



Porösa Material och Kemiska Ytmodifieringar

Nanomaterial Föreläsning 2/4

Andreas Dahlin

adahlin@chalmers.se
<http://www.adahlin.com/>

2021-05-24

Kemi & Material



Översikt

Vad utmärker porösa material?

- Högt yta till volym förhållande.
- Flöde genom materialet möjligt.
- Många tillämpningar, främst inom filtrering och *heterogen katalys*.
- Komplicerade mekaniska egenskaper.

Porerna är oftast på nanoskala!

En översikt av vanliga porösa material presenteras. Mer detaljer finns i masterskurser!

Eftersom det är så mycket yta tillgänglig blir ytmodifieringar intressanta. Vi kör en överblick på det också!

2021-05-24

Kemi & Material





Porositet

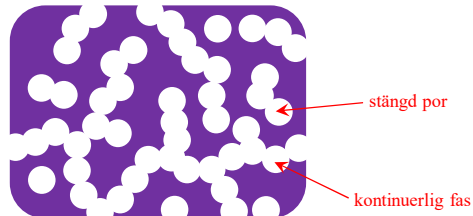
Vi utgår från att vi har en kontinuerlig fast fas i kontakt med en annan kontinuerlig fas som är en vätska eller en gas.

Materialets *porositet* Φ definieras som volymfraktionen vätska/gas i hela materialet.

I vissa fall finns även *stängda porer* som inte är en del av den kontinuerliga vätskan/gasen. Den kontinuerliga delen utgör den *effektiva porositeten*.

Notera att eftersom två faser är kontinuerliga skiljer sig porösa material från kolloidala system!

Por kan betyda "hålrum" eller "kanal" beroende på situation...



2021-05-24

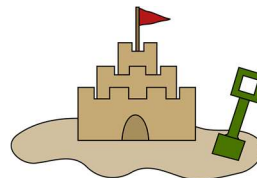
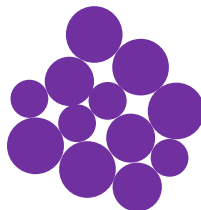
Kemi & Material



Gränsfall: Partiklar i Kontakt med Varandra

Ett "poröst material" enligt vissa...

Är t.ex. sand ett material?



2021-05-24

Kemi & Material





Porstorlek

IUPAC definitioner:

- *Makroporöst* material: >50 nm
- *Mesoporöst* material: 2-50 nm
- *Mikroporöst* material: < 2 nm

Alla är på nanoskala!

Lite dumt att "mikro" inte alls har porer på mikroskala...

2021-05-24

Kemi & Material

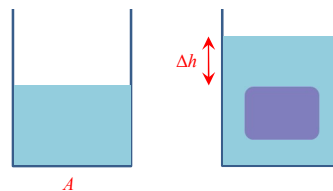


Uppskattning av Porositet

Vi behöver hitta värden för två av tre volymer:

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{sol}} + V_{\text{por}}$$

$$\Phi = V_{\text{por}}/V_{\text{tot}} = 1 - V_{\text{sol}}/V_{\text{tot}}$$

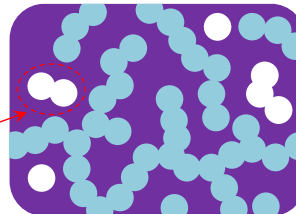


V_{tot} är oftast hyfsat känt genom att man skär ut ett bestämt block av materialet.

V_{sol} kan inte riktigt bestämmas genom att doppa materialet i en behållare med vätska. Detta ger endast effektiv porositet!



bidrar till Δh



2021-05-24

Kemi & Material



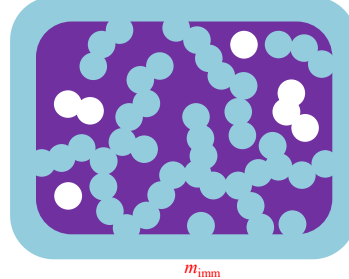


Bestämning av Total Porositet

Introducera V_{clo} och väg materialet i olika tillstånd.

