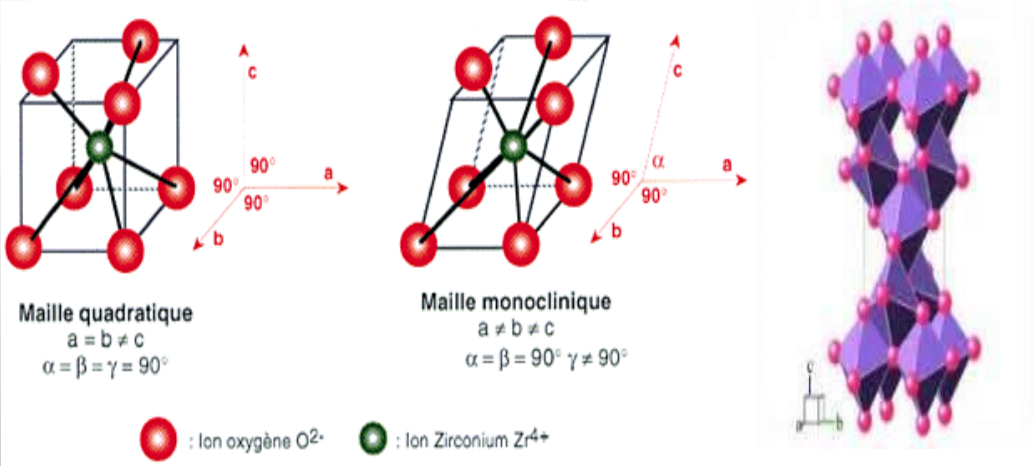


http://edu.nano.ir

مواد نانومتخلخل معدنی: مواد مزومتخلخل

- سیلیکا:
- ترکیبات MCM(Mobile Composition of Matter)، معروفترین سیلیکای مزومتخلخل هستند.
- اکسید فلزات و سایر ترکیبات مزومتخلخل:
- اکسیدهای نانومتخلخل فلزات مثل:
- تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)
- روی اکسید (ZnO)
- زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2)
- آلومینا (Al_2O_3)

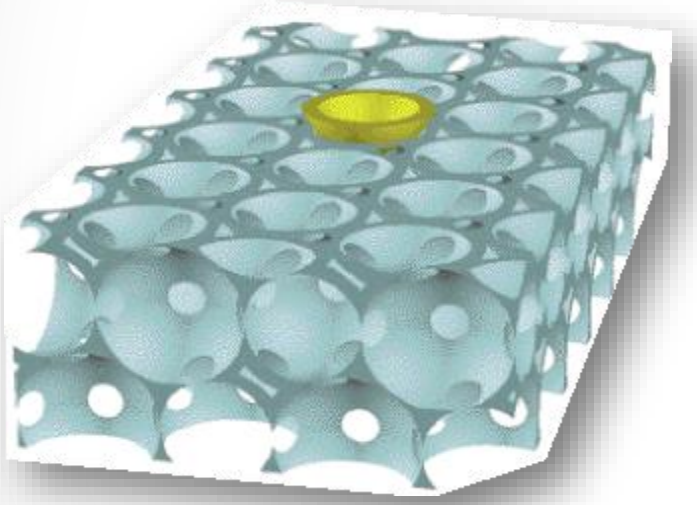


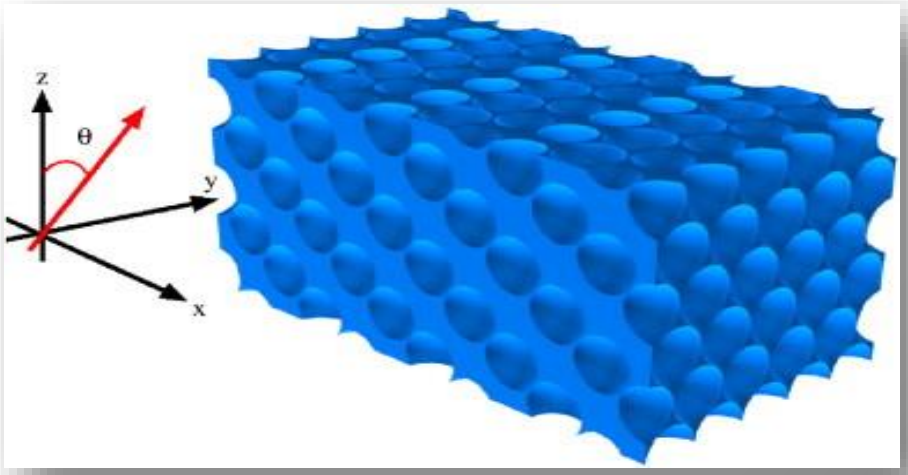


http://edu.nano.ir

مواد نانومتخلخل معدنی: مواد ماکرومتخلخل

- بلور کلوییدی (Opal or Colloidal Crystal):
- از مجموعه کره هایی مانند سیلیکا ساخته می شود که فضای بین آنها خالی است.
- بلور کلوییدی معکوس (Inverted Opal):
- کره ها توخالی و فضای بین آنها پر است.





