



فصل اول:

مقدمه

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی در اثر پوشاندن سنجیده سطح یک الکتروود با لایه نازکی از یک ماده انتخابی و تسهیل کننده انتقال بار به منظور تغییر و تعدیل بعضی از ویژگیهای آن الکتروود بدست می آید. بدین ترتیب ماهیت الکتروود عوض شده و خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری و سایر ویژگیهای ماده تثبیت شده بر سطح الکتروود ظاهر می گردد.

از جمله الکترودهایی که به طور وسیع در تهیه الکترودهای اصلاح شده بکار گرفته شده است، الکتروود خمیر کربن می باشد که ویژگیهای منحصر به فرد آن نظیر: سادگی تهیه و قیمت ارزان، امکان تجدید سطح الکتروود، منطقه الکتروشیمیایی وسیع آندی، نفوذپذیری و تخلخل سطح الکتروود، بستر مناسبی را برای تثبیت اصلاحگرهای مختلف و در نتیجه تهیه الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده متنوع فراهم می کند [۱].

از سوی دیگر، الکتروکاتالیز واکنشهای الکتروشیمیایی کند، یکی از کاربردهای بسیار مهم الکترودهای اصلاح شده است، بطوریکه اصلاحگر یا زوج ردوکس تثبیت شده در سطح الکتروود، به عنوان واسطه گر در واکنش الکتروودی بین الکتروود و واکنشگر هدف دخالت کرده و مبادله الکترون را تسریع می کند. لذا الکترودهای اصلاح شده می توانند با کاهش انرژی فعالسازی مربوط به فرایندهای الکتروودی، به عنوان واسطه گر عمل کرده و واکنشهای مبادله الکترون را کاتالیز نمایند، چرا که میزان پتانسیل اضافی لازم برای انجام یک واکنش الکتروودی با شدت جریان معین، تابع نوع ماده الکتروود فعال یا واسطه گر، ماهیت الکتروود، شکل هندسی و مساحت الکتروود، میزان شدت جریان مورد نیاز و غیره می باشد.

در این راستا، برای اصلاح سطح الکتروودها از مواد مختلف آلی، آلی فلزی و معدنی استفاده شده است که می توان به خاک رس [۲]، زئولیتها [۳]، کینوننها [۴]، فروسن و مشتقات آنها [۵] و غیره اشاره کرد. مدتهاست که خواص ارزنده زئولیتها و به خصوص ویژگیهای جذب سطحی و تعویض یون آنها شناخته شده است. زئولیتها پایداری مکانیکی شبکه معدنی را با توانایی جذب

سطحی و تعویض یون که در فرایندهای مختلفی از این خواص بهره گرفته می شود، تلفیق می کنند. لذا در الکتروشیمی تجزیه ای توانسته اند به عنوان اصلاحگرهای الکترودی برای انجام تجزیه های الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیز و پیش تغلیظ گونه های آزمایشی الکتروفعال، کاربردهای فراوانی پیدا کنند [۹-۶]. الکتروکاتالیز فرایندهای الکترودی کند، یکی از کاربردهای مهم الکترودهای اصلاح شده زئولیتی است. زئولیتها به دلیل ساختار متخلخل و خواص جذب سطحی، می توانند ترکیبات گوناگون الکتروفعال را در سطح خود تثبیت کنند و زوج ردوکس تثبیت شده در سطح آنها می تواند به عنوان حد واسط در واکنش الکترودی بین الکتروود و گونه شیمیایی محلول دخالت نموده و واکنش مبادله الکترون را تسریع نماید [۱۰]. اولین کار در این زمینه، توسط کرزی^۱ و شاو^۲ انجام شد. آنها با پیش تغلیظ متیلن ویولوژن روی خمیر کربن اصلاح شده با زئولیت A یا Y آن را برای الکتروکاتالیز احیای اکسیژن محلول استفاده کردند [۷]. گروه کوبوتا^۳ با سنتز کمپلکس تترا فنیل پورفیرین مس در داخل حفرات زئولیت Y و تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چنین زئولیتی اقدام به الکتروکاتالیز اکسایش هیدرازین نمودند که حساسیت بالایی نیز نشان داده است [۸]. هانگ دینگ زو^۴ و همکاران، یونهاهای آهن III را در زئولیت Y دوپه کردند و سوسپانسیون از زئولیت حاصل در تترا هیدروفوران و پلی استایرن را در سطح الکتروود کربن شیشه ای قطره گذاری و خشک نموده و از الکتروود حاصل برای الکتروکاتالیز اکسایش اسکوربیک اسید استفاده نمودند [۱۱].

مطالعات نشان می دهد که فرایندهای الکتروشیمیایی برخی از ترکیبات مهم بیولوژیکی و صنعتی در سطح الکترودهای معمولی از لحاظ سینتیکی کند است. متانول و فرمالدهید ترکیبات مهمی هستند که به عنوان سوخت در پیلهای سوختی مورد توجه محققین قرار گرفته اند ، اما اکسایش الکتروشیمیایی آنها بدلیل پتانسیل اضافی زیاد در نتیجه کند بودن سینتیکی انتقال