- Torrt: $m_{dry} = V_{sol}\rho_{sol}$
- Fyllt med vätska: $m_{wet} = V_{sol}\rho_{sol} + V_{por}\rho_{liq}$
- Nedsänkt i vätska: $m_{imm} = V_{sol}\rho_{sol} - \rho_{liq}[V_{sol} + V_{clo}]$
lyftkraft

Vi utgår från att innehållet i stängda porer har försumbar densitet. Notera att:



$$m_{wet} - m_{dry} = V_{por}\rho_{liq} \quad m_{wet} - m_{imm} = \rho_{liq}[V_{sol} + V_{por} + V_{clo}] \quad \phi_{eff} = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{wet} - m_{imm}}$$

Den sanna porositeten kan nu också bestämmas:

$$\phi = \phi_{eff} + \frac{V_{clo}}{V_{sol} + V_{por} + V_{cl}} = 1 - \frac{V_{sol}}{V_{sol} + V_{por} + V_{clo}} = 1 - \frac{m_{dry}}{\rho_{sol}} \times \frac{\rho_{liq}}{m_{wet} - m_{imm}}$$

densiteterna krävs

2021-05-24

Kemi & Material

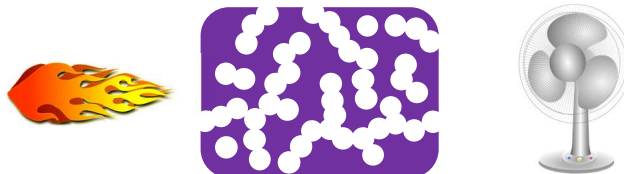


Effektiv Eller Total Porositet?

Effektiv porositet är uppenbarligen den relevanta parametern för allt relaterat till flöde genom materialet.

Total porositet viktigt för mekaniska egenskaperna!

Termiska egenskaper påverkas på olika sätt. Värmekapacitet beror på sann porositet och konvektiv kylning på effektiv porositet.



2021-05-24

Kemi & Material





Övning: Porositet

En $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ kub av ett poröst material doppas i ett cylindrisk kärl med radie 4 cm. Ytan höjs med 6 mm. Beräkna effektiva porositeten.

76%

Keramen kiselkarbid (SiC) har en densitet på 3.18 g/cm^3 . En bit SiC väger 360 g torr, 385 g efter att doppats i vatten och 223 g nedsänkt i vatten. Beräkna effektiv porositet och sann porositet.

Effektiv porositet 15%. Sann porositet 30%.

2021-05-24

Kemi & Material



Kapillär Vätsketransport

Ni har tidigare hört om kapillärkrafter. Vätska tas gärna upp spontant av porösa material om *kontaktvinkeln* är låg. Höjd av vattenpelare i cylindrisk öppen kapillär med radie R :

$$h = \frac{2\gamma \cos(\theta)}{\rho g R}$$

Tänk på att γ är ytspänning mellan vätska och gas. Höjden balanseras av gravitationen!

Man ser att för "nano R " blir h hög! Exempel: Vatten ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$) med $\gamma = 0.073 \text{ J/m}^2$ och en hydrofil yta med $\theta \approx 30^\circ$ ger $h \approx 260 \text{ m}$ i en 100 nm kapillär.

Det är användbart att ha material som spontant suger upp mycket vätskor man vill bli av med!

Men ibland behöver vätskan även absorberas snabbt av materialet...



SCA Libero
<http://www.libero.se/>

2021-05-24

Kemi & Material





Video: Kapillärtransport

Kanaler i alginatgel.

J. Andersson, A. Larsson (Chalmers).

2021-05-24

Kemi & Material



Uppsugningshastighet

Washburns ekvation för kapillärtransport:

$$h^2 = \frac{\gamma \cos(\theta) R t}{2\eta}$$

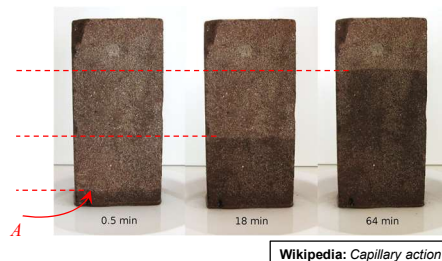
Kommer från vanlig fluiddynamik och ignorerar gravitation (vågrätt transport). Eftersom vi nu har en tidsberoende process kommer viskositeten med (vatten har $\eta = 10^{-3}$ Pas).

För porösa material är "kapillärerna" oftast inte alls homogena och cylindriska, men empiriskt har man märkt att förhållandet mot tid är detsamma:

$$V \propto A t^{1/2}$$

V är volymen vätska och A tvärsnittsarean av materialet.