http://edu.nano.ir

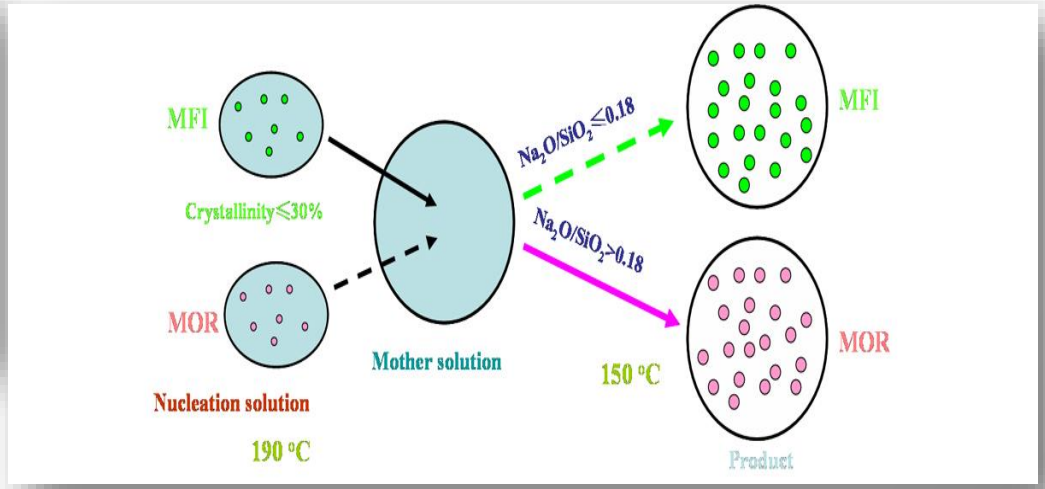
مروری بر مواد نانومتخلخل معدنی

	زئولیت	چارچوب فلز-آلی	سیلیکا	اکسید فلزات	بلور کلوییدی
مثال	آلومینوفسفات آلومینوسیلیکات گالوفسفات	MOF-5 IRMOF-6 IRMOF-8	MCM-41 MCM-48 MCM-50	تیتانیوم‌دی‌اکسید وانادیوم‌اکسید آلومینیوم‌اکسید	کره های سیلیکا کره های latex
روش سنتز	آب‌گرمایی (Hydrothermal)	حلال‌گرمایی (Solvothermal)، امواج ریزموج، امواج فراصوت (Ultrasound)	سل-ژل سنتز با استفاده از الگو	سنتز با استفاده از الگو با مواد فعال سطحی (Surfactant)	سنتز با استفاده از الگو
کاربرد	تبادل یون و تصفیه ی آب، غربال گری مولکولی	ذخیره و جداسازی گازها، آزادسازی دارو، کاتالیزور، الکترونیک	کاتالیزور، عایق	کاتالیزور و کاتالیزور نوری، حس گر گاز و رطوبت	صافی، لیزر، تراشه ی نوری

http://edu.nano.ir

روشهای سنتز عمومی

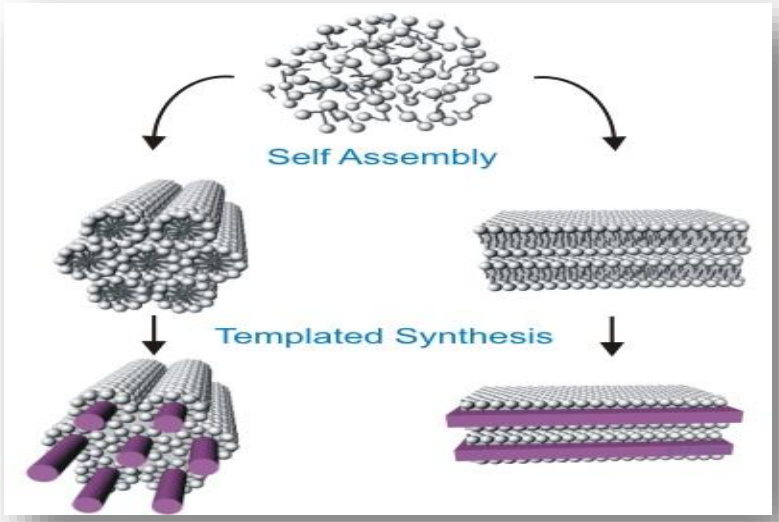
- روش ریزموج (MW: Microwave) و هیدروترمال (Hydrothermal):
- برای سنتز مواد نانومتخلخل...
- ژل آبی شامل مواد اولیه و مواد کمکی واکنش مانند عاملهای هدایت ساختار (Structure-directing Agents)، محیط واکنش را تشکیل می دهند.
- گرمای واکنش توسط امواج ریزموج تأمین می شود.



http://edu.nano.ir

روشهای سنتز عمومی

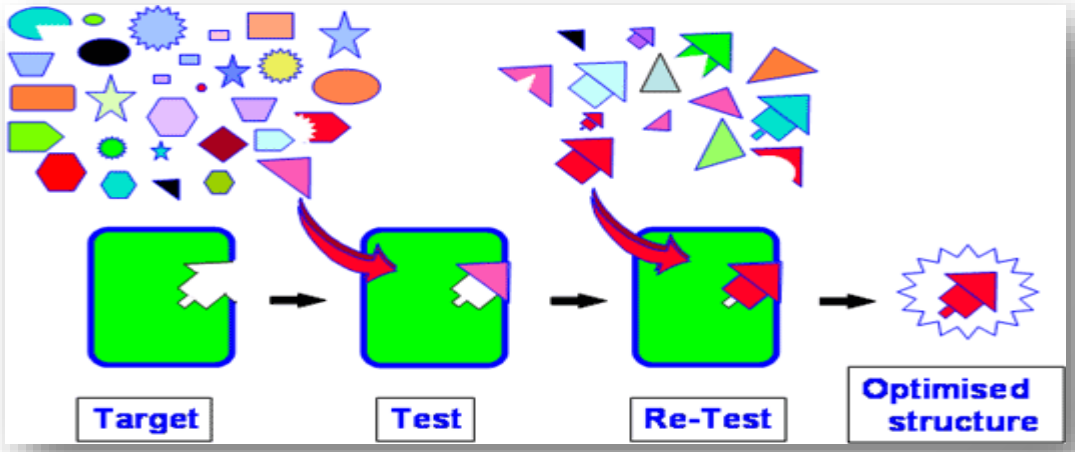
- روش سنتز با استفاده از الگو (Templated Synthesis):
- در این روش، برای ایجاد حفره از مولکولها یا دسته ای از مولکولها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده می شود.
- بعد از رشد ماده، قالب توسط روشهای فیزیکی و شیمیایی حذف می شود.
- مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و اندازه حفره است.



