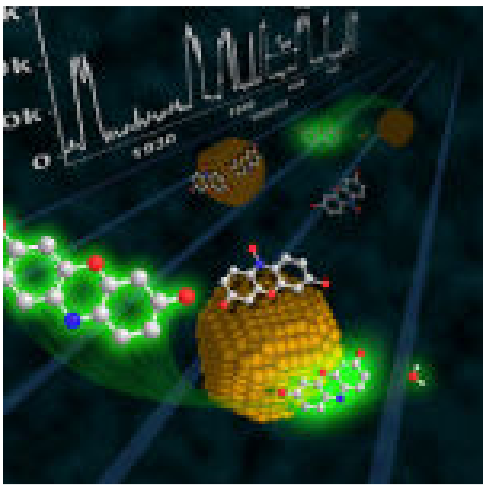
بسم الله الرحمن الرحیم

نانوکاتالیست و نانوذرات کاتالیستی



شرکت در آزمون

کاتالیست، گونه ای است که سرعت واکنش را افزایش می دهد. هدف شیمی دانان، تولید کاتالیستی با فعالیت (Activity)و بازده (Yield) بالا، گزینش پذیری کامل(Selectivity) ، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالا است. عملکرد کاتالیست با کنترل متغییرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی می تواند تعیین شود. بازده بالا، صرفه ی اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی ، مصرف گرما و انرژی پایین، ایمنی بالا و استفاده ی بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای نانوکاتالیست است. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده ی بهینه از نانوکاتالیست، معمولا آن را به صورت کامپوزیت می سازند و سطح آن را مورد اصلاح شیمیایی قرار می دهند. تحقیقات در حوزه ی نانوکاتالیست، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز (Green Chemistry) بوده است. شیمی سبز به واکنش های شیمیایی سالم با محصولات بی خطر و با حداکثر بازده)حداقل مصرف ماده و انرژی) می پردازد و نانوکاتالیست می تواند ما را به سوی این آرمان سوق دهد.

۱ـ مقدمه

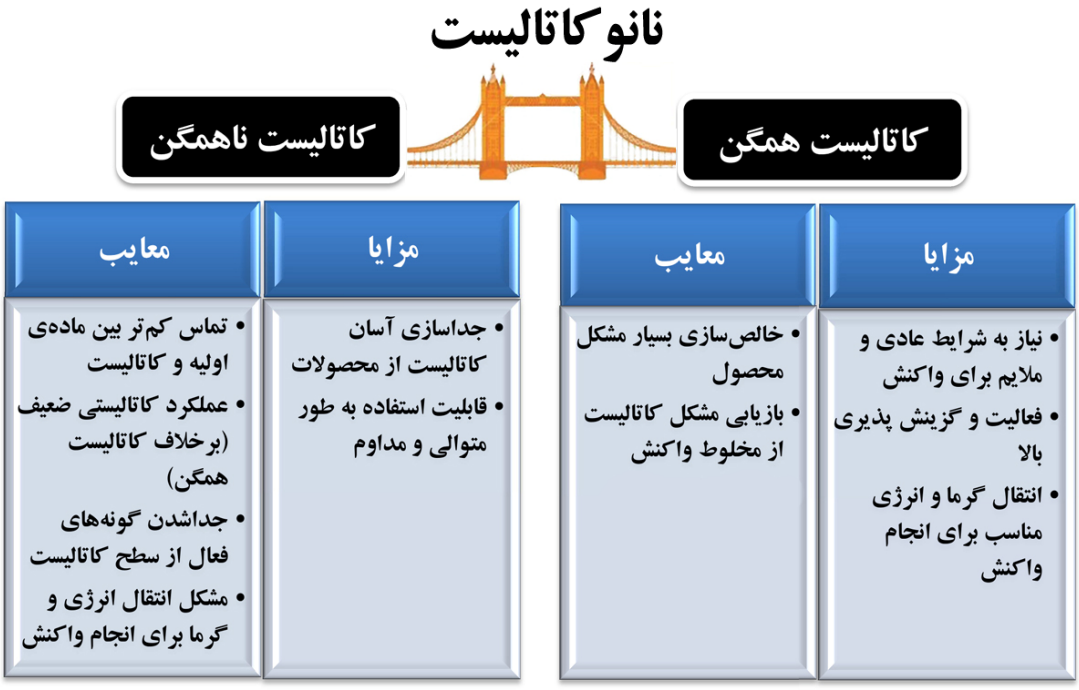
کاتالیست، گونه ای است که انرژی فعال سازی واکنش (انرژی اولیه برای انجام واکنش (را کاهش داده و در نتیجه سرعت واکنش را افزایش می دهد. فلزات واسطه ی جدول تناوبی عناصر، رایج ترین کاتالیست ها هستند.