Sorptivitet anges som ett mått på transport (inte kapacitet) i ett material för en viss vätska.



2021-05-24

Kemi & Material





Darcy's Lag

Men tryckdrivet flöde då? För cylindrisk kanal gäller Hagen-Poiseuille:

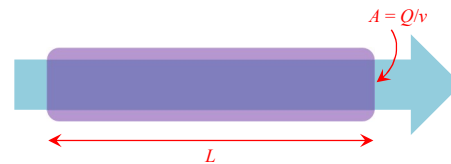
$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 \eta L}$$

Här har vi volymetriskt flöde Q (m³/s) och tryckfall ΔP . För mer odefinierade porer kan relationen mellan Q och ΔP uppskattas för hela materialet genom Darcy's lag:

$$Q = \frac{\kappa A \Delta P}{\eta L}$$

Enkelt och en direkt analogi med elektronik: Trycket minskar linjärt genom en konstant "resistivitet" hos materialet.

Det kluriga är *permeabiliteten* κ (m²) som beror av porositet och porstorlek. Många tiopotensers variation!



2021-05-24

Kemi & Material



13



Övningar: Flöde i Porer

Permeabilitet: Det har bildats en kompakt 10 cm lång sandplugg i en vattenledning. Permeabiliteten för sanden kan uppskattas till 10⁻⁵ cm². Sanden ger upphov till ett tryckfall på 10 mbar och dominerar flödesresistansen. Hur snabbt flödar vatten genom röret?

1 cm/s

Transport: Ett 200 µm tjockt hydrofilt (kontaktvinkel 30°) polykarbonatmembran med porer 30 nm i diameter exponeras för vatten på ena sidan. Hur lång tid tar det som minst innan vattnet kommer ut på andra sidan och vad beror det på?

85 ms för raka porer som går vinkelrätt igenom, annars ökar tiden med kvadraten på porlängden.

2021-05-24

Kemi & Material



14



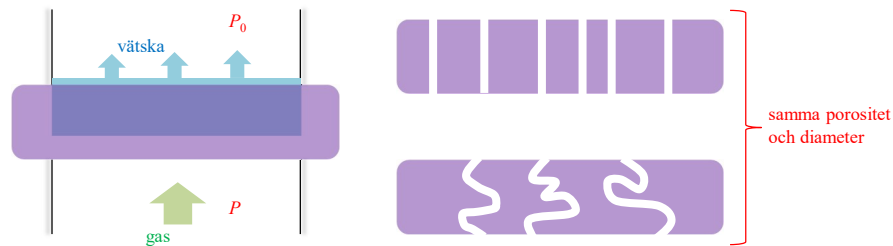
Porometri med Kapillärflöde

I princip ger kapillärekvationen ett sätt att mäta pordiameter utifrån tryckskillnaden $h\rho g$:

$$\Delta P = \frac{4\gamma \cos(\theta)}{D}$$

Vi kan kontrollera ΔP över ett poröst material och pressa igenom en inert gas. För att driva ut vätskan kan man anta att $\theta = 0$ gäller och D kan uppskattas.

Säger dock inget om *tortuositet*: Verklig kapillärlängd delat med längd av linje som sammanbinder ändpunkter. (Hjälper inte ens om porositeten är känd.)



2021-05-24

Kemi & Material



15

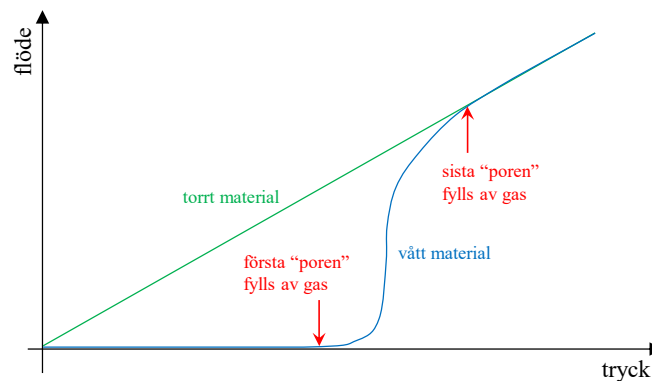


Bestämning av Pordiameter

Flödesresistansen avgörs av den trångaste delen av poren.