http://edu.nano.ir

مشخصه یابی و اندازه گیری تخلخل

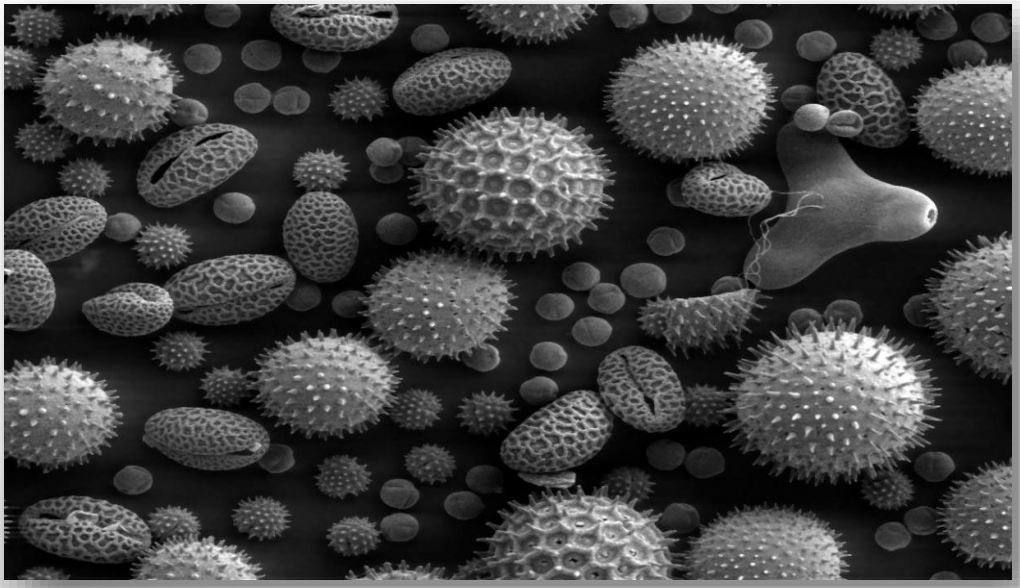
- بررسی ساختار مواد نانومتخلخل، به شناخت ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی این مواد کمک می کند.
- اندازه و شکل حفره ها، شیارها و مجراها، توانایی غربال کردن مولکولها را نشان می دهد.
- کوئوردیناسیون، حالت اکسایش و قدرت پیوند فلزات واسطه که بار ساختار را خنثی می کنند، فعالیت و گزینش پذیری در واکنشها را مشخص می کند.



http://edu.nano.ir

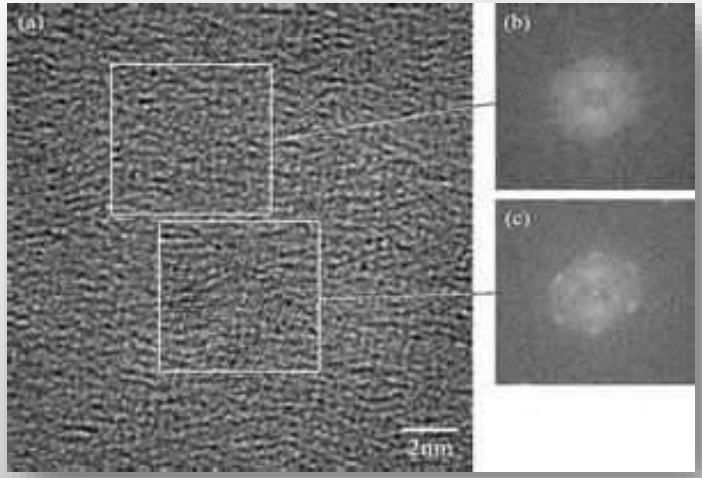
روشهای میکروسکوپ الکترونی

- مهمترین مزیت این روشها، به دست آوردن یک تصویر واضح از ساختار است.
- روش میکروسکوپ الکترونی روبشی:
- SEM: Scanning Electron Microscopy:
  - تصاویر واضحی از مواد نانومتخلخل در اختیار می گذارد.