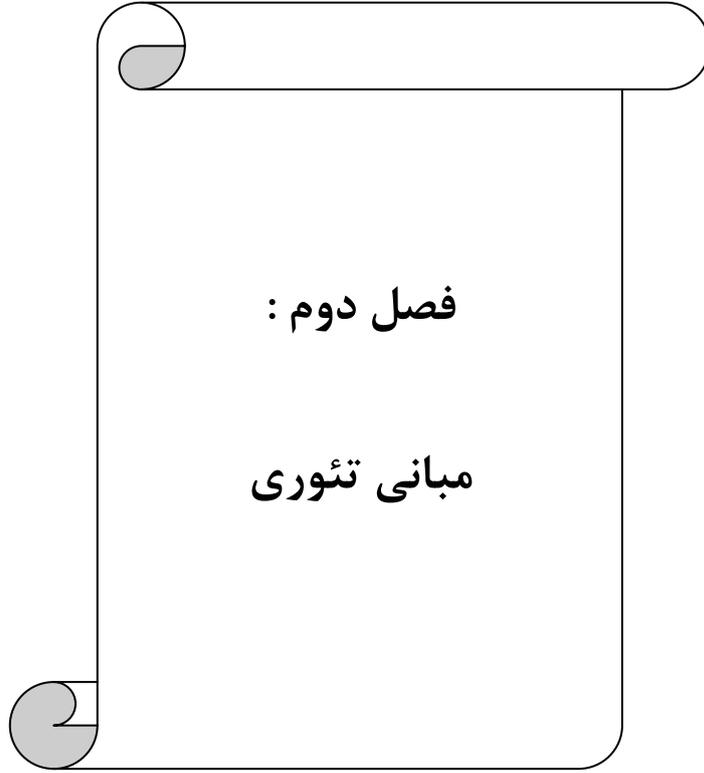
۱-Creasy

۲-Shaw

۳-Kubota

۴-Hongding Xu

الکترون آنها در سطح الکترودهای معمولی یا متداول ممکن نمی باشد. از اینرو مکانیزم و سینتیک اکسایش متانول و فرمالدهید در شرایط مختلف و همچنین در سطح بسترهای الکترودی متنوع از جمله پلاتین [۱۲،۱۳] آلیاژهای دوتایی و سه تایی [۱۴،۱۵]، الکترودهای اصلاح شده [۱۶،۱۷]، نانو چند سازه ای ها [۱۸،۱۹] و نیکل مطالعه شده است. الکترودهای بر پایه نیکل بوسیله جذب شیمیایی اکسید نیکل/هیدروکسید در سطح الکترو، پایداری طولانی در محلولهای قلیایی داشته و توانایی عالی جهت کاتالیز اکسایش ترکیبات زیادی از جمله کربوهیدراتها، امینو اسیدها، هیدرازین، هیدروژن پراکسید و مولکولهای آلی مانند فرمالدهید و متانول دارند [۲۰-۲۵]. بطوریکه گونه های نیکل با ظرفیت بالا به عنوان عامل اکسنده قوی برای مولکولهای آلی با فعالیت الکتریکی پایین عمل می کنند. بررسیها نشان می دهد که بکارگیری الکترو فلزی نیکل در مقایسه با نیکل پخش شده در اصلاحگر، دارای این عیب بزرگ است که اکسیژن موجود در محلول در سطح آن جذب شده و مانع از انجام واکنش الکترودی می شود [۲۶]. همچنین در مقایسه با فلزات گران قیمتی نظیر پلاتین و روتنیم که برای الکترواکسایش متانول و فرمالدهید بسیار بکار می روند، نمکهای نیکل بسیار ارزان قیمت بوده که ارزش اقتصادی تهیه الکترودهای اصلاح شده مختلف واجد ذرات نیکل را اثبات می کند. مزایای ذکر شده برای الکترودهای خمیر کربن زئولیتی و مزایای نیکل پخش شده در پیکره الکترودهای اصلاح شده، موجب شد تا در این کار تحقیقاتی از زئولیت ZSM-5 به عنوان بستری برای تثبیت و پخش ذرات نیکل در آن و در نهایت ساخت الکترود خمیر کربن اصلاح شده با زئولیت واجد نیکل استفاده شود. سپس امکان بکارگیری الکترود اصلاح شده زئولیتی واجد ذرات نیکل برای الکتروکاتالیز اکسایش متانول و فرمالدهید در محیط بازی به روشهای مختلف الکتروشیمی مطالعه گردید.

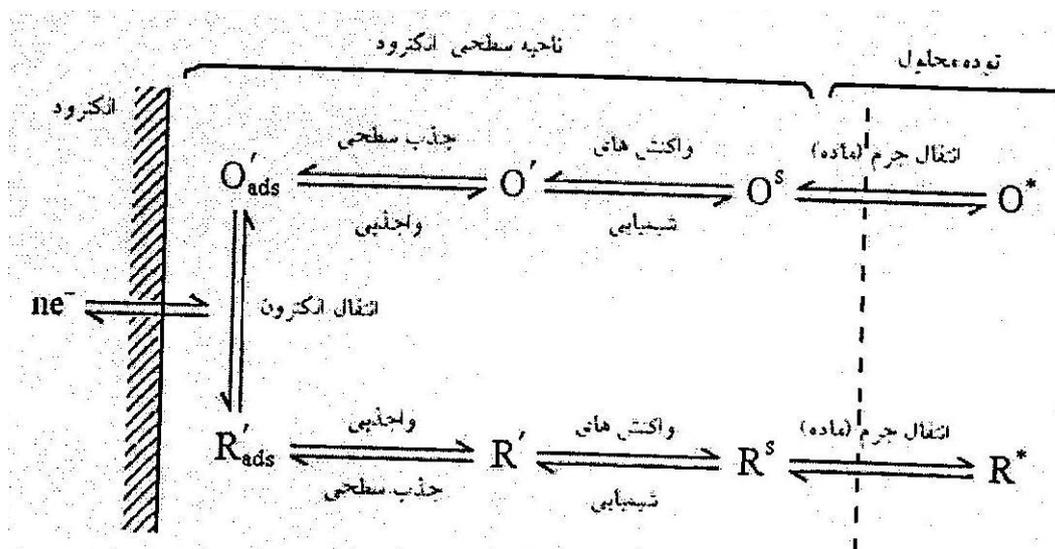


فصل دوم :