کاتالیست ها به دو دسته ی همگن (Homogeneous)و ناهمگن (Heterogeneous) تقسیم می شوند. کاتالیست همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش دهنده ها هم فاز می باشد. به بیان دیگر، ذرات کاتالیست همگن می توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. کاتالیست همگن در واکنش مصرف شده و مجددا تولید (بازیابی، (Recoveryمی شود. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب ، از محاسن این گونه از کاتالیست می باشد. بهبود در عملکرد کاتالیست های همگن می تواند با اتصال گروه های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود. مشکل اصلی در فناوری کاتالیست های همگن در آنجاست که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیست حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می شود، خود یک چالش بزرگ است .

کاتالیست ناهمگن، با واکنش دهنده ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیست ناهمگن به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود؛ از این رو فعالیت آن محدود می گردد)بازده کل واکنش کاهش می یابد). برخلاف کاتالیست های همگن، کاتالیست های ناهمگن به راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا می شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی گردند.

www.ShimiPedia.ir

برای آنکه کمبود سطح فعال در این گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر(Support) در نقش تکیه گاه کاتالیست، ضروری است. بستر معمولا یک ساختار متخلخل (Porous) با سطح فعال بالاست . کاتالیست مناسب، باید سطح فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می تواند سطح فعال بسیار زیادی را برای کاتالیست فراهم آورد. با آنکه سطح فعال نانوکاتالیست ها بسیار بالاتر از کاتالیست های معمولی است، سطح فعال یک نانوکاتالیست همواره از یک کاتالیزور همگن پایین تر است (کاتالیزور همگن با انحلال خود در تماس کامل با محتویات واکنش قرار دارد). در مقابل، نانوذرات کاتالیستی به دلیل ابعاد بزرگ تر نسبت به ذرات کاتالیست همگن، در محلول واکنش حل نشده و به سادگی قابل جداسازی هستند. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیست در پایان واکنش، از نانوکاتالیست ها پلی میان کاتالیست های همگن و ناهمگن ساخته است. ممکن است فرآیند پیچیده تولید برخی از نانوکاتالیست ها هزینه بر به حساب بیاید، اما از آنجا که فناوری نانو مقدار کاتالیست، انرژی و زمان مورد نیاز برای انجام واکنش را تقلیل می دهد، این مورد قابل چشم پوشی است.



شکل ۱- نانوکاتالیست پلی بین کاتالیست همگن و ناهمگن با حفظ مزایای هر دوی آنها است(۱)

www.ShimiPedia.ir

شکل ۲- ویژگی های اصلی نانوکاتالیست (۱)

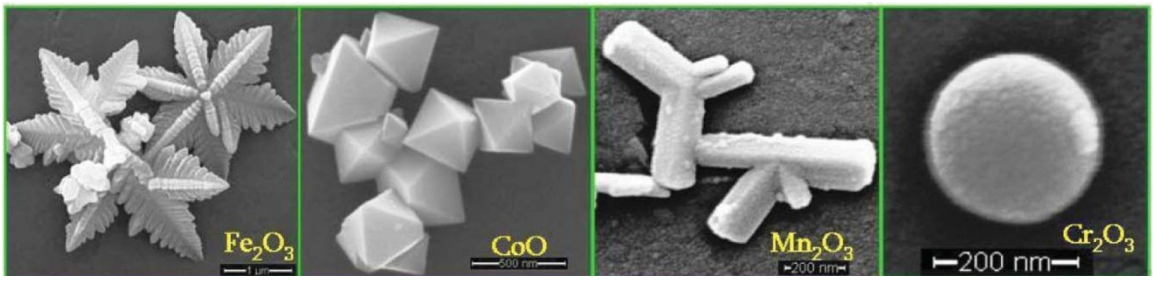
www.ShimiPedia.ir

۲- انواع نانوکاتالیست
دسته بندی نانوکاتالیست ها را براساس نوع نانوماده ی به کار رفته در جدول زیر می بینید:

جدول ۱ -دسته بندی نانوکاتالیست ها (۲)

نانوکاتالیست	فلزات	اکسید فلزات	اکسید مخلوط فلزات	نانومواد کربنی	سیلیکا	نانولوله-های معدنی	سایر نانوکاتالیست-ها
امثال و انواع	طلا پلاتین پالادیوم نقره آهن روی ...	اکسید آهن دی-اکسید تیتانیوم آلومینا دی-اکسید سریم ...	مگنتیت Fe_3O_4 (مخلوط Fe_2O_3 و FeO) ...	نانولوله‌ی کربنی فولرین گرافن ...	سیلیکای بی-شکل (amorphous) سیلیکای متخلخل ...	تنگستن نیترید بور ...	نانوذرات رس نقاط کوانتومی ...

نانوذرات و خصوصا نانوذرات فلزی و اکسید فلزی از اصلی ترین و پرکاربردترین کاتالیست های نانوساختار هستند. لذا این ترکیبات محور این مقاله را تشکیل می دهند و بحث بیش تر بر آن ها متمرکز است.



شکل ۳- برخی از نانوذرات اکسید فلزی به عنوان نانوکاتالیست (۱)

نوع دیگر دسته بندی نانوکاتالیست ها، براساس رفتار آن ها است که بر این اسا به دو دسته-ی همگن و ناهمگن تقسیم می شوند:
۱-۱- نانوکاتالیست با رفتار همگن
در رویکرد نانوکاتالیست همگن، نانوذرات تهیه شده از فلزات واسطه را به صورت کلوئید (ذرات معلق) در مخلوط واکنش پخش می کنند. معمولا برای پیشگیری از تجمع نانوذرات، از یک ماده پایدارکننده (Stabilizer)استفاده می شود. یک پایدار کننده خوب، نه تنها نانوکاتالیست را در فرایند کاتالیتیکی

www.ShimiPedia.ir

(واکنش کاتالیستی) حفظ کرده، در عین حال فعالیت آن را کاهش نمی دهد. در پایان نیز می توان نانوذرات را از محصول نهایی واکنش جداسازی نمود. روش کاهش (Reduction)یا همان احیاء فلزات - یعنی الکترون گرفتن کاتیون فلزی و تبدیل آن به اتم فلز خنثی - روشی معمول برای سنتز کنترل شده ی نانوذرات به صورت کلوییید در محلول است. فرآیند کاهش به دو صورت شیمیایی و الکتروشیمیایی اجرا می شود:

۱- کاهش شیمیایی: معمول ترین روش کاهش است که در آن، نمک فلز مورد نظر در محلول با عوامل کاهنده مثل الکل ها و سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$) به اتم فلزی کاهش یافته و تبدیل به نانوذره ی فلزی می شود.

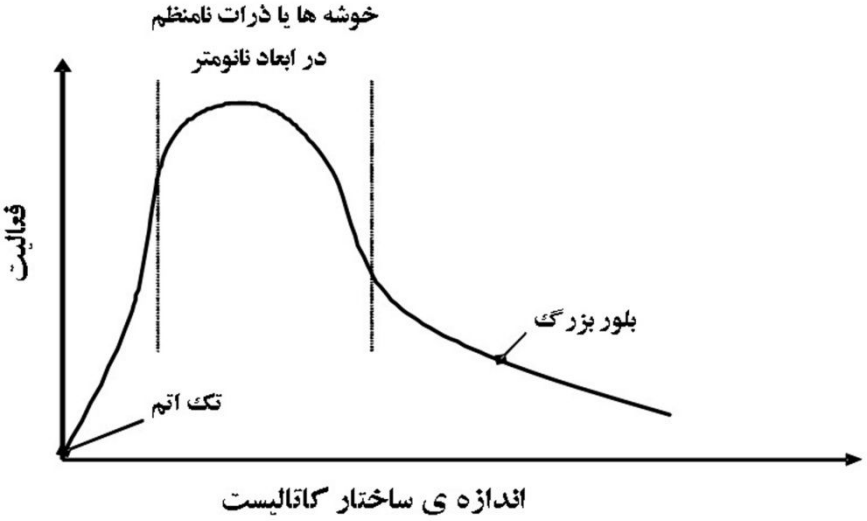
۲- کاهش الکتروشیمیایی: در این روش در ازای یک عامل کاهنده شیمیایی، از الکترون های انباشته شده بر سطح الکترود استفاده می شود. در فرآیند کاهش الکتروشیمیایی از یک پیل متشکل از آند (محل اکسایش)، کاتد (محل کاهش) و الکترولیت (محلول نمکی دارای هدایت الکتریکی) استفاده می شود .

