

НАНОТЕХНОЛОГИИ

«ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НАНОМАТЕРИАЛАХ»



Место нанобъектов в окружающем нас мире (согласно [1])

Размерная область	Характерный размер	Объект
МАКРОМИР	10 м	Кит
	1 м	Человек
	10 см = 10^{-3} м	Птичье гнездо
	1 см = 10^{-2} м	Таракан
	1 мм = 10^{-3} м	Муравей, песчинка
МИКРОМИР	100 мкм = 10^{-4} м	Толщина листа бумаги, яйцеклетка, амеба
	10 мкм = 10^{-5} м	Толщина человеческого волоса, биоклетка
	1 мкм = 10^{-6} м	Эритроцит крови, кишечная палочка
НАНОМИР	100 нм = 10^{-7} м	Минимальный размер компонентов БИС
	10 нм = 10^{-8} м	Вирус
	1 нм = 10^{-9} м	Белковая молекула, диаметр спирали ДНК

КЛАССИФИКАЦИЯ

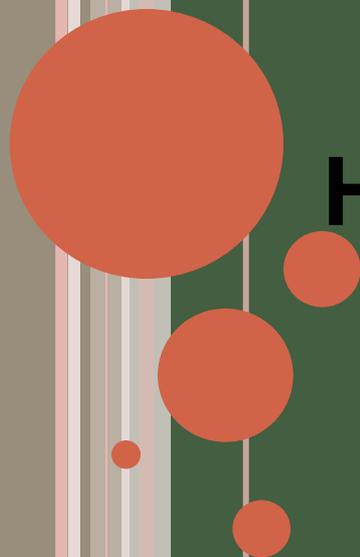


Рис. 1.1. Классификация наноматериалов по структурным признакам

«ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НАНОМАТЕРИАЛАХ»

(ПРОДОЛЖЕНИЕ)

1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ



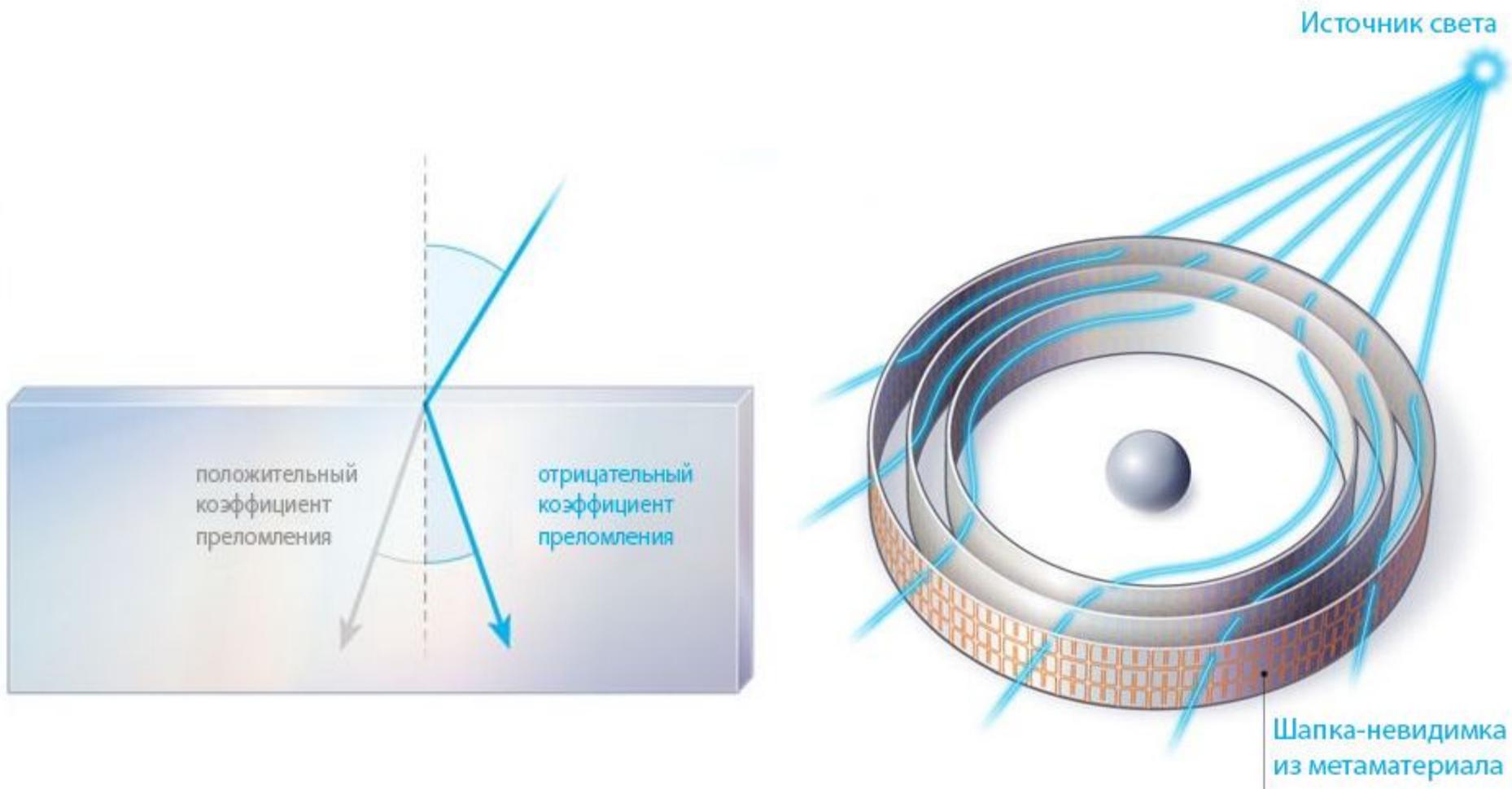
Свойства наноматериалов часто сильно отличаются от свойств макроматериалов.