Porometrin ger en fördelning av minsta diametrar för flödesvägar genom materialet.

Flödet av gasen plottas mot pålagt tryck och jämförs med torrt tillstånd.



2021-05-24

Kemi & Material



16



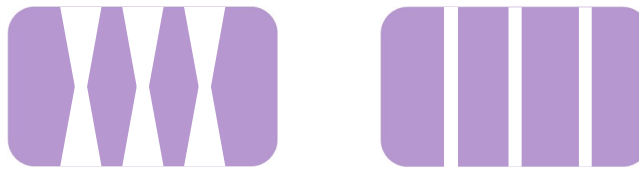
Specifik Yta

Ett poröst materials *specifika yta* definieras som ytaarea per massa (m^2/g).

Vanlig parameter även för kolloidala system och extra viktig för heterogen katalys!

Porositet och pordiameter ger tillsammans förstås en uppskattning av specifik yta, men när porerna inte är perfekta cylindriska kanaler blir det ändå fel!

samma diameter från kapillär porometri och samma tortuositet



olika specifik yta

2021-05-24

Kemi & Material



17



Gasadsorption

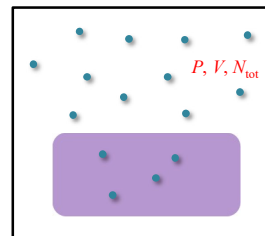
Specifik yta kan bestämmas direkt genom *gasadsorption*.

Vanligtvis fysisk adsorption av N_2 (van der Waal) vid $\sim 80 \text{ K}$ (strax över kokpunkt) på ett torkat prov.

Princip: Mängd gas i kammaren, dess volym och trycket är kända variabler. Då vet vi genom ideala gaslagen hur mycket gas som har adsorberat.

Data ger N_{ads} vid jämvikt för olika P .

Viss information om porstorlek, porvolym och storleksfördelning. Adsorption i små porer först!



2021-05-24

Kemi & Material



18

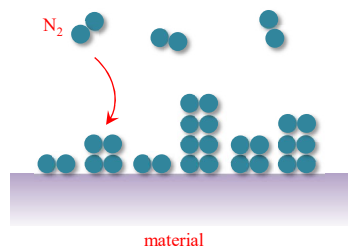
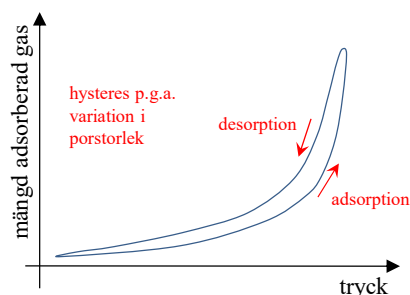


Adsorptionsteori

Gasen kan adsorbera i flera lager! Någon sorts teori behövs för adsorption vid olika P , t.ex. Langmuir jämvikt med en konstant P (invers av tryck) i flera lager (BET teori):

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{KP}{1 + KP}$$

Man behöver arean som upptas av varje adsorberad molekyl ($\Gamma_{\max}$ högsta yttäckning). Fås lämpligtvis genom kalibrering med ett prov som har känd specifik yta.



2021-05-24

Kemi & Material



19



Övningar: Porstorlek

Porometri: Kvävgas appliceras på en sidan av ett block porös TiO_2 doppat i vatten för att driva ut vätskan till andra sidan där atmosfärstryck råder. Vid ett tryck av 5.5 bar börjar N_2 flöda igenom materialet. Vid 6.3 bar är flödet detsamma som genom det torra materialet. Vad kan sägas om porernas diametrar?

Den "största minsta" diametern i en flödesväg är 650 nm. Den "minsta minsta" diametern i en flödesväg är 550 nm.

Porosimetri: Kvävgas adsorberar inuti 100 g porös SiO_2 och varje N_2 molekyl upptar $8 \text{ \AA}^2$. Man kan anta att Langmuirs modell gäller och att det endast bildas ett monolager gas på materialets yta. Mängden adsorberad gas bestämdes till 1 mmol vid 200 Pa. Om $K = 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ vad är materialets specifika yta?