روشهای میکروسکوپ الکترونی

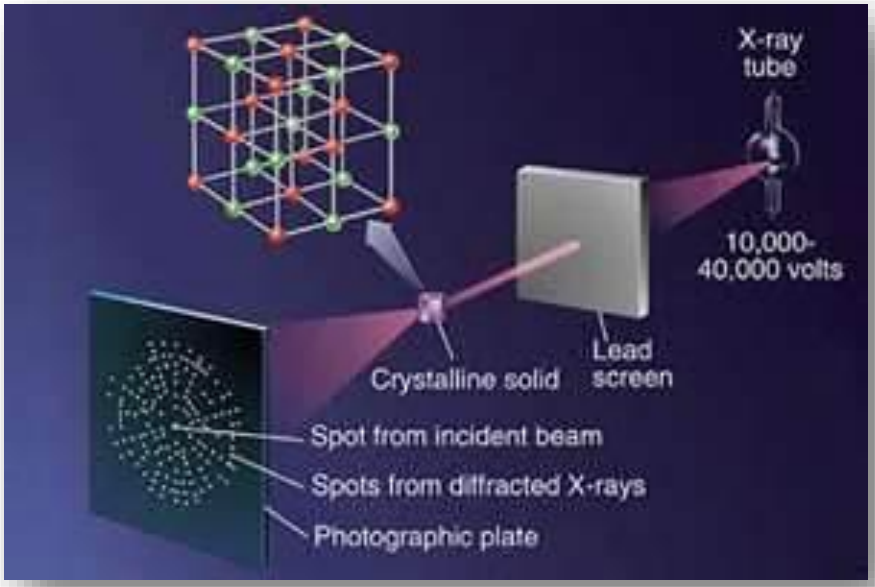
- میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا:
- HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy:
  - روشی برای مطالعه ترکیبات جامد مزومتخلخل و بیشکل است.
  - توزیع و اندازه حفره ها را نشان می دهد.
  - تنها روشی است که می تواند حضور حفره های مزو و میکرو را در یک ترکیب کامپوزیتی به طور هم زمان تشخیص دهد.



http://edu.nano.ir

روشهای پراش (Diffraction Methods)

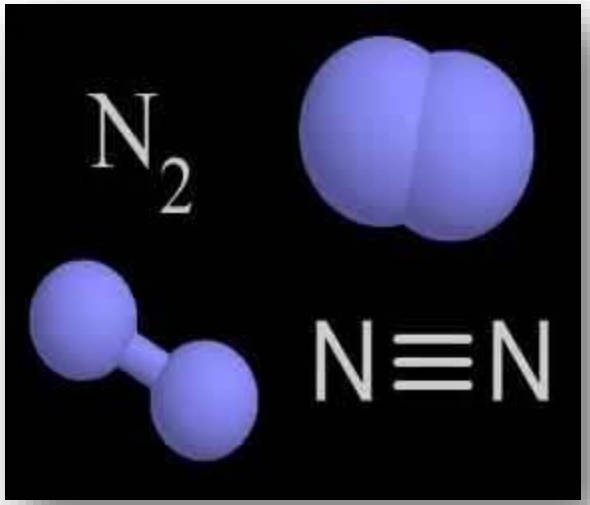
- این روشها شامل پراش نوترون و پرتوی ایکس (XRD: X-Ray Diffraction) هستند.
- با پراکنده شدن پرتوها توسط هسته و الکترونهای اتم، ساختار کلی را تشخیص داده و اندازه حفره، سطح ویژه، حجم و شکل فضایی حفره را در اختیار می گذارند.

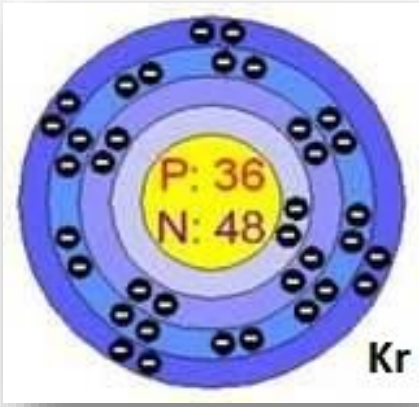


http://edu.nano.ir

روش جذب گاز
(Gas Adsorption Method)

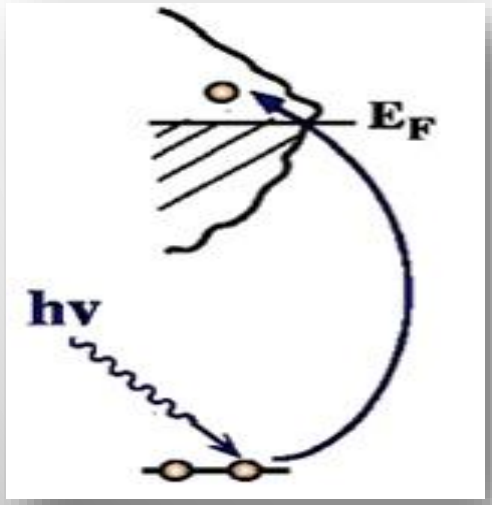
- روش جذب گاز برای مواد میکرو و مزومتخلخل به کار می رود.
- در آن گازهایی مثل نیتروژن (N_2)، کریپتون (Kr) و کربن دی اکسید (CO_2) به صورت فیزیکی، جذب سطح ماده می شوند تا از مقدار گاز جذب شده، مقدار سطح ماده مشخص شود.