Благодаря изменением свойств материалов в наноразмерном состоянии, становится возможно получать метаматериалы.

Метаматериалы — это полностью искусственные устройства, обладающие свойствами, которых в природе попросту нет. Они состоят из упорядоченных наноэлементов, например наноэлектрических цепей.

Строгая организация усиливает свойства отдельных элементов и позволяет метаматериалам проявлять их в макромире.

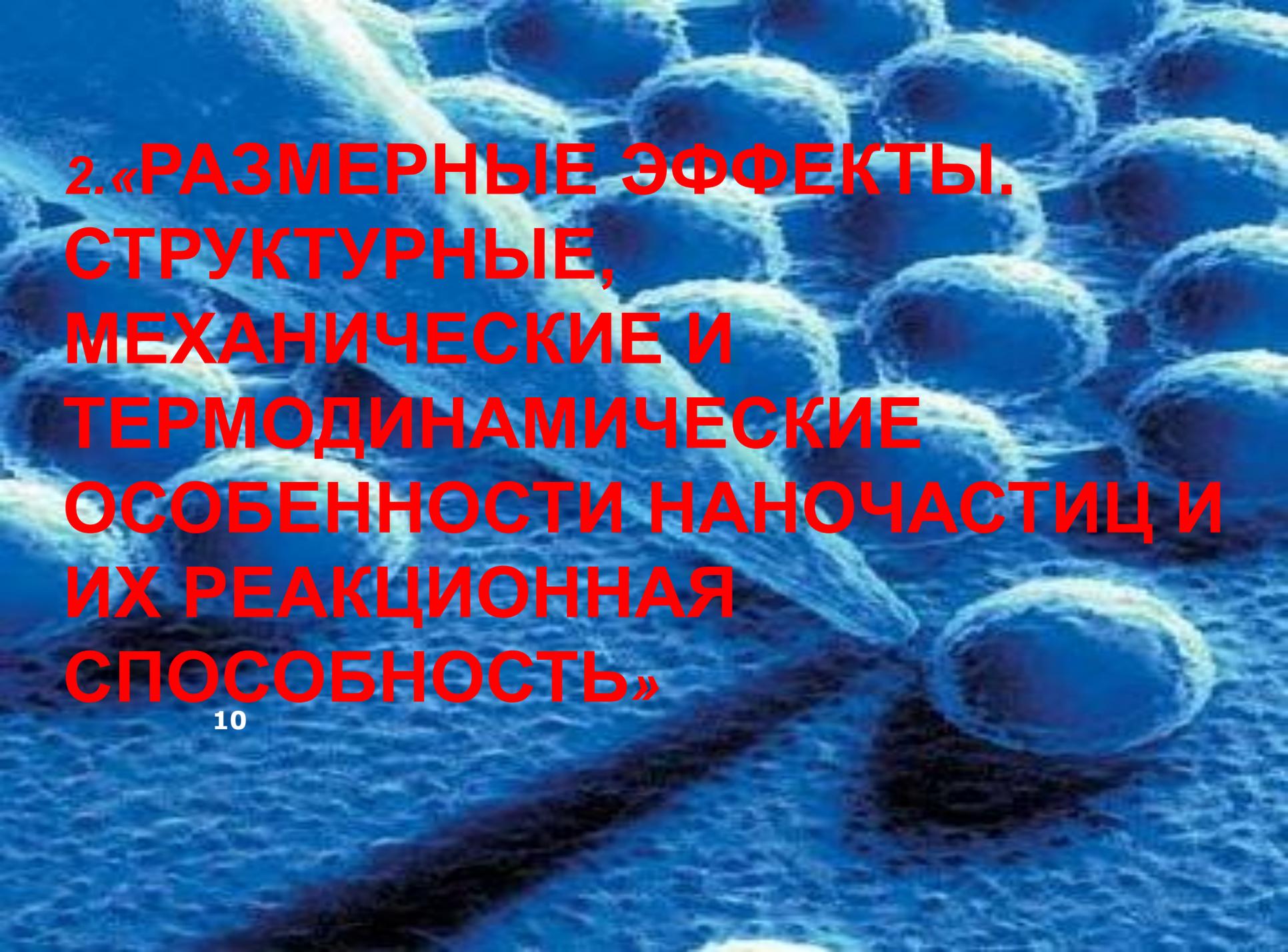
Например, материалы с отрицательным коэффициентом преломления света и т.п.:



СЕЛЕНИД КАДМИЯ ИЛИ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ. ЭТА
ВСЕМИ ЦВЕТАМИ РАДУГИ, ПРИЧЕМ ЦВЕТ ЗАВИСИТ ЛИШЬ
ОТ ДИАМЕТРА ЧАСТИЦ. ТАКИЕ ЧАСТИЦЫ НАЗЫВАЮТ
КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ.



Квантовая точка - структура, у которой во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний.

A microscopic image showing a dense field of cells, likely bacteria or yeast, with a prominent, elongated, rod-shaped structure in the foreground. The image is overlaid with large, bold, red text.

**2.«РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ.
СТРУКТУРНЫЕ,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ОСОБЕННОСТИ НАНОЧАСТИЦ И
ИХ РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ»**

Что такое «размерные эффекты?»

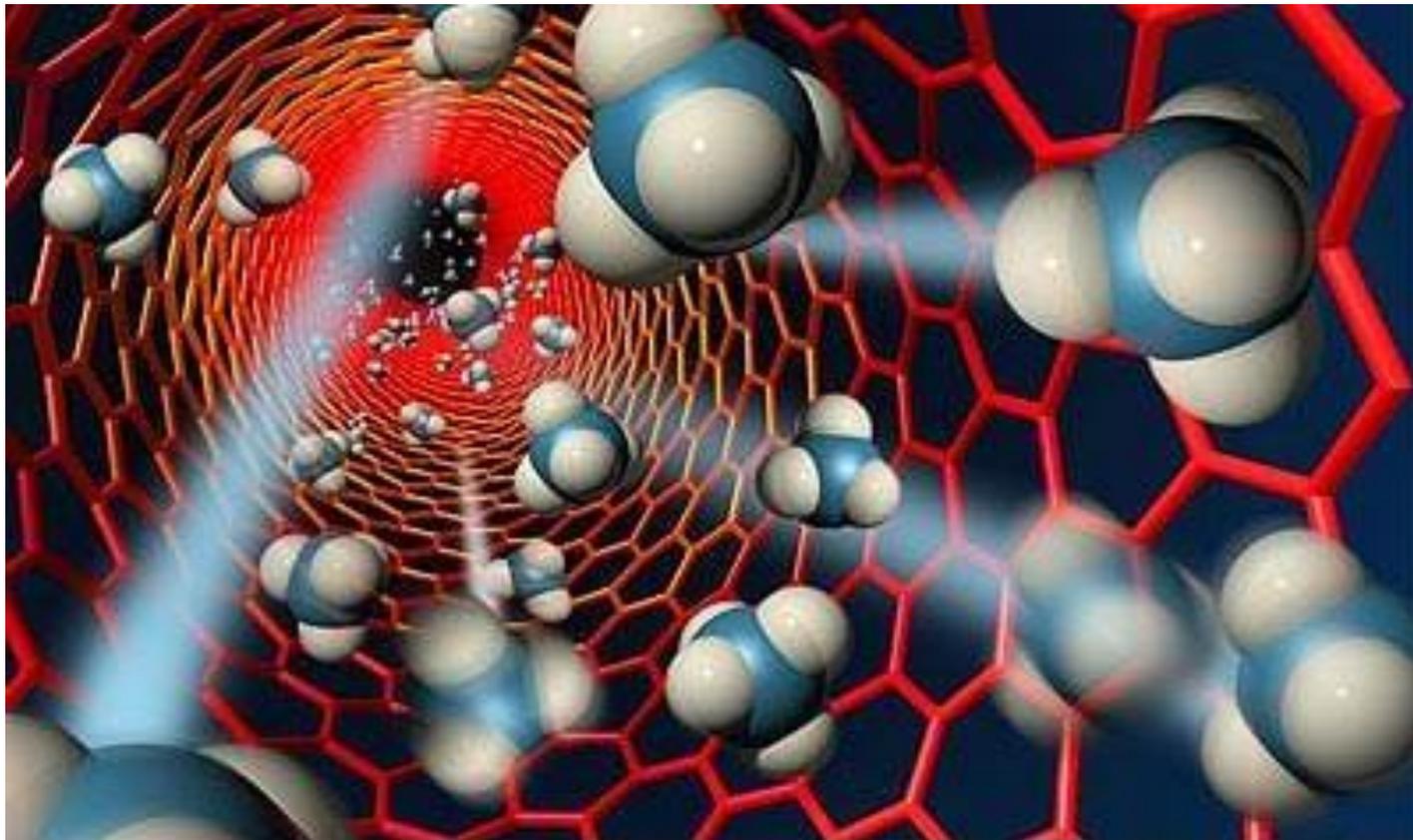
Размерный эффект – зависимость удельной характеристики (или интенсивного параметра) вещества от размера его частиц.