مبانی تئوری

۱-۲- واکنشهای الکتروشیمیایی

واکنشهای الکتروشیمیایی به بخش عمده ای از فرایندهای مبادله الکترون اطلاق می شود که در سطح مشترک الکتروود-محلول الکتروولیت انجام می شود که شامل چند مرحله زیر (شکل ۱-۲) است [۲۷]. بطوریکه مشاهده می شود یک واکنش الکتروشیمیایی علاوه بر مرحله انتقال الکترون، ممکن است دارای مراحل دیگری مانند انتقال جرم (ماده)، واکنشهای شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز باشد. بنابراین، سرعت کلی واکنش الکتروشیمیایی و در نتیجه شدت جریان حاصل از آن را مرحله ای تعیین یا محدود می کند که دارای کمترین سرعت باشد.



شکل ۱-۲- مسیر کلی یک واکنش الکتروشیمیایی [۲۷].

مراحل اصلی واکنش الکتروودی $O + ne^- \rightarrow R$ را می توان به صورت زیر نشان داد:



که در آن، نمادهای * و s به ترتیب نشان دهنده حضور گونه های شیمیایی در داخل محلول و در سطح الکتروود می باشند. بسته به سرعت های نسبی مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون در مقایسه با یکدیگر، واکنش الکتروودی ممکن است با محدودیتهای مختلف، از نظر انتقال جرم یا انتقال الکترون و یا هر دو همراه باشد.

اگر سرعت انتقال جرم از سرعت انتقال الکترون کمتر باشد واکنش الکتروودی را کنترل شده با انتقال جرم می نامند. در صورتیکه سرعت انتقال الکترون از سرعت انتقال جرم کمتر باشد واکنش الکتروودی را کنترل شده با انتقال الکترون می نامند. چنانچه سرعت مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون با یکدیگر قابل مقایسه باشد، سرعت هر دو مرحله بر سرعت کلی واکنش الکتروودی تاثیر می گذارد و در نتیجه، واکنش الکتروودی تحت کنترل مختلط انتقال جرم و انتقال الکترون قرار می گیرد. از اینرو واکنشهای الکتروودی معمولاً با یکسری واکنشهای دیگر از قبیل واکنشهای شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز همراه هستند که هر کدام را به اختصار به صورت زیر شرح می دهیم.

۲-۲- واکنشهای شیمیایی همراه

گونه های تشکیل شده به وسیله انتقال الکترون ممکن است در محیط پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل شوند. از اینرو، پاسخ ثبت شده در بسیاری از آزمایشهای الکتروشیمیایی، تا حد زیادی متناسب با واکنش پذیری شیمیایی گونه های محصول یا واکنشگر تغییر می کند. در بیشتر مطالعات، یکی از واکنشگرها در اثر انجام واکنش الکتروشیمیایی، یا مبادله الکترون، در سطح الکتروود تولید می شود و از بین رفتن واکنشگر در طول زمان در نتیجه واکنش شیمیایی، با روش اسپکتروسکوپی و یا الکتروشیمیایی بررسی می گردد. از دیدگاه الکتروشیمی، چنین سیستمهایی به عنوان فرایند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنشهای شیمیایی موخر به شمار می آیند [۲۸]، یعنی:



اگر گونه الکتروفعال تولید شده در اثر انجام واکنش شیمیایی، در مرحله بعد در طی یک واکنش الکتروشیمیایی به محصول تبدیل شود و سرعت واکنش شیمیایی تعیین کننده سرعت کلی فرایند مورد نظر باشد، این نوع سیستمها را فرایند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنشهای شیمیایی مقدم می گویند [۲۹].



۲-۳- جذب سطحی

جذب سطحی عبارت از تشکیل گونه های شیمیایی در نتیجه ایجاد پیوند بین ماده جذب شونده و سطح الکتروود است. جذب سطحی نقش اساسی در الکتروشیمی دارد. جذب سطحی حد واسطها در الکتروکاتالیز مرحله کلیدی است، زیرا در حضور آنها در سطح الکتروود، مسیر دیگری با انرژی فعال سازی کمتر ایجاد می شود [۳۰].

۲-۴- تشکیل فاز

در برخی موارد واکنش الکتروودی توأم با تشکیل فاز جدید (مانند ترسیب فلزات طی آبکاری) است. فرایند تشکیل فاز یک فرایند چند مرحله ای است که شامل هسته زایی و رشد هسته می باشد.