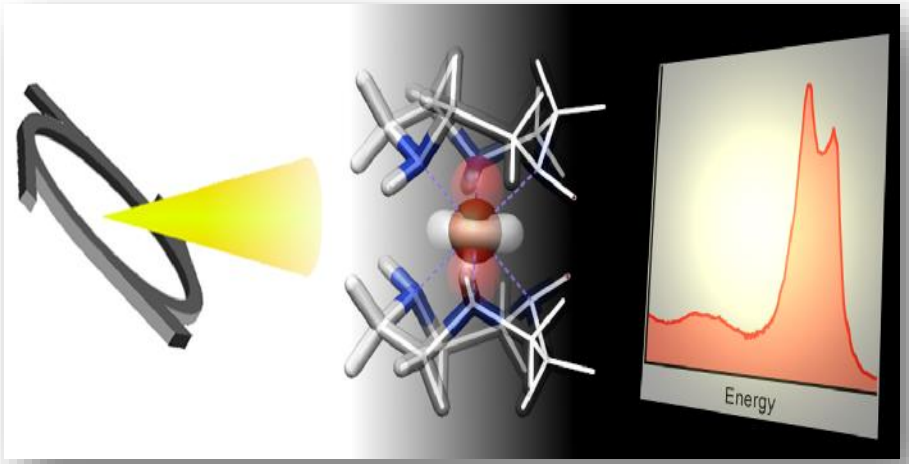




روش طیف بینی جذب پرتوی ایکس

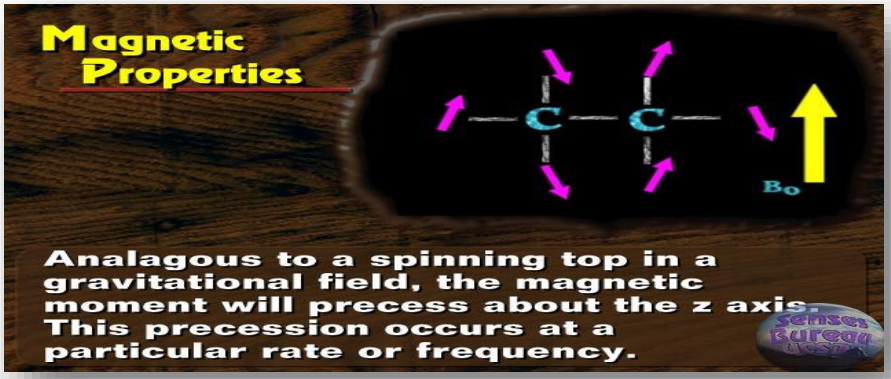
- روش طیف بینی جذب پرتوی ایکس:
- **(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)**
- **XAS** یکی از روشهای اختصاصی مطالعه مواد میکرو و مزومتخلخل است.
- مبنای آن، جذب پرتوی ایکس است.
- اطلاعاتی از اتصالات و اتمهای مجاور یک اتم می دهد.





روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته

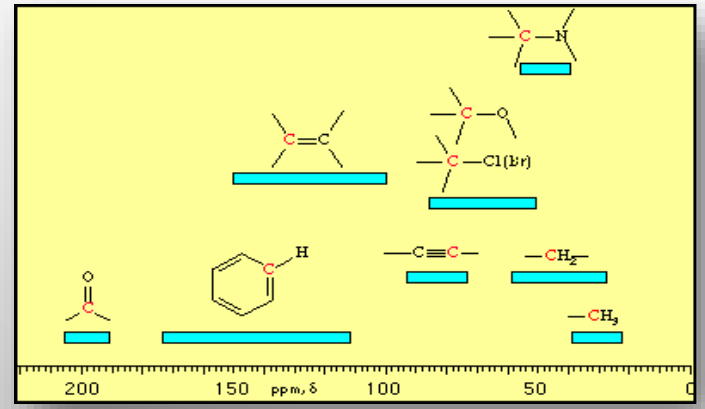
- روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته:
- **NMR: Nuclear Magnetic Resonance**
- **NMR** با استفاده از چرخش (Spin) مغناطیسی هسته، اطلاعات زیادی از خواص ساختاری بلور را فراهم می کند مثل:

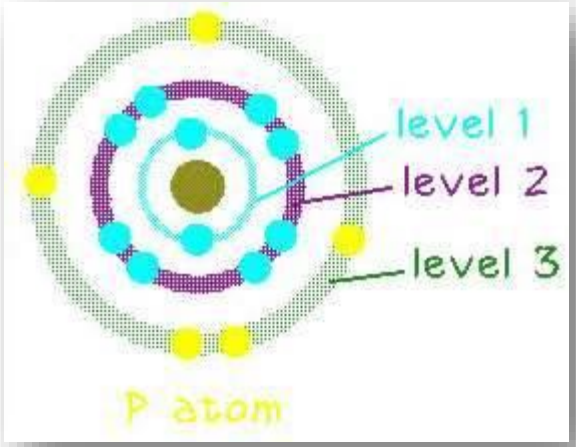


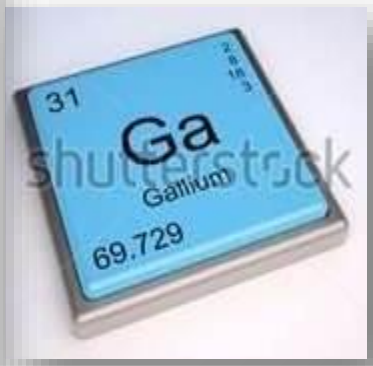
- مکان و نوع چارچوبها
- اتمها و گونه های اطراف آنها
- در این روش، فرکانس رادیویی جذب شده توسط هسته های اتمی فعال، نسبت به محیط شیمیایی اطراف هسته تغییر می کند.

روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته

- هسته های سیلیسیوم (^{29}Si)، آلومینیوم (^{27}Al)، فسفر (^{31}P) و گالیوم (^{69}Ga و ^{71}Ga) در ساختار اصلی فعال اند.
- هسته های کاتیونهای جبران کننده بار ساختار مانند هیدروژن (^{1}H)، سدیم (^{23}Na)، لیتیم (^{7}Li) و سزیم (^{133}Cs) در این روش، فعال هستند.
- جابه جایی شیمیایی (Chemical Shift) یعنی جابه جایی مکان قله ها (Peak) در محور بسامد (Frequency) طیف NMR، نوع و تعداد اتمهای مجاور را نشان می دهد.