В качестве такой характеристики могут быть:

- термодинамические свойства**
- параметры кристаллической решетки**
- прочность, пластичность**
- транспортные свойства (диффузия, электронная и ионная проводимость)**
- оптические и магнитные свойства**
- реакционная способность (скорость и механизм химических реакций)**

Размерных эффектов может быть много!

Почему же свойства материалов так сильно зависят от размера частиц?



Термодинамический подход к описанию размерных эффектов

Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) вещества описывается общим выражением:

$$G(P, T, A) = (U + PV - TS) + \sigma A + \Delta G_{упр}(A),$$

где σ – удельная поверхностная энергия;

A – удельная поверхность;

$\Delta G_{упр}(A)$ – вклад энергии упругих напряжений

Видно, что поверхностная энергия играет роль дополнительного внешнего параметра, который наряду с P и T определяет термодинамическое состояние системы.

Любая термодинамическая система стремится уменьшить свою поверхностную энергию.

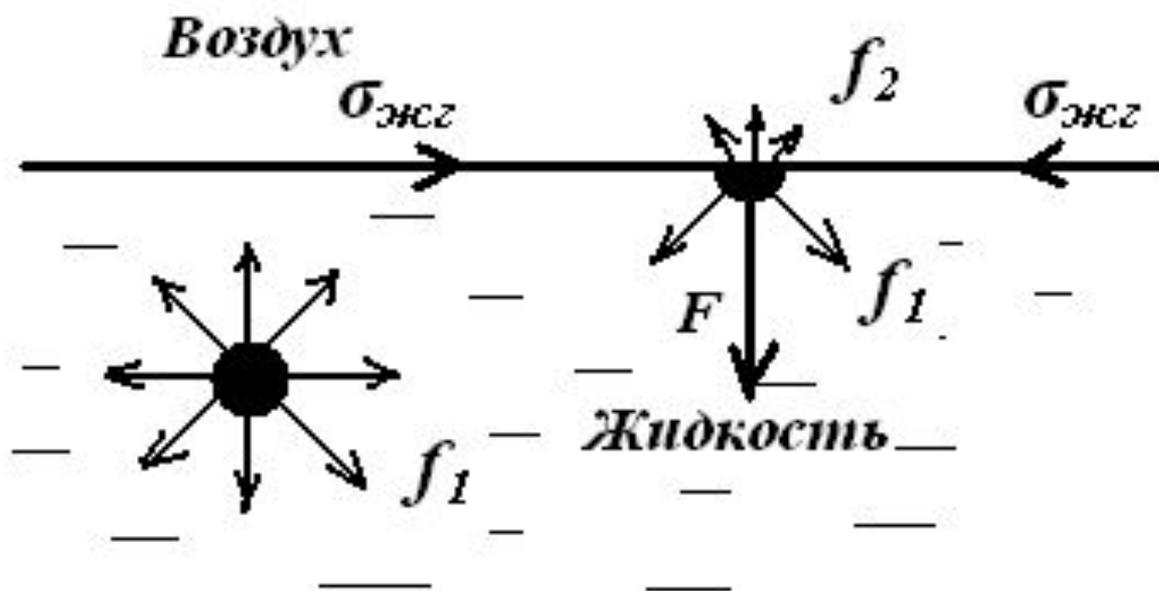
Избыточная поверхностная энергия может уменьшиться за счет:

- ❖ уменьшения площади поверхности: сферическая форма капель (сглаживание поверхности), объединение частиц (коагуляция, агрегация, коалесценция).
- ❖ уменьшения поверхностного натяжения: адсорбция, адгезия, смачивание, образование ДЭС;

При контакте двух фаз возникает поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение

Физический смысл поверхностного натяжения



$$f_1 - f_2 = F; \quad \frac{F}{s} = p_M \quad p_M - \text{внутримолекулярное давление}$$

Энергетическое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение (σ) – работа обратимого изотермического процесса, затраченная на образование единицы площади поверхности раздела фаз:

$$\sigma = - \left[\frac{\delta W_{\text{равн}}}{ds} \right]_{p,T}$$

Силовое определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Физическая сущность – поверхностные молекулы стремятся уйти вглубь конденсированной фазы, тем самым, сжимая поверхность.

Термодинамическое определение поверхностного натяжения

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$$

При постоянных T, p, n_i, q имеем:

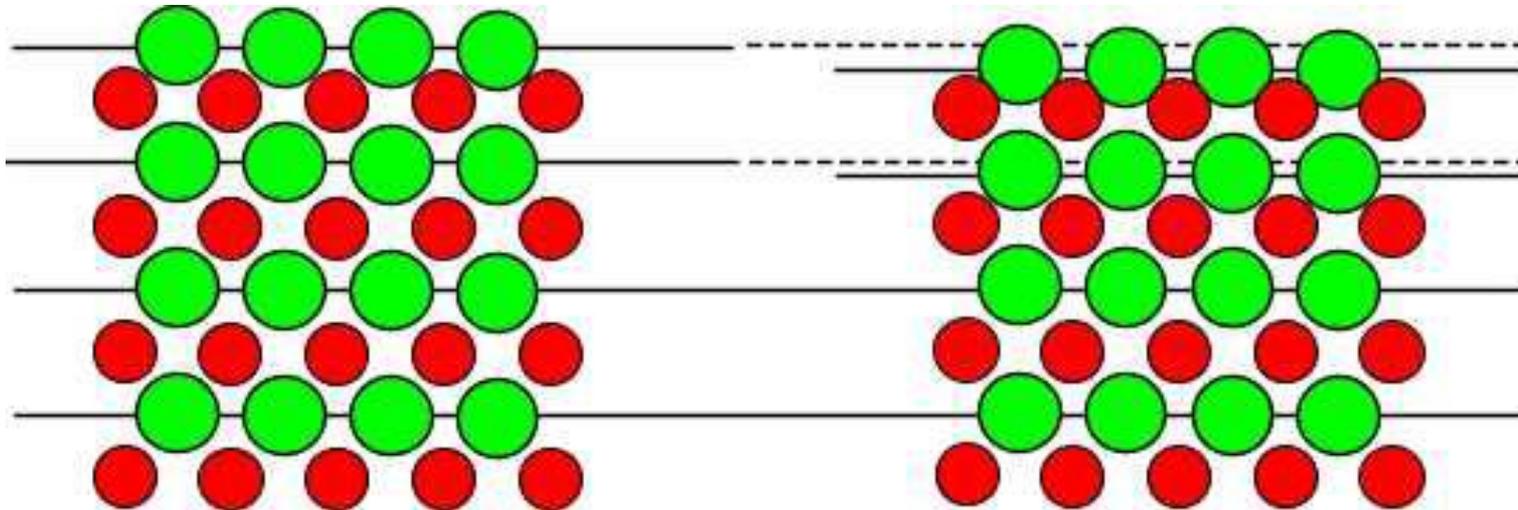
$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p, T, n_i, q}$$

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p, T, n_i} = \left[\frac{\partial U}{\partial s} \right]_{S, V, n_i} = \left[\frac{\partial H}{\partial s} \right]_{S, p, n_i} = \left[\frac{\partial A}{\partial s} \right]_{T, V, n_i}$$

Поверхностное натяжение - частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Зависимость параметра кристаллической решетки от размера частиц

Поверхность оказывает на кристалл сжимающее действие!