۲-۵- الکترودهای به طور شیمیایی اصلاح شده^۱

الکترودها در اغلب روشهای الکتروشیمیایی با پدیده های نامطلوبی همراه هستند که این امر قابلیت کاربرد آنها را برای مقاصد سنتزی و تجزیه ای کاهش می دهد. از میان این پدیده ها می توان به آلوده شدن سطح الکترودها به موجب رسوب گذاری ناخواسته در اثر فرایند جذب سطحی [۳۱] و سرعت کند واکنش الکتروشیمیایی برخی از نمونه ها که اعمال یک ولتاژ اضافی را جهت انجام واکنش الکترودی طلب می کند [۳۲-۳۴]، اشاره کرد. امروزه اغلب این پدیده ها یا حتی پدیده های دیگر را که به نحوی قابلیت کاربرد الکترودها را برای مقاصد تجزیه ای یا سنتزی کاهش می دهند، به سادگی به وسیله تغییر شیمیایی سطح الکترودها و اصلاح آن کنترل می کنند. بدین ترتیب، موضوع الکترودهای به طور شیمیایی اصلاح شده در الکتروشیمی تجزیه ای مطرح می شود. هر الکترودی که ساختار مولکولی سطح آن (از نظر فیزیکی و همچنین شیمیایی) بتواند بگونه ای عمل کند که باعث بهبود در حصول پاسخ الکتروشیمی تجزیه ای گردد را می توان جزء الکترودهای اصلاح شده دانست. الکترودهای اصلاح شده از تثبیت انتخابی فیلم کاهلاً نازکی از یک ماده شیمیایی انتخابی به سطح الکترودها ایجاد می شوند تا آن الکترودها تهیه شده خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری، الکتروکی، انتقال بار و دیگر خواص مطلوب فیلم تثبیت شده را نشان دهد [۳۵]. در سالهای اخیر، از الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به منظور اندازه گیری ولتامتری گونه های آلی و معدنی مختلف بعد از جمع آوری آنها در محیط به صورت مدار باز، استفاده شده است [۳۶-۴۱]. این امر به واسطه واکنش پذیری اصلاحگر نسبت به گونه آزمایشی مورد نظر قابل تحقق است. معرفهای اصلاح کننده مختلف به صورت پوششی روی سطح الکترودی جامد و یا به صورت پراکنده در یک پیکره هادی، قرار می گیرند [۴۲، ۴۳].

^۱-Chemically modified electrodes

۲-۶- معرفیهای اصلاح کننده

از برخی از ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی می توان جهت اصلاح سطوح الکترودها استفاده نمود [۴۴،۴۵]. اغلب این معرفیها الکترودفعال می باشند. البته الکترودفعال بودن شرط لازم برای انتخاب یک معرف اصلاح کننده نبوده و در مواردی می توان از ترکیبات غیر الکترودفعال به عنوان اصلاح کننده بهره گرفت. در این حالت، گونه آزمایشی مورد نظر بر اساس نفوذ انتخابی خود را به سطح الکترود رسانده و در مبادله الکترون در سطح الکترود شرکت می نماید.

۲-۷- الکترودهای اصلاح شده زئولیتی^۱

الکترودهای اصلاح شده زئولیتی (ZMEs)، زیر مجموعه ای از الکترودهای اصلاح شده شیمیایی هستند که ظرفیت تبادل یون و گزینش پذیری مولکولی (از لحاظ شکل، اندازه و بار) را بهبود می بخشند. بنابراین مزیت‌هایی بر سایر الکترودهای اصلاح شده دارند. ساختار منظم و فضاهای با ابعاد مولکولی زئولیت، جایگیری و جداسازی گونه های الکترودفعال با قطر کوچکتر را در خود آسان کرده است که برخلاف سایر موادی که قابلیت تبادل یونی دارند، می توانند به صورت گزینشی، یونها را از محلول آنها جدا سازند. گزینش پذیری این الکترودها نسبت به مولکولها و یونها گوناگون، کاربرد آن را در تجزیه الکتروشیمیایی ممکن ساخته است [۴۶،۴۷]. شروع به کار با این الکترودها به اوایل دهه ۱۹۸۰ بر می گردد [۶]. روشهای تهیه الکترودهای اصلاح شده با زئولیت به چهار روش تقسیم بندی شده است که در جدول ۲-۴، این تقسیم بندی نشان داده شد [۶]. روش اول شامل پاشیدگی ذرات زئولیت در پیکره جامد مانند گرافیت می باشد. روش دوم تثبیت کردن زئولیت روی یک بستر رسانا، روش سوم پوشش روی الکترود جامد با زئولیت موجود در فیلم پلیمری و روش چهارم اتصال کووالانسی ذرات زئولیت به سطح یک الکترود می باشد. توضیح کاملی از این روشهای تهیه قبلاً در مراجع مختلف در رابطه با ZMEs گزارش شده است [۴۸-۵۱].

^۱-Zeolite modified electrodes

جدول ۲-۱- روشهای تهیه الکترودهای اصلاح شده با زئولیتها [۶].

پخش ذرات زئولیت	نگهدارنده عایق	زئولیت - اپوکسی یا غشاهای PDMS ^۱
	نگهدارنده هادی	خمیر کربن اصلاح شده با زئولیت چند سازه زئولیت- کربن- پلیمر مخلوط زئولیت + گرافیت
زئولیت تثبیت شده	زئولیت + کربن	زئولیت + کربن تثبیت شده روی شبکه فلزی
	زئولیت تنها	قرصهای در تماس با یک الکتروود جامد
پوشش زئولیتی	تبخیر سوسپانسیون زئولیت - پلیمر	زئولیت غوطه ور شده در PS ^۲ زئولیت غوطه ور شده در PEO ^۳ لایه ای از دانه های زئولیت + فیلم PS
	ترسیب الکتروشیمیایی	ترسیب الکتروشیمیایی همزمان یا پلیمریزاسیون نوری
اتصال کووالانسی	روی سطح SnO _۲	لایه زئولیتی اتصال یافته از طریق سیلان