سایر روشها

- روش تخلخل سنجی جیوه (MP: Mercury Porousimetry):
- با استفاده از تزریق جیوه با فشار زیاد به حفره ها، ویژگهای ماده نانومتخلخل را با توجه به جیوه مصرفی تعیین می کنند.
- روش طیف بینی عمر نابودی پوزیترون (PALS: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy):
- برای تشخیص نقص در ساختار مواد جامد به کار می رود.
- بر پایه تابش پوزیترون و اندازه گیری مقدار پوزیترون تبدیل شده به پرتوی گاما (هر پوزیترون به دو فوتون گاما تبدیل می شود) استوار است.
- اطلاعاتی از حفره ها و حتی حفره های بسته داخلی را فراهم می کند.

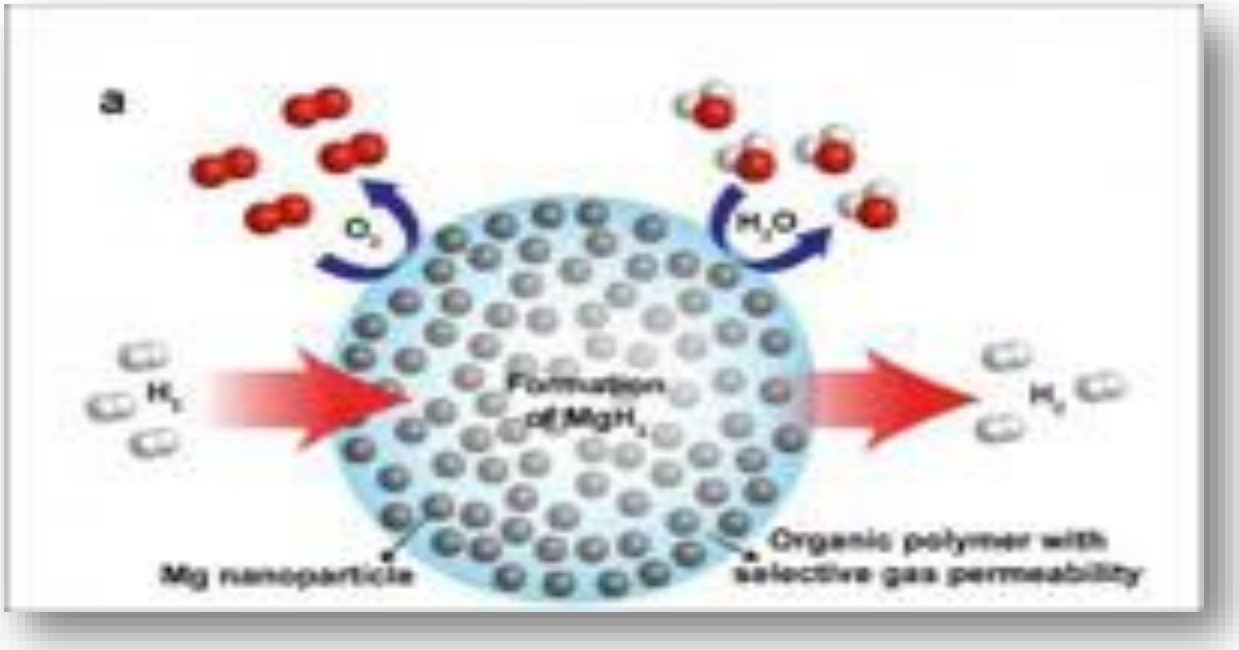
http://edu.nano.ir

کاربردها

- جداسازی و حذف آلاینده ها:
- توسط حفره های مواد نانومتخلخل به عنوان غربالهای مولکولی (Molecular Sieves)، جداسازی موارد زیر به خوبی انجام می شود:
- جداسازی گزینشی مولکولها با توجه به شکل و اندازه آنها
- جداسازی و حذف آلاینده هایی مثل:
  - سولفور دی اکسید (SO_2)
  - کربن اکسیدها
  - نیتروژن اکسیدها

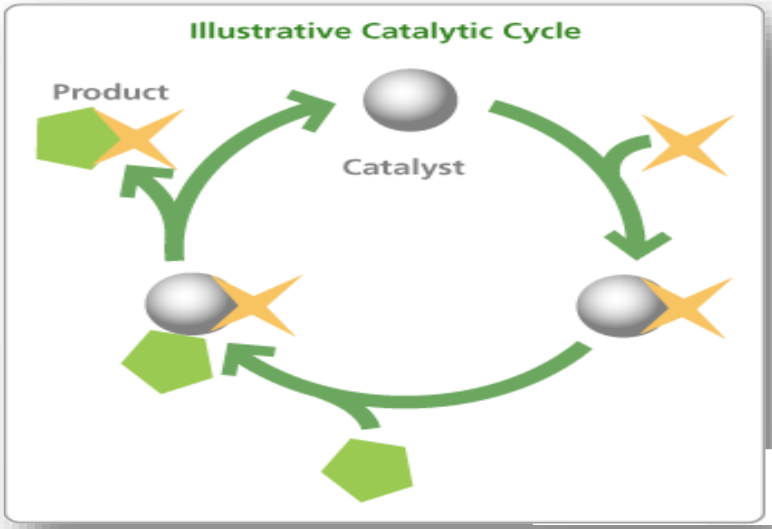
کاربردها

- تولید و ذخیره انرژی (Hydrogen Generation and Storage):
- تولید و ذخیره گاز هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی پاک می تواند در حفره های مواد نانومتخلخل انجام شده و در زمان استفاده آزاد شود.