0.72 m^2/g

2021-05-24

Kemi & Material



20



Vanliga Porösa Material

- Metall-organiska ramar (koordinationspolymerer).
- Zeoliter (mer i senare föreläsning).
- Mesoporös kiseloxid (mer i annan kurs).
- Porösa membran (nästa föreläsning).
- Keramer generellt, pulver i syntesen (tidigare föreläsningar).
- Polymera material (korslänkade eller binära).
- Papper!

små väldefinierade
porer

större heterogena
porer

2021-05-24

Kemi & Material



21



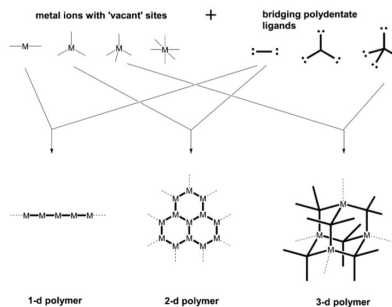
Metall-Organiska Ramar

Metalljoner koordinationsbinder ”mellanstora” organiska molekyler till ordnade nätverk.

Porer eller kanaler med perfekt definierade diametrar, vanligtvis mikroporösa.

Gaslagring, vätgas, metanol etc.

Selektiv transport för väldigt små molekyler.



James
Chemical Society Reviews 2003

2021-05-24

Kemi & Material



22

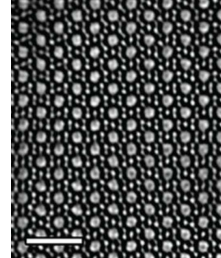


Zeoliter

- Beståndsdelar: Al, Si och O med negativ nettoladdning plus motjoner.
- Bildar ordnad mikroporös struktur.
- Naturligt förekommande men syntetiseras ofta.
- Tillämpningar som katalysatorer i petroleumindustri.
- Tar gärna upp Mg^{2+} och Ca^{2+} , reducerar vattenhårdhet.
- Om H^+ är motjon blir materialet en fast syra!



VIA Classic Color
<http://www.via.se/produkter/>



3 nm

Wikipedia: ZSM-5

2021-05-24

Kemi & Material



23



Silikater

Kisel är det sjunde vanligaste grundämnet i Universum och det andra vanligaste på Jorden (inuti). Bra om vi vill producera material!

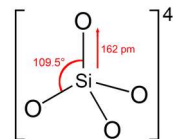
Silikater består nästan uteslutande av kisel och syre.

Kiseldioxider: Kvarts (kristallin SiO_2). Alla sorters vanligt glas består till större delen av amorf SiO_2 .

Mineraler: Definierade efter typ av anjon. SiO_4^{4-} vanligast (ortosilikater) men även $Si_2O_7^{6-}$ etc.

Mineralerna innehåller alltså även olika katjoner såsom Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} etc.

Bindningsvinklarna är hyfsat flexibla!



2021-05-24

Kemi & Material



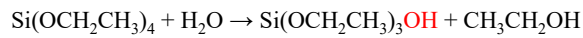
24



Syntes

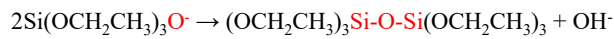
Stöberprocessen används ofta för syntes av partiklar.

Hydrolys av tetraetylortosilikat (TEOS) till alkohol:



Flera etylgrupper kan hydrolyseras bort!

Deprotonering av OH grupp på Si sker lätt, vilket ger kondensation mellan etoxysilanoler:



Alternativt reaktion med TEOS igen:



Men om man vill ha porösa silikater då?

2021-05-24

Kemi & Material

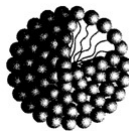


Syntes av Porösa Silikater

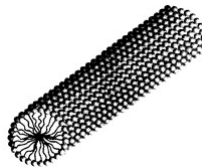
Princip: Syntetisera SiO_2 i vattenfas tillsammans med tensider som bildat miceller.

Tensiderna tas sedan bort och lämnar porer efter sig.