ترکیبات مختلفی را می توان مستقیماً در طی سنتز زئولیت یا بعد از سنتز از طریق تعویض یون یا پیش تغلیظ روی زئولیت تثبیت نمود [۶]. در صورتیکه این ترکیبات دارای رفتار الکتروشیمیایی برگشت پذیر باشند، می توان با تهیه الکتروود اصلاح شده با زئولیتی که این ترکیبات داخل حفرات آن قرار دارند، به اندازه گیری الکتروکاتالیزی گونه های شیمیایی دیگر نیز اقدام نمود [۵۶-۵۲]. شرایط فیزیکی و ساختمانی زئولیت بر قابلیت جذب و سایر مشخصات آنها به شدت تأثیر می گذارد. از شناخته شده ترین زئولیتها، زئولیت غنی از سیلیس (ZSM-5) است. که به دلیل دارا بودن ساختار متخلخل در انتخابگری بر اساس اندازه ، تعویض یون، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا می

۱ - Polydimethylsiloxane

۲- Polystyrene

۳- Polyethylene oxide

تواند به عنوان بستری در ساخت حسگر و زیست حسگر استفاده شود. اشکال اساسی که به طور معمول در مورد الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با زئولیت گزارش شده است [۵۷] بدست آوردن ترکیب همگن حاصل از چند سازه ای خمیر و توزیع همگن ذرات جامد در کل حجم خمیر می باشد. این ترکیب باید به اندازه کافی یکدست باشد تا تکرار پذیری روش، بعد از تجدید مکانیکی سطح الکتروود بین هر اندازه گیری، در سطح خوبی باقی بماند.

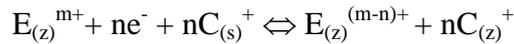
مزایای الکترودهای اصلاح شده با زئولیت به شرح زیر می باشد:

- ۱- مزایای ولتئتری تعویض یون را با خواص غربال مولکولی زئولیتها به طور همزمان به کار می گیرند [۵۸].
- ۲- ترکیب کردن خواص فوق العاده زئولیتها (گزینهش پذیری بر اساس اندازه، ظرفیت تعویض یون، پایداری گرمائی و شیمیایی زیاد) با فنون مدرن الکتروشیمیایی منجر به پیشرفتهایی در الکتروشیمی شده است [۵۸].
- ۳- خاصیت آبگریزی زئولیت آنها را گزینه ای مناسب برای تثبیت آنزیمها و واسطه گرها در زئولیتها برای تهیه بیوسنسورها می کند. برای مثال برای تهیه بیوسنسور هیدروژن پروکسید، زئولیت Y می تواند به عنوان پیکره ای مناسب برای نشان دادن هیدروژن پراکسیداز^۱ و متیلن گرین^۲ بر روی سطح الکتروود کربن شیشه ای استفاده شود [۵۹].
- ۴- از گزینهش پذیری زئولیتها می توان برای الکتروکاتالیز برخی از ترکیبات با رفتار سینتیکی کند استفاده کرد [۵۹]. گونه های الکتروفعال را می توان در طول سنتز یا بعد از آن به وسیله فرایند تعویض یون به ساختمان زئولیت ملحق کرد. مکانیسمهایی جهت تولید پاسخ الکتروشیمیایی این نوع الکترودهای اصلاح شده در چار چوپ معادلات زیر ارائه گردید [۶].

۱-horseradish peroxidase

۲-methylene green

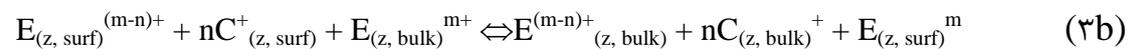
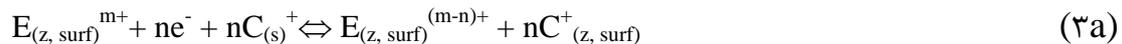
مکانیسم (۱):



مکانیسم (۲):



مکانیسم (۳):



S و Z به ترتیب به فاز زئولیتی و محلول بر می گردد و علائم surf و bulk به سطح زئولیت و محلهای تعویض یون درون آن اشاره دارند. E گونه الکتروفعال با m بار مثبت است، C⁺ معرف کاتیون محلول الکترولیت است. در معادله (۱) گونه های الکتروفعال درون ساختار زئولیت کاهیده می شوند و کاتیونهای الکترولیت وارد زئولیت شده تا تعادل برقرار شود. در معادلات (2a) و (2b)، تعویض گونه الکتروفعال با کاتیونهای الکترولیت و سپس واکنش الکتروشیمیایی آن صورت می گیرد. در معادلات (3a) و (3b)، یک رابطه تعادلی بین مراکز سطحی و درونی زئولیت ایجاد می شود. البته استفاده از الکترودهای اصلاح شده با زئولیت، فقط منحصر به الکتروکاتالیز نمی شود و از کاربردهای دیگر الکترودهای اصلاح شده زئولیتی می توان به: ولتمتری بعد از پیش تغلیظ [۶۰]، اندازه گیری آمپرومتری غیر مستقیم [۶۱]، تهیه زیست حسگر های آمپرومتری [۶۲] و تجزیه پتانسیومتری [۶۳] اشاره کرد. بنابراین در این قسمت مطالبی در مورد زئولیتها و ساختارشان ارائه می گردد.