۱-۲- نانوکاتالیست با رفتار ناهمگن

کاتالیست ناهمگن به بستر نیاز دارد؛ در نانوکاتالیست ها، بستر و کاتالیست، با هم تشکیل یک نانوکامپوزیت می دهند که برای رسیدن به بهترین عملکرد مناسب است .به عنوان مثال می توان به قرار گرفتن کاتالیست طلا بر سطح بستر دی اکسید تیتانیوم یا اکسید آهن اشاره کرد. این نانوکاتالیست ها به ترتیب به صورت Au/TiO_2و Au/Fe_2O_3 نشان داده می شوند. این ها کاتالیست های بسیار خوبی برای اکسایش منوکسید کربن (آلاینده¬ای بسیار مضر و خطرناک) به دی اکسید کربن هستند. از آنجا که دی اکسید کربن خطر کم تری دارد، استفاده از این نانوکاتالیست می تواند خطرات زیست محیطی مونواکسید کربن را کاهش می دهد.

۳- ویژگی های نانوکاتالیست

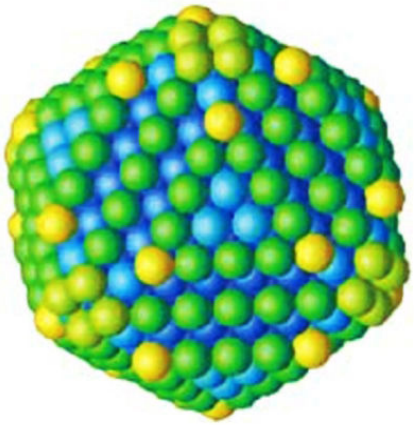
۱- حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم: هر چه سطح فعال (سطح در دسترس برای انجام واکنش) به خصوص برای یک کاتالیست ناهمگن بیشتر باشد، جایگاه های فعال واکنش پذیر افزایش یافته و بازده کاتالیست بالا می رود. با فراهم آوردن سطح بیشتر برای یک ساختار کاتالیستی، در مقدار مصرفی نانوکاتالیست صرفه جویی شده و با افزایش واکنش دهنده های درگیرشونده در واکنش، سرعت (Rate)واکنش نیز بیش تر می شود.



شکل ۴- بیشینه فعالیت شیمیایی کاتالیست ناهمگن، در ابعاد نانو است (۳)

www.ShimiPedia.ir

۲- شکل و اندازه ی قابل کنترل: برای رسیدن به بیشینه ی (Maximum) فعالیت، باید بهترین و مناسب ترین اندازه ی نانوذره مشخص شود؛ در روش های تولید نانوذرات، راه های زیادی برای کنترل ابعاد وجود دارد. براساس محاسبات رایانه ای و شبیه سازی (Simulation) می توان به اندازه مناسب برای یک نانوذره با بیش ترین فعالیت و در عین حال بیشترین پایداری دست یافت .بهترین کاتالیست ها از فلزات گران بها (Precious Metals) مثل پلاتین(Pt) ، طلا (Au) و پالادیوم (Pd) تشکیل یافته اند. تخمین دقیق تر بهترین اندازه ی این نانوذرات در جهت دستیابی به بالاترین فعالیت کاتالیستی، به صرفه-جویی در مصرف این ترکیبات کمک زیادی می کند.