کاربردها

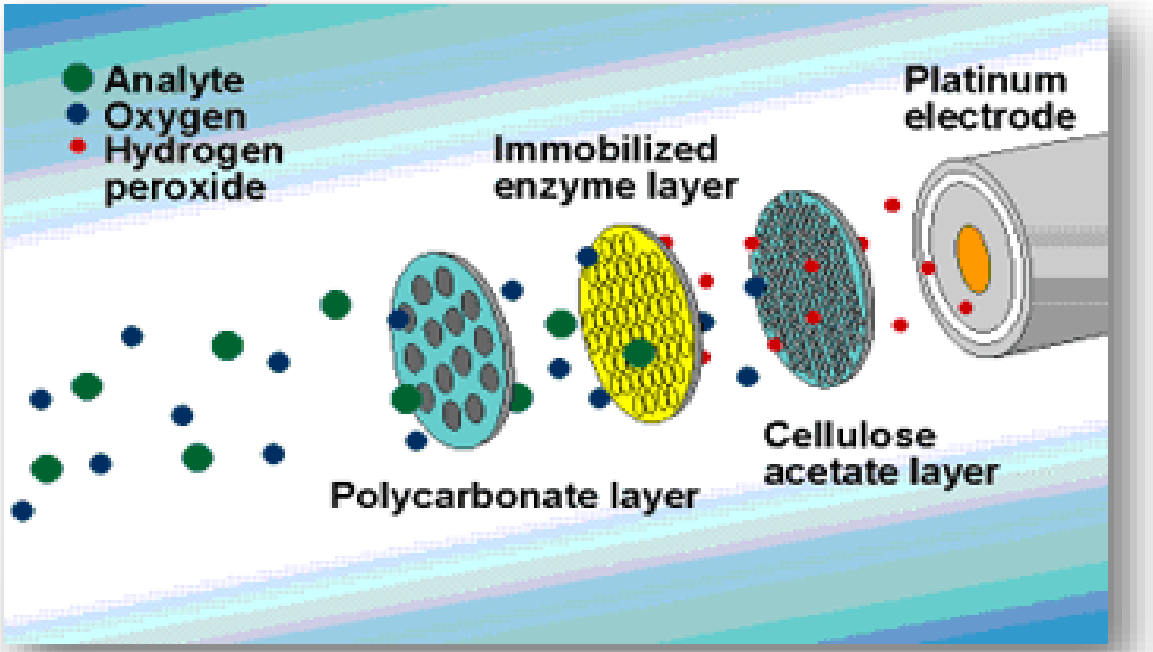
- کاتالیزور:
- مواد نانومتخلخل برای ساخت کاتالیزورهای بسیار فعال و گزینش پذیر به کار می روند چون:



- دارای سطح ویژه زیاد هستند.
- ساختار گزینش پذیر دارند.
- در واکنشهای کاتالیزوری به عنوان کاتالیزور یا بستر ذرات کاتالیزوری شرکت می کنند.

کاربردها

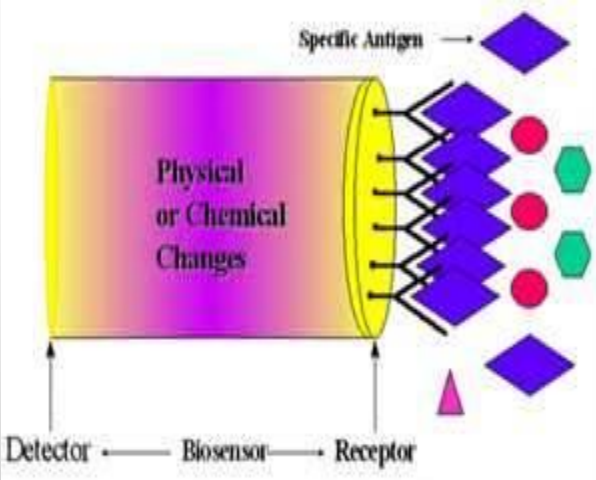
- حسگرها:
- مواد نانومتخلخل به دلیل سطح فعال بالا، نسبت به کوچکترین تغییرات محیط حساس بوده و گزینه خوبی برای حسگرهای گازهای سمی یا قابل اشتعال می باشند.