۲-۸- تعریف زئولیت

در سال ۱۷۵۶ کرونستت^۱ کانی شناس سوئدی، متوجه این نکته اعجاب آور شد که چنانچه برخی کانیها را به اندازه کافی گرم کنیم (همانند حالت جوشیدن)، حباب تولید می کنند [۶۴]. او این مواد را زئولیت نامید. این نام از کلمات یونانی زئو^۲ به معنی جوشیدن و لیتوس^۳ به معنی سنگ گرفته شده و از آن پس حدود چهل زئولیت طبیعی کشف شد [۶۵]. تجزیه ساختاری و شیمیایی سنگهای جوشنده یا همان زئولیتها نشان داد که این ترکیبات عمدتاً حاوی سیلیسیم، آلومینیوم و اکسیژن هستند و یونهای عناصر دیگر به مقدار کمتر در ساختار آنها وجود دارند. این ترکیبات می توانند مجموعه ای از عناصر را در خود جای دهند. در آنها، بلورهای بسیار متخلخل با شبکه ای از مجاری ریز میکروسکوپی شناسایی شده اند [۶۵]. این مجاری حاوی آب هستند که موجب بروز حباب در دماهای بالا می گردد که می توان بدون بر همزدن ساختار بلور آب آن را حذف کرد. زئولیتهای بدون آب را می توان برای مقاصد بسیاری، از جمله: به عنوان غربال مولکولی^۴ بکار برد. غربالهای مولکولی، صافیهای معکوس هستند که مولکولهای نسبتاً کوچک را در خود نگه می دارند و مولکولهای بزرگتر را عبور می دهند.

۲-۹- ساختمان زئولیتها

ساختمان مولکولی زئولیتها یک چهاروجهی با چهار اتم اکسیژن در حول یک اتم سیلیس $(SiO_4)^{4-}$ و یا آلومینیوم $(AlO_4)^{5-}$ است. رئوس این چهار وجهی ها (که به طور کلی با T نشان داده می شوند) با اشتراک گذاشتن اتم اکسیژن، به هم متصل شده تا واحدهای ساختمانی کوچک ثانویه را پدید آورند که خود این واحدها با اتصال به همدیگر دامنه وسیعی از چند وجهی ها^۵ را تشکیل

۱-Cronstedt

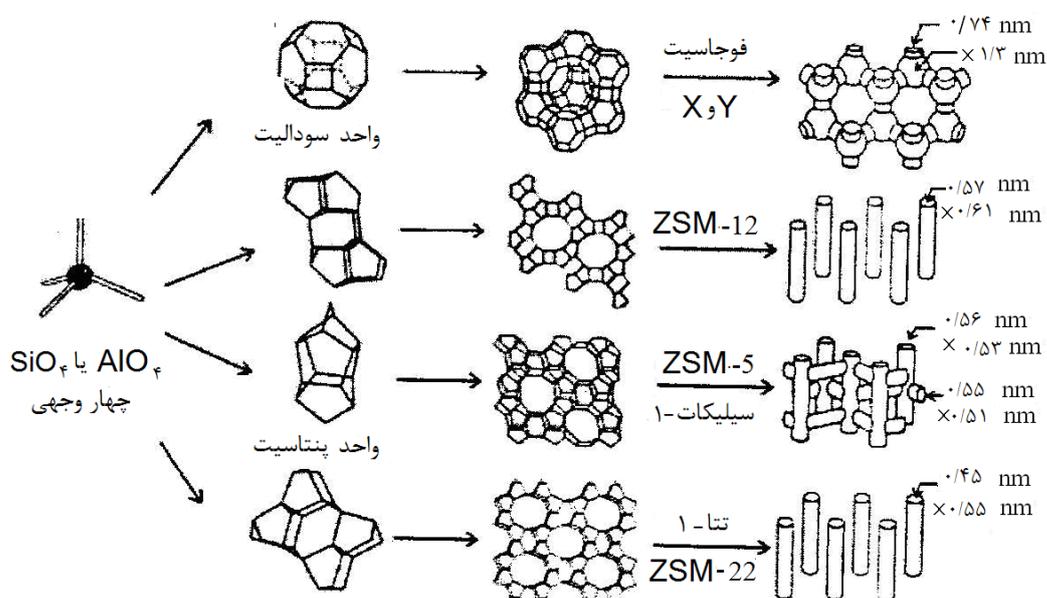
۲-Zeo

۳-Lithos

۴-Molecular sieve

۵-Polyhedra

می دهند. این چند وجهی ها در مراحل بعد به هم متصل شده و در نهایت اسکلت بی نهایت گسترده ساختمان بلورین زئولیت های متعدد را پدید می آورند. در شکل ۲-۲، واحد های ساختمانی چهار وجهی و نحوه اتصالات مختلف آنها به یکدیگر که منجر به تشکیل ساختارهای مختلف زئولیتی می شود، نشان داده شده است [۶۶]. رئوس این چهاروجهی ها، نمایانگر اتمهای Si و Al هستند و خطوط ارتباطی اتمهای اکسیژن به اشتراک گذاشته شده می باشد.

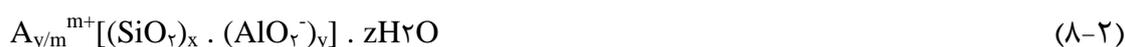


شکل ۲-۲- نحوه اتصال واحدهای ساختمانی ثانویه برای تشکیل زئولیت [۶۶].

همانگونه که در شکل ۲-۲ می بینیم، اگر ۲۴ چهاروجهی به هم متصل شوند ساختار مکعب هشت وجهی^۱ به وجود می آید که به واحد سودالیت^۲ یا قفسهای β منجر می شود [۶۷]، این ساختار یکی از مهمترین واحدهای ساختمانی ثانویه است که زئولیت های متعددی از آن منتج می شوند. اگر واحدهای سودالیت به کمک وجوه شش وجهی به هم متصل شوند، ساختار فوجاسیت^۳ شکل می گیرد. این ساختار با ساختارهای سنتزی X و Y یکسان است [۶۷]. زئولیت Y بیشترین اهمیت را