شکل ۵- براساس محاسبات رایانه، خوشه ی پلاتین با ۶۱۱ اتم (با قطر حدود ۳ نانومتر)، بیش ترین فعالیت را دارد (۳)

۳- قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش: نانوکاتالیست ها، چه همگن و چه ناهمگن، می-توانند به راحتی از محصولات و باقی مانده ی اضافی واکنش گرها جدا شوند .همان گونه که ذکر شد، به دلیل بزرگی نانوذرات در مقایسه با اتم ها و مولکول ها، این ترکیبات در محیط واکنش قابل حل نبوده و معلق می مانند. به عنوان مثال، نانوذرات مغناطیسی (Magnetic Nanoparticles) کاربرد بسیار زیادی در حوزه ی کاتالیست دارند. زمانی که نانوذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیست در واکنش به کار می روند، در پایان می توانند توسط اعمال یک میدان مغناطیسی مناسب از محیط جداسازی و بازیابی شوند.
۴- گزینش پذیری و بازده ی بالا: یک نانوکاتالیست، واکنش را در یک مسیر خاص و با گزینش مواد اولیه پیش می برد. این به آن معنی است که ترکیبات ناخواسته کمتر واکنش های فرعی را باعث می شوند و از تولید محصولات جانبی در طول فرایند جلوگیری می شود. همچنین نانوکاتالیست با سطح فعال بسیار بالای خود، بازده واکنش را در مسیر اصلی خود افزایش می دهد. به عبارت دیگر می توان گفت که حجم بالاتری از مواد اولیه به محصول نهایی تبدیل می شوند. مخلوط نهایی واکنش در این حالت بیشتر متشکل از محصول اصلی است و در صد کمی از محصولات جانبی و واکنشگرهای باقی مانده (آن هایی که در واکنش شرکت نکرده اند) وجود دارد. این فرآیند، روند خالص سازی و استخراج محصول (برای مثال یک دارو) را آسان و کم هزینه می کند .
۵- استعداد کلوخه ای شدن :(Aggregation) نانوذرات در پایدارترین حالت ساختاری خود نیستند، فعالیت سطحی بسیار بالا داشته و از این رو مستعد به هم چسبیدن، کلوخه ای شدن و در نتیجه از دست دادن ابعاد نانو می باشند. اگر فرآیند کلوخه ای شدن برای یک نانوکاتالیست اتفاق بیفتد، فعالیت آن کاهش چشم گیری پیدا می کند و به اصطلاح، غیرفعال می شود.
۶- تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی: به علت فعالیت سطحی بالا، گروه های مختلف آلی می توانند به سطح نانوکاتالیست ها متصل شوند. ازجهتی فعالیت سطحی بالا باعث می شود تا نانوکاتالیست ها با مواد معدنی نیز کامپوزیت تشکیل دهند. اصلاح شیمیایی نانوکاتالیست ها با اتصال گروه های مختلف تنوع

www.ShimiPedia.ir

زیادی را در عملکرد آن ها به وجود می آورد.
۷- منبع تهیه: نانوکاتالیست های طبیعی در طبیعت وجود دارند و در دسترس هستند. از این دسته می توان به نانوذرات خاک رس (Nanoclay) و نانوزئولیت ها (Zeolite) اشاره کرد. دسته دیگر نانوکاتالیست های سنتزی هستند که توسط بشر تولید می شوند و تنوع زیادی دارند؛ برای مثال نانوذرات اکسید فلزی از این دست هستند.
در جدول زیر، ویژگی های فوق در قالب مزایا و معایب نانوکاتالیست بررسی شده است:

جدول ۲- مزایا و معایب نانوکاتالیست (۳-۱)