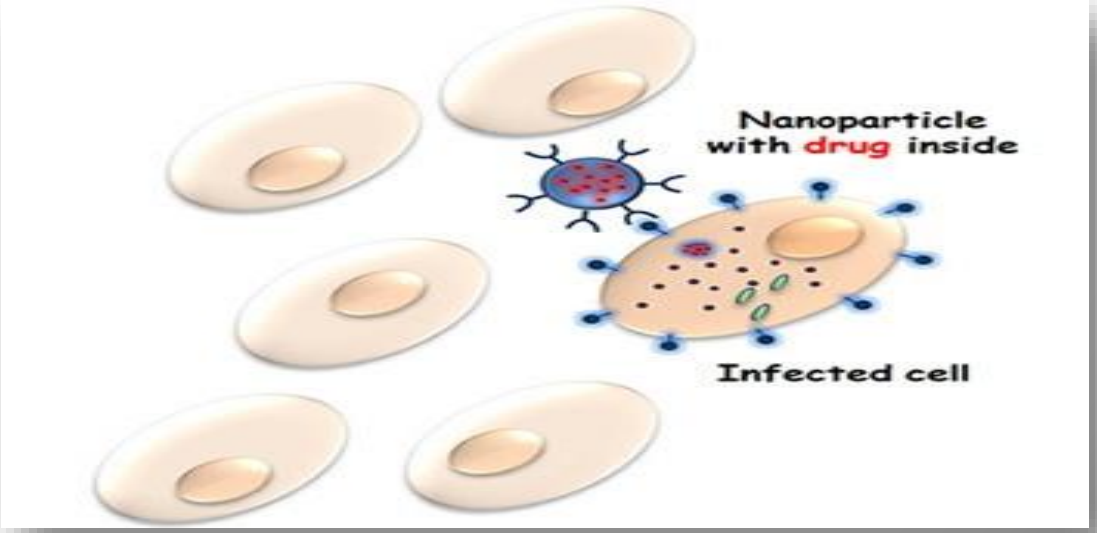


http://edu.nano.ir

کاربردها

- کاربردهای زیستی:
- مواد نانومتخلخل با ساختار گزینش پذیر و سطح ویژه عالی، می توانند:
- جداساز و حامل مولکولهای زیستی باشند.
- در فرآیندهای آزادسازی دارو (Drug Delivery) شرکت کنند.
- به عنوان زیست حسگر (Biosensor) به کار روند.





http://edu.nano.ir

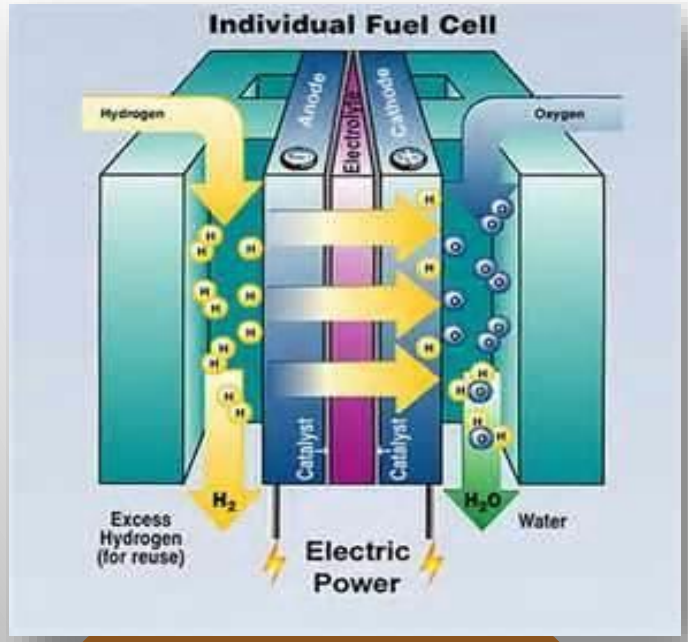
کاربردها

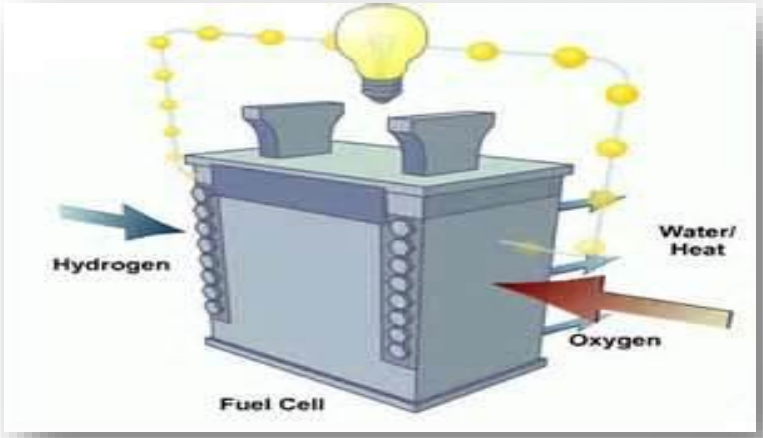
- تصفیه آب و پساب:
- در حفره های زئولیت، کاتیونهایی(مثل سدیم)، بار منفی ساختار را خنثی می کنند.
- این کاتیونها با کاتیونها و فلزات مضر داخل آب مثل فلزات سنگین (کادمیوم، جیوه و سرب)، عناصر پرتوزا (استرنسیوم و سزیم)، آمونیوم و سایر فلزات تعویض شده و کاتیونهای سالم و بی خطر مانند سدیم را وارد آب کنند.
- مواد نانومتخلخل به عنوان غشا و صافی در تصفیه و حذف آلاینده های آلی به کار می روند.

http://edu.nano.ir

کاربردها

- مواد نانومتخلخل برای تهیه موارد زیر به کار می روند:
- صافی های مؤثرتر و غشاهای مجزاکننده بهتر
- غشاهای کاتالیزوری برای فرآیندهای شیمیایی
- ساخت الکترودهای متخلخل برای پیل سوختی (Fuel Cell) و الکتروشیمی و باتری (Battery)
- به عنوان عایقهای بسیار مؤثر گرمایی و صوتی





بحث و نتیجه گیری

- نانومواد متخلخل آلی و معدنی تنوع ساختاری و ابعادی زیادی دارند.
- پژوهشهای زیادی بر نانومواد متخلخل انجام شده است.
- شناخت مواد نانومتخلخل با روشهای مشخصه یابی جدید، بسیار دقیق و مفید است و باعث پیشرفت سنتز بهینه این مواد می شود.
- چالشهای اصلی در پژوهشهای مواد نانومتخلخل، شامل فهم ویژگیهای ساختار و بهینه کردن طراحی آنها برای کاربردهای مختلف است.

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

پایان

Edu@nano.ir