۲-Cubo-Octahedron
 ۳-Sodalite unit
 ۳-Faujasite

در کاتالیز ناهمگن دارد. در این شکل، نحوه آرایش واحدها برای تولید انواع دیگر زئولیتها نیز به نمایش در آمده است. در چهاروجهی هایی که مرکز آنها آلومینیوم قرار دارد، یک بار منفی حضور دارد. ساختمان زئولیتها شامل کانالها، تقاطع کانالها و قفسههایی با ابعاد ۰/۲ تا ۱ نانومتر است. درون این حفره ها مولکولهای آب و سایر کاتیونهای کوچک که برای خنثی کردن بار منفی موجود لازم هستند، حضور دارند. قابل ذکر است که علاوه بر اتمهای Si و Al، اتمهای دیگری نظیر Fe, Ge, Ga, Zn, P, As, Ti, Li, Be, B, Mg, Co و Mn نیز در ساختمان زئولیتها به کار رفته اند که این خود بر پیچیدگی ساختاری و تنوع انواع زئولیتها می افزاید [۶۵,۶۸]، ترکیب شیمیایی زئولیتها را می توان به شکل زیر نمایش داد [۶۹].



A کاتیون با m بار مثبت است، (x+y) تعداد چهاروجهی ها در سلول واحد بلور و x/y نسبت سیلیکون به آلومینیوم است که مهمترین فاکتور تعیین کننده نوع زئولیت می باشد. قرار گرفتن دو چهار وجهی Al در مجاورت هم ممنوع است، طبق قاعده لونشتاین^۱ بنابراین پلهای Al-O-Al نمی توانند تشکیل شوند و کوچکترین نسبت Si/Al یک خواهد بود. محاسن ویژه زئولیتها [۷۰]:

حفره هایی با قطر دقیقاً یکسان و تطابق ابعاد آنها با ابعاد مولکولی می باشد. شیمی دانههای معدنی، مطابق معادله (۸-۲)، زئولیتها را آلومینوسیلیکاتهایی می دانند که شبکه ای از کانالهای منظم با قطر بیش از ۱ نانومتر دارند. این کانالها حاوی کاتیون های جبران کننده بار منفی شبکه (اغلب سدیم) و همچنین آب هستند [۷۱]. جدول ۱-۲، برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و ساختار برخی زئولیتهای متداول را نشان می دهد [۴۸].

۴-Lowenstein

جدول ۲-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی برخی از زئولیت‌های متداول [۴۸].

دمای شروع تغییر ساختار (C°)	حجم حفره (cm ³ /cm ²)	حجم واحد سلولی (nm ³)	نسبت Si / Al	ظرفیت مبادله کاتیون (میلی اکی والان بر گرم)		فرمول واحد سلولی	نوع زئولیت
				زئولیت بی آب	زئولیت هیدراته		
۶۶۰	۰/۴۷	۱/۸۷۰	۰/۷-۱/۲	۵/۵	۷/۰	Na _{۱۲} [(AlO _۲) _{۱۲} (SiO _۲) _{۱۲}]. _{۲۷} H _۲ O	A
۶۶۰	۰/۵۰	۱۵/۳۶-۱۵/۶۷	۱-۱/۵	۴/۷	۶/۴	Na _{۸۶} [(AlO _۲) _{۸۶} (SiO _۲) _{۱۰۶}]. _{۲۶} H _۲ O	X
۷۰۰	۰/۴۸	۱۴/۹۰-۱۵-۲۵	۱/۵-۲	۲/۷	۵/۰	Na _{۵۶} [(AlO _۲) _{۵۶} (SiO _۲) _{۲۶}]. _{۲۵} H _۲ O	Y
	۰/۲۸	۲/۷۹۴	۴/۱-۵	۲/۲	۲/۶	Na _۶ [(AlO _۲) _۶ (SiO _۲) _۶]. _{۲۶} H _۲ O	موردنیت ^۱

۲-۱۰- ویژگی‌های زئولیتها

ویژگی‌های مهم و اساسی زئولیتها شامل تعویض یون، جذب سطحی و کاتالیز می باشد که در زیر به شرح مختصر آن پرداخته می شود [۷۲].

۲-۱۰-۱- تعویض یون

کشف این ویژگی در اواسط دهه ۱۸۵۰ منجر به استخراج کانیهای مزبور به عنوان سختی گیر آب گردید [۷۳]. هنگامی که آب حاوی یونهای کلسیم و منیزیم از زئولیت دارای یون عبور داده می شود، زئولیت سدیم خود را از دست می دهد و به ازای هر دو اتم سدیم که تسلیم کرده یک یون کلسیم یا منیزیم دریافت می کند. حال باید مشخص شود خاصیت تعویض یون زئولیتها از کجا آمده است؟ خاصیت مبادله یون زئولیت همچنانکه در بخشهای قبل گفته شده به این خاطر است که هر اتم Al در شبکه دارای چهار پیوند و در نتیجه یک بار منفی ثابت است که با کاتیونهای متحرک خارج از بدنه زئولیت موازنه می شود [۷۱]. چون این کاتیونها مانند Al^{۳+} و Si^{۴+} درون بدنه به وسیله چهار اتم اکسیژن مستحکم نشده اند، لذا در بسیاری از موارد می توانند به سه ولت با سایر کاتیونها تعویض شوند. هر قدر تعداد جایگزینی Si^{۴+} توسط کاتیونهای با ظرفیت کمتر (معمولاً

^۱- Mordenite

آلومینیوم یا گالیم) بیشتر باشد، تعداد کاتیونهای متحرک نیز زیادتر خواهد بود و ظرفیت تعویض یون آن زئولیت خاص نیز بیشتر خواهد شد. بیشترین ظرفیت تعویض یون در نسبت $Si/Al = 1$ بدست می آید که در محدوده زئولیت A است [۷۴]. این قابلیت تغییر جایگزینی اشکال متعددی از ساده ترین حالت را بخود می گیرد:



به عنوان مثال می توان با استفاده از سوسپانسیون ذرات زئولیت با قطر ذراتی در حد 100 nm و یک میکرومتر که واجد مقادیر ناچیزی (پلی استایرن) به عنوان اتصال دهنده در تترا هیدرو فوران (THF) هستند، اقدام به تشکیل فیلمی از زئولیت بر سطح الکترودی از جنس SnO_2 نمود که با شناور کردن الکتروود اصلاح شده در داخل محلول واجد $Ru(bpy)_3^{2+}$ یا $Co(CPCH_2)^{2+}$ می توان این یونها را وارد ساختار زئولیت کرد [۷۵].