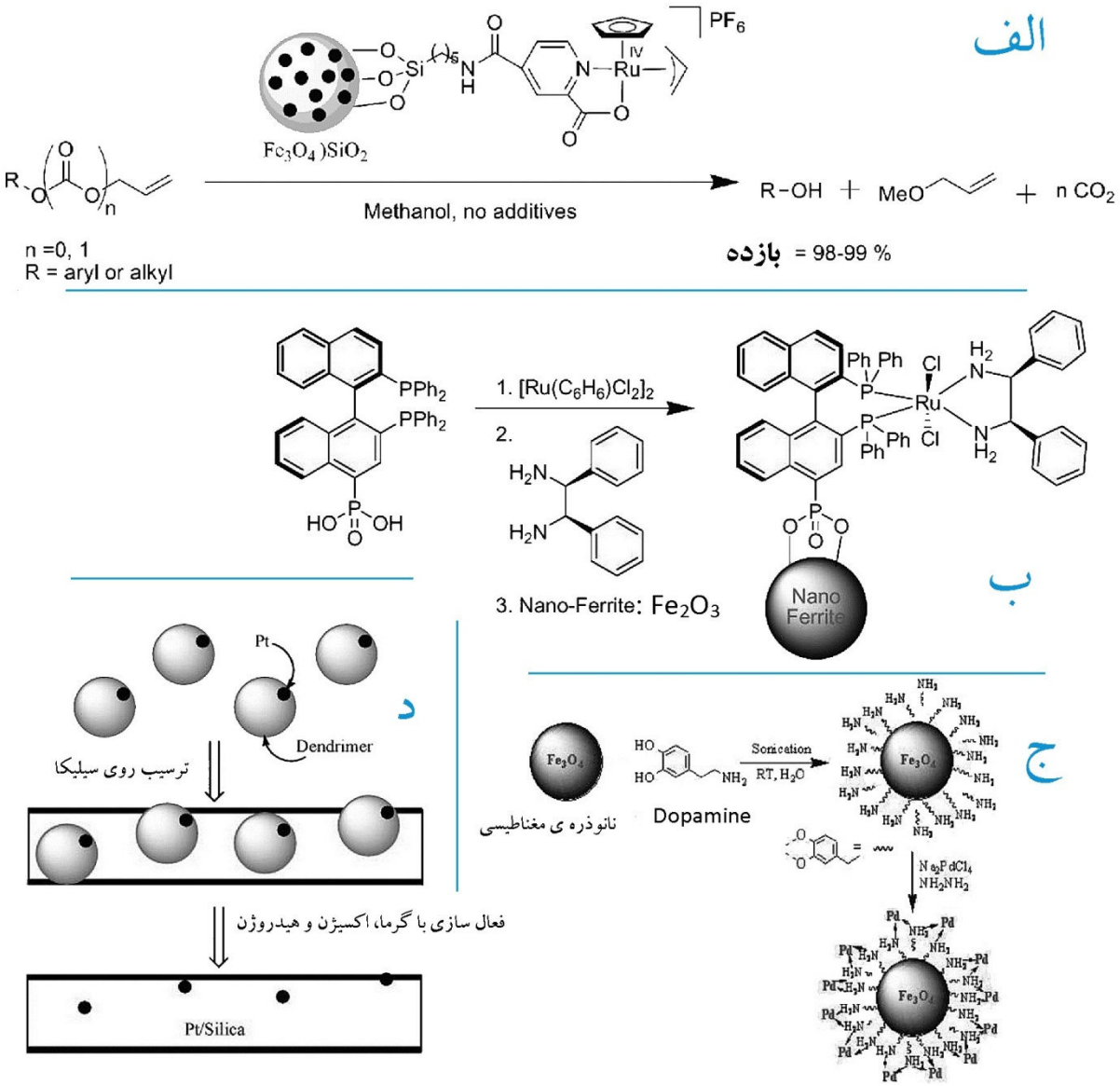
ویژگی‌ها	مزایا	معایب
فیزیکی	حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم شکل و اندازه‌ی قابل کنترل قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش	استعداد اتصال به هم و تجمع
شیمیایی	گزینش‌پذیری و بازده‌ی بالا تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی طبیعی و سنتزی	-