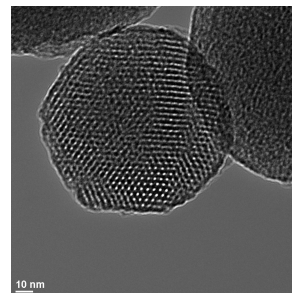
Eftersom micellerna vanligtvis är några nanometer blir det mesoporös SiO_2 .



sfärisk por



kanal



Wikipedia: Mesoporous silica

2021-05-24

Kemi & Material

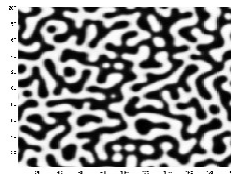




Porositet med Binära Polymerblandningar

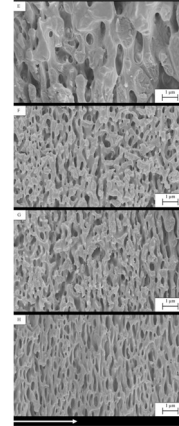
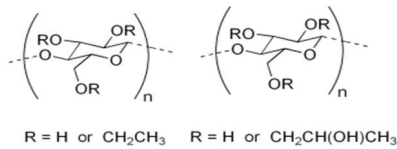
Fasseparation när lösningsmedlet (som löser båda polymererna) avdunstar.

Den ena polymeren sköljs bort specifikt med ett annat lösningsmedel.



Cahn-Hilliard simulering

Wikipedia: Spinodal decomposition



Makroporöst material (~100 nm).

Resultat från Andersson, Larsson 2015 (Chalmers).

2021-05-24

Kemi & Material

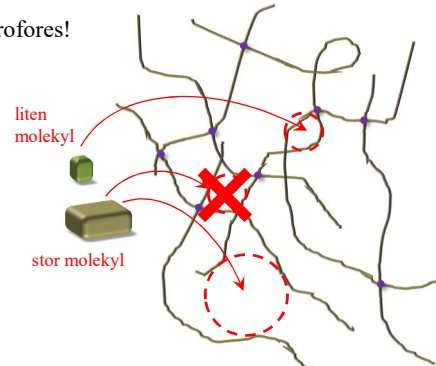


Polymera Geler

Gelation innebär att små enheter, normalt på nanoskala, kopplas ihop till ett makroskopiskt nätverk. Ofta används termen för korslänkning av polymerer!

Gelmaterialet får relativt stora "porer" om man kan kalla det så...

Porösa polymera material används till elektrofores!



2021-05-24

Kemi & Material





Gelers Reologi

Otydligt definierad term: "En gel är en gel tills någon visar att det inte är en gel."

En gel är fast i reologisk mening men kan ändå innehålla nästan enbart vätska!

Volymen vid jämvikt representerar en balans mellan osmotiskt tryck och elasticiteten hos polymernätverket (gummimaterialet).

(Ytspänning bör också ha viss effekt.)



Nike
<http://www.nike.com/>



Jelly Shot Test Kitchen
<http://www.jellyshottestkitchen.com/>

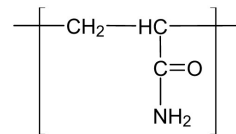
2021-05-24

Kemi & Material



Demonstration: Vattenabsorberande Geler

Korslänkad polyakrylamid (i princip ett gummimaterial) absorberar mycket vatten.



2021-05-24

Kemi & Material





Geltyper

Två typer beroende på typ av korslänk:

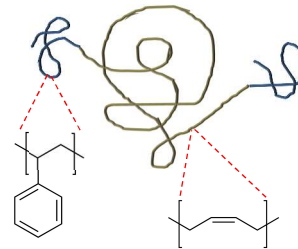
Fysikalisk gelation: Korslänkar som är reversibla med temperatur.

- Kristallina domäner (gelatin).
- Fasseparation på nanoskala (triblock copolymerer).



Kemisk gelation: Kovalenta bindningar.

- Vulkanisering av gummi (tidigare föreläsning).
- Tvåkomponentslim.



2021-05-24

Kemi & Material



31



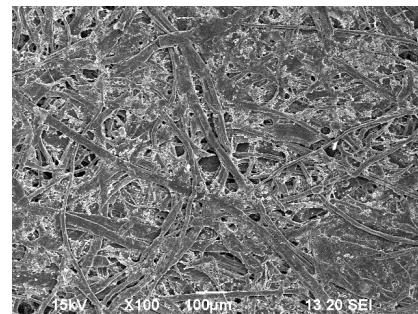
Papper

Papper är helt enkelt cellulosafibrer.

Storleksordning $\sim 10 \mu\text{m}$ diameter.

De största och mest odefinierade "porena".