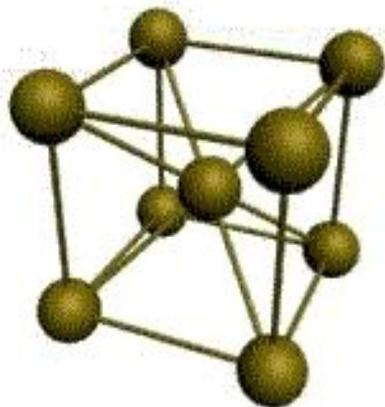


Это упрощенная
схема

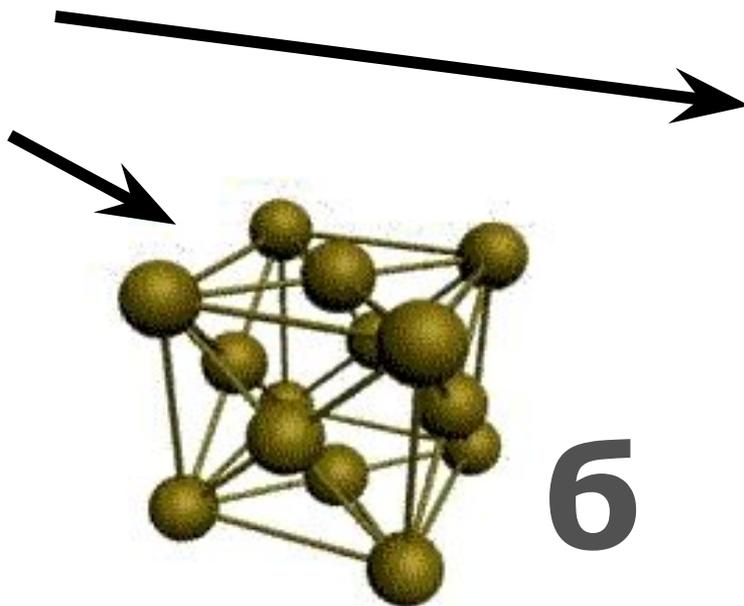
Идеальные положения атомов Реальная поверхность

При $R < \sim 20$ нм параметр решетки уменьшается!

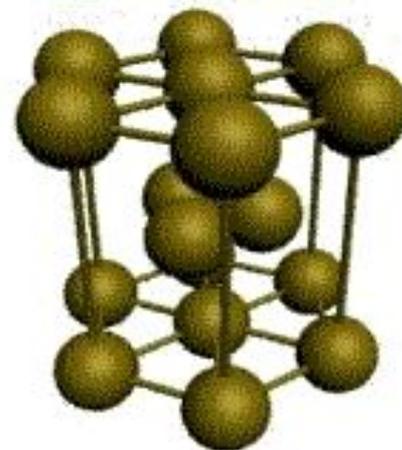
В кристаллических веществах может происходить изменение кристаллической решетки, например:



а



б



в

а) кубическая объемно-центрированная

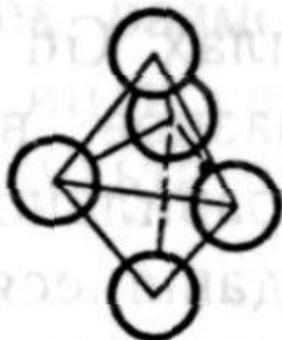
б) кубическая гранецентрированная

в) гексагональная плотноупакованная

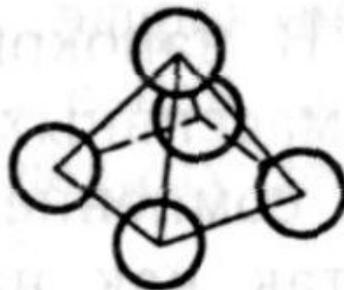
Другие виды упаковки наночастиц



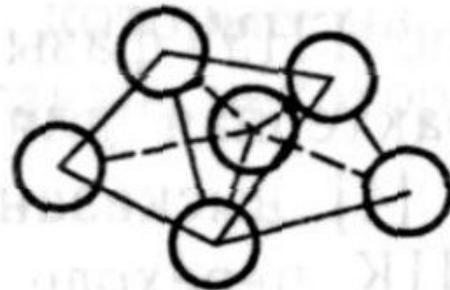
а