۴- روش های استفاده از نانوکاتالیست فلزی
همانگونه که در بالا ذکر شد، مواد فعال کاتالیستی معمولا ترکیبات نادر و گران بهایی هستند. فلزات گروه پلاتین (Platinum Group Metals)که به PGM معروفند، شش فلز اوسمیوم(Os) ، ایریدیوم(Ir) ، رودیوم(Rh) ، روتنیوم(Ru) ، پالادیوم (Pd)و پلاتین (Pt) را شامل می شود. فلزات PGM گران بها بوده و معروفترین عناصر کاتالیستی هستند. از این رو ارائه روش هایی برای صرفه جویی اقتصادی مناسب همراه با بهبود عملکرد برای چنین کاتالیست هایی ضروری است .روش های زیر در برگیرنده چنین رویکردهایی هستند:
۱- ساختارهای پوسته-هسته :(core-Shell)در یک نانوساختار، این اتم ها ی سطح هستند که نقش اصلی را بازی می کنند. معمولا اتم هایی که در مرکز یک نانوتوده قرار می گیرند، نقش عملکردی خاصی ندارند. در طراحی یک نانوساختار پوسته-هسته، فلز کاتالیستی گران بها نقش پوسته را بازی کرده و از یک ماده ارزان همچون سیلیکا در هسته استفاده می شود (مثل .(SiO2@Pt همچنین می توان از نانوذرات مغناطیسی به عنوان هسته استفاده نمود. در روش پوسته-هسته نه تنها فعالیت کاتالیست تا حد زیادی حفظ می شود، بلکه در مصرف فلزات پرقیمت نیز تا حد زیادی صرفه جویی می گردد.
۲- استفاده از مواد متخلخل به عنوان بستر: از مواد متخلخلی مثل سیلیکا یا سیلیکاژل (آیروژل سیلیکا که از روش سل ژل به دست می آید(، آلومینا (Alumina) و زئولیت (Zeolite) به عنوان بستر کاتالیست ها استفاده می شود. نانوذرات فلزی به صورت یکنواخت روی بستر متخلخل نشانده می شوند تا سطح فعال افزایش یابد. کاتالیست Pt/SiO2 از این دسته است (شکل ۶-الف.(
۳- نانوذرات دوفلزی :(Bimetallic Nanoparticle) در این رویکرد، نانوکاتالیست به صورت آلیاژی از فلز گران به همراه فلز ارزان قیمت مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از موارد پرکاربرد در این زمینه نانوذرات) PtFe آلیاژ آهن و پلاتین) است.
۴- نانوخوشه های دوفلزی :(Bimetallic Nanoclusters) در نانوخوشه هایی دوفلزی، فلز ارزان در مرکز و فلز گران قیمت کاتالیستی بر سطح وجود دارد. برای مثال نانوخوشه با مرکز Ni و سطح Pt به