Ändå inte så dumma som filter!



gul Post-It lapp

North Dakota State University
http://www.ndsu.edu/em_lab/images/sem_images/papers/

2021-05-24

Kemi & Material



32



Ytmodifieringar

- Om materialet har hög specifik yta kan egenskaperna generellt förändras påtagligt om molekyler binds till ytan.
- Oftast vill man genom ytmodifieringen tillföra någon egenskap eller funktion till materialet.
- Man bildar vanligtvis s.k. *hybrida* material, organisk molekyler kopplas kemiskt till ett inorganiskt poröst fast material.
- Ytmodifiering även relevant för kolloider (andra kurser) och platta material (nästa föreläsning).

2021-05-24

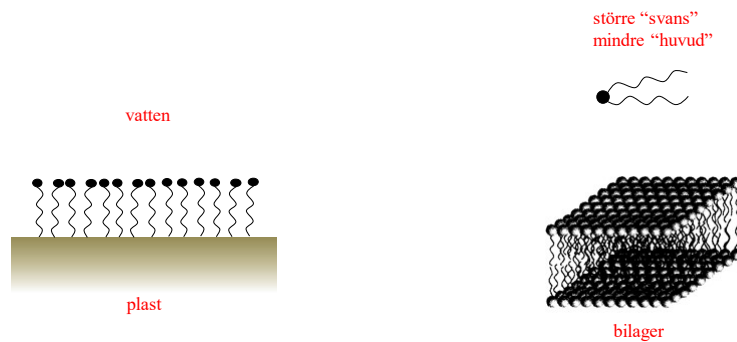
Kemi & Material



Tensider

Kan lätt bilda monolager eller bilager beroende på yta, lösningsmedel och metod.

Grund för att bygga artificiella cellmembran.



2021-05-24

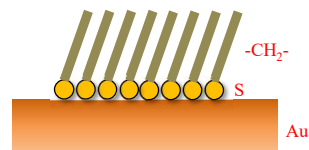
Kemi & Material





Tioler På Guld

- Spontan bildning av monolager upptäcktes och började studeras 1989.
- Svavel binder till guld med nästan kovalent styrka (209 kJ/mol).
- Tätpackade kristallina monolager kan bildas med alkankedjor (yråhållning).
- Tioler binder även till andra metaller men Au är trevligt p.g.a. sin oxidativa stabilitet.
- Atomära strukturen där S möter Au diskuteras fortfarande...
- Viss mobilitet och termisk instabilitet.



2021-05-24

Kemi & Material



Silanisering

Molekyler med trietoxysilangrupper kan binda kovalent till oxider. Mest använd: (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)

Notera att protoneringstillståndet för ytomerna påverkar reaktionen. *Isoelektriska punkten* för en SiO_2 yta är ~ 2 .

Silanerna är ofta instabila i vätskefas då de reagerar med sig själva. Monolager som bildas från ångfas kan bli bättre.

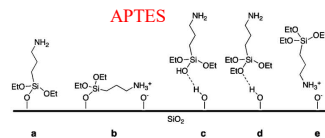


Figure 1. Different types of interactions between APTES molecules and silicon dioxide substrates: (a) a covalently attached APTES molecule with its amine group extending away from the interface, (b) a covalently attached APTES molecule with its amine group interacting with a surface silanol group, and (c–e) weakly bounded APTES molecules.

Zhu et al.
Langmuir 2012

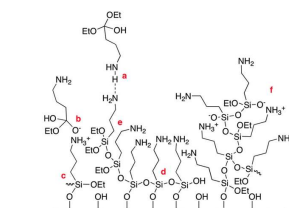


Figure 2. An APTES-derived layer with structural irregularities: individual silane molecules can be incorporated into the layer via (a) hydrogen bonding, (b) electrostatic attraction, (c) covalent bonding with the substrate, and (d) horizontal and (e) vertical polymerization with neighboring silanes; (f) oligomeric/polymeric silanes can also react/interact with functionalities present at the interface.