۲-۱۰-۲- جذب سطحی

در سال ۱۹۳۲، مک بین^۱ از دانشگاه استنفورد توجهش را به ویژگی صافی مانند زئولیتها معطوف داشت [۷۶]. وی ملاحظه کرد که زئولیت کابازیت^۲، بخار مولکولهای نسبتاً کوچک آب، فرمیک اسید، متیل الکل و اتیل الکل را جذب می کند و در خود نگه می دارد، و لی مولکولهای بزرگتر نظیر استون، اتر یا بنزن را جذب نمی کند. مک بین دریافت که جذب انتخابی تحت تأثیر ابعاد خلل و فرج بلور می باشد و او بود که اصطلاح غربال مولکولی را برای آنها عنوان کرد. این خاصیت

۱-McBain

۲-Chabazite

کابازیت در ممانعت از ورود آلوده کننده هایی از قبیل گاز گوگرد دیوکسید از طریق دودکشها به جو مورد بهره برداری قرار گرفت [۷۷]. علاوه بر این، زئولیت‌های نمگیر، عوامل خشک کننده ارزنده ای هستند که وقتی آب از دست دهند به سرعت آب یا سایر سیالهای قطبی را از محیط خود جذب می کنند.

۲-۱۰-۳- کاتالیزورهای زئولیتی

زئولیتها و سایر ساختارهای مشابه به شدت در کاتالیز مورد توجه قرار می گیرند [۷۸].
 گزینش پذیری خاصیت کاتالیزوری آنها به اندازه حفره ها یا معماری حفره در ساختار زئولیت وابسته است. کاهش یا افزایش اندازه بلور یک زئولیت می تواند مسیر نفوذ واکنشگرها و محصولات را کوتاه یا بلند کند که با این کار از انجام واکنشهای غیر مطلوب جلوگیری کرده و یا گزینش پذیری را افزایش می دهد [۷۹].

۲-۱۱- طبقه بندی زئولیتها

زئولیتها را می توان با استفاده از ساختار حفره ها، کانالها و روزنه های آنها طبقه بندی کرد [۸۰]. ابعاد آنها بسیار متفاوت و سازگار با اثرات غربال مولکولی در زئولیتهاست . بر این اساس زئولیتها را در سه طبقه زیر، دسته بندی می کنند که در جدول ۲-۳ نشان داده شد [۸۰].

جدول ۲-۳- طبقه بندی زئولیتها بر اساس قطر منافذ [۸۲]

اندازه حفره ها	تعداد چهاروجهی	بیشتری قطر حفره های آزاد (Å)
کوچک	۶ و ۸	۴/۳
متوسط	۱۰	۶/۳
بزرگ	۱۲	۷/۵

در جدول ۲-۴، برخی از زئولیت‌های مهم تجاری و سیستم کانالها و حفره‌های آنها نشان داده شده است [۸۱]. به منظور سهولت در مصارف تجاری، معمولاً زئولیتها را بر اساس نسبت سیلیس به آلومینا ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)، طبقه بندی می کنند. هرچه نسبت سیلیس به آلومینا بیشتر باشد، پایداری حرارتی زئولیت مزبور بیشتر می شود. در مجموع کلیه زئولیت‌هایی که در آنها نسبت سیلیس به آلومینا بیشتر از ده باشد، جزء دسته با درصد سیلیس زیاد طبقه بندی می شوند. این زئولیتها مصنوعی بوده و انواع طبیعی آن تاکنون مشاهده نگردیده است [۷۶].

جدول ۲-۴- برخی از زئولیت‌های مهم تجاری [۸۱].

نوع زئولیت	سیستم کانالها *	حفره ها **
- منافذ بزرگ		
- فوجاسیت (نوع X و Y)	سه بعدی و ۷/۴ (۱۲)	۶/۶ و ۱۱/۴
- موردنیت	یک بعدی ۵/۷ × ۲/۹ (۸)	کانالهای متصل به هم
- منافذ متوسط		
ZSM-5	یک بعدی ۵/۴ × ۵/۶ (۱۰)	کانالهای متصل به هم
	یک بعدی ۵/۵ × ۵/۱ (۱۰)	
- مصنوعی	یک بعدی ۴/۸ × ۳/۴ (۸)	
- فریریت ^۱	یک بعدی ۵/۵ × ۴/۳ (۱۰)	کانالهای متصل به هم
- منافذ کوچک		
- اریونیت ^۲	دو بعدی ۵/۲ × ۳/۶ (۸)	۶/۳ × ۱۳

* در پرانتزها، تعداد اتمهای اکسیژن موجود در ساختمان حلقه های منافذ را نشان داده و ابعاد آنها

برحسب آنگستروم (Å) محاسبه گردید.

** ابعاد حفرات آزاد برحسب آنگستروم (Å)

۲-Ferrierite

۳-Erionite