www.ShimiPedia.ir

عنوان یک نانوخوشه دوفلزی مطرح است.
۵- استفاده از بستر اکسید فلزی: یکی از معمول تر ین اکسید های فلزی که به عنوان بستر برای کاتالیست های گران بها مورد استفاده قرار می گیرد دی اکسید تیتانیوم است. کاتالیست Au/TiO2 نمونه ای از این دست است. اگر اکسیدهایی از فلزات با ساختاری شبکه ای فلوریت (Fluorite)مثلCeO2 ، ZrO2و ThO2با ناخالصی هایی از جنس اکسید فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی بهبود یابند، به عنوان بستر کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند. در ساختار فلوریت، آنیون ها در گوشه های یک مکعب کوچک داخل یک مکعب بزرگ از کاتیون ها هستند که کاتیون ها در گوشه ها و وسط وجه های مکعب بزرگ قرار دارند.
۶- استفاده از گروه های آلی: ترکیبات آلی می توانند همچون پل، یک نانوذره ی مغناطیسی را به یک نانوذره کاتالیست نادر متصل کنند. این ساختار ترکیبی (کاتالیست مغناطیسی) می تواند پس از انجام واکنش به راحتی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شود. برای مثال ترکیب آلی دوپامین (Dopamine)که یک ماده شیمیایی طبیعی در سامانه عصبی است، اتم های پالادیوم (کاتالیست) را به نانوذره ی مگنتیت (Fe3O4) متصل می کند (شکل ۶-ج)
۷- استفاده از ترکیبات کمپلکس :(Complex) بسیاری از فلزات در یک عدد اکسایش خاص (به صورت یون) دارای فعالیت کاتالیستی می باشند. از آن جهت که یون ها به تنهایی در محیط واکنش ناپایدار می باشند، برای ایجاد پایداری ویا حفظ عملکرد، آن ها را به یک ترکیب کمپلکس تبدیل می کنند. ترکیب کمپلکس، یک ترکیب شیمیایی است که در آن ترکیبات آلی الکترون دهنده به نام لیگاند (Ligand) به مراکز فلزی (دارای کمبود و پذیرنده الکترون) الکترون می دهند. لیگاندها معمولا حاوی اتم های الکترون دهنده و یا اتم های دارای زوج الکترون تنها (غیر پیوندی) هستند و از این رو می توانند الکترون های خود را در اختیار یون یا اتم های فلزی (که دارای کمبود الکترون هستند) قرار دهند و آن ها را پایدار نمایند. ترکیبات کمپلکس نیز معمولا همچون یون فلزی در محیط واکنش محلول بوده و بسیاری از کاتالیست های همگن ساختار کمپلکسی دارند.
از جهت دیگر نانوذرات مغناطیسی می توانند به اتم های آزاد لیگاند متصل شوند. از این رو ترکیبات کمپلکس از یک یون فلزی کاتالیستی می توانند بر سطح یک نانوذره مغناطیسی قرار گیرند. در این صورت کاتالیست کمپلکس شده می تواند با اعمال یک میدان مغناطیسی همچون یک کاتالیست ناهمگن در انتهای واکنش جداسازی شود. برای مثال اتصال کمپلکسی از فلز کاتالیستی و گران بهای روتنیوم (Ru) توسط اکسیژن های لیگاند آن به نانوذره ی فریت (Fe2O3) در شکل ۶-ب آورده شده است.
۸- جایگزینی فلزات کم بها: مطالعات متعدد در زمینه جایگزینی فلزات گران بها (PGM) با ترکیباتی ارزان تر مثل نانوذرات دی سولفید مولیبدن (MoS2) یا نانوذراتی با زمینه ی آهن در این راستا صورت گرفته است.
۹- استفاده از درخت سان :(Dendrimer) درخت سان ها، ترکیباتی شبه پلیمری هستند که از یک مرکز منشعب شده و ساختار شاخه ای دارند. پرکاربردترین آن ها، پلی-آمیدوآمین (PAMAM) است.
نانوذرات کاتالیستی می توانند در داخل حفره های یک درختسان جای گیرند. این کار معمولا برای حفظ فعالیت و به صورت همزمان پایداری نانوذرات کاتالیستی در شرایط واکنش صورت می پذیرد. نانوذرات Ptدر PAMAM به عنوان یک نمونه در شکل -6د آورده شده است.
۱۰- استفاده از نانوساختارهای متفاوت: برای دستیابی به کاتالیست فعال تر می توان از اشکال مختلف نانوساختاری دیگر مثل نانومیله ها، نانولوله هاو ... نیز استفاده نمود. نانومیله های Co3O4 که سطح فعال بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی دارند به عنوان مثال معرفی می شوند.

www.ShimiPedia.ir



شکل -6برخی از روش های استفاده از نانوکاتالیست؛ الف: استفاده از نانوذرات در مواد متخلخل و اتصال به ترکیب کمپلکس، ب: اتصال نانوذره ی مغناطیسی به ترکیب کمپلکس، ج: استفاده از گروه آلی دوپامین به عنوان واسطه ی اتصال، د :استفاده از درخت¬سان (۱)

بحث و نتیجه گیری

ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیست مهیا کرده است. سطح فعال بالا و گزینش-پذیری عالی در نانوکاتالیست ها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می شود. نانوکاتالیست، محاسن کاتالیست های همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده است. ساختارهای نانوکاتالیستی بسیار متنوع هستند؛ همچنین جداسازی و تغییر در عملکرد آن ها توسط اصلاح شیمیایی آسان است .

هرچند روند تحقیقات در زمینه-ی سازوکار (Mechanism) واکنش های نانوکاتالیست ها، کند و پراکنده بوده است، تحقیقات در سایر جنبه های این علم، به سرعت ادامه دارد و بر جذابیت آن روز به روز افزوده می شود.

منبع:سایت نانو

www.ShimiPedia.ir