2021-05-24

Kemi & Material

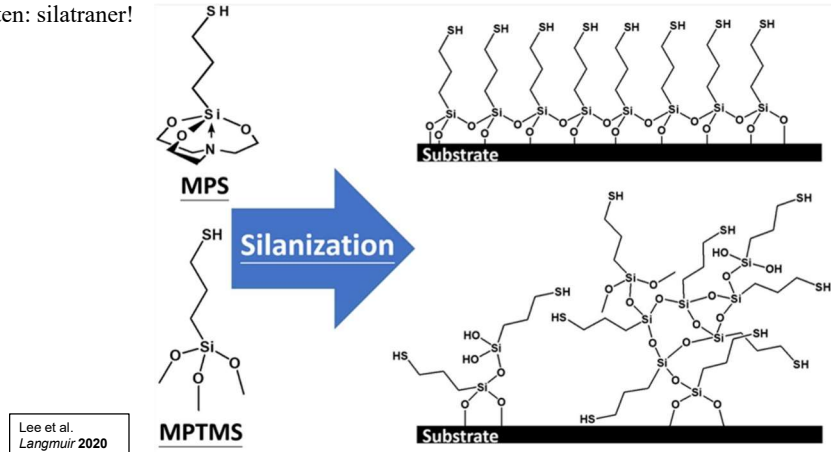




Silatriner

Senaste nytt på silaniseringsfronten: silatriner!

Hydrolyserar inte i vatten!



2021-05-24

Kemi & Material



37



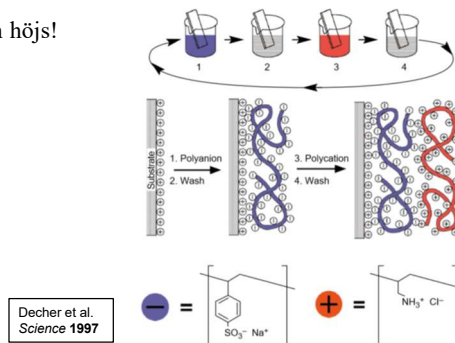
"Elektrostatisk" Inbindning

Laddade polymerer fastnar på ytor med motsatt laddning.

Nettoladdningen efter adsorption blir inte noll för polymerer.

Multilager (10-100) kan byggas upp!

Lossnar ofta om jonstyrkan höjs!



2021-05-24

Kemi & Material



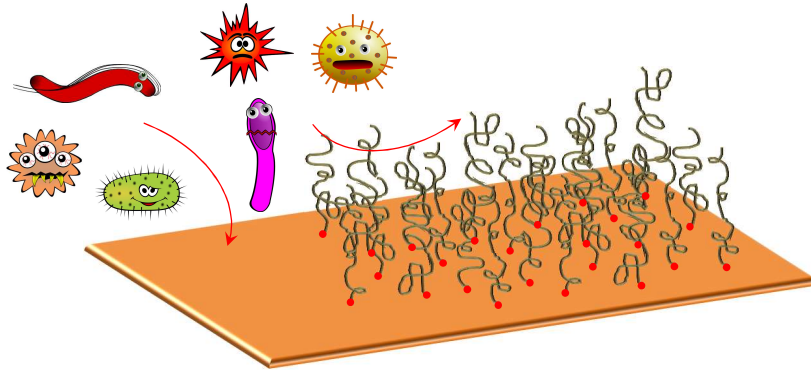
38



Polymerer på Ytor

Celler och biologiska molekyler, främst proteiner, fastnar ofta på ytor.

Polymerborstar på ytor kan förhindra adsorption.



2021-05-24

Kemi & Material



39



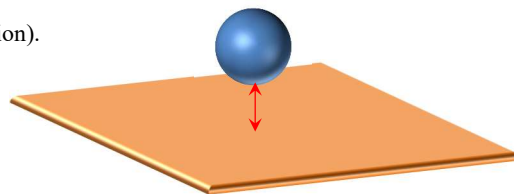
Viktiga Interaktioner

Översikt:

Oftast inte kovalenta bindingar!

- Van der Waal.
- Elektrostatiskt (repulsion eller attraktion).
- Vätebindingar.
- Hydrofoba interaktioner (entropisk).
- Motjoners entropi (olika laddning).

Många av dessa är svaga och/eller beroende på kemiska miljön!



2021-05-24

Kemi & Material



40



Analys av Plana Ytor

Kommersiella instrument för att detektera och analysera kemiska modifierationer av ytor.

Mer i KPO041!



SPR Navi (Bionavis)
<http://www.bionavis.com/>



Qsense (Biolin Scientific)
<http://www.qsense.com/>



2021-05-24

Kemi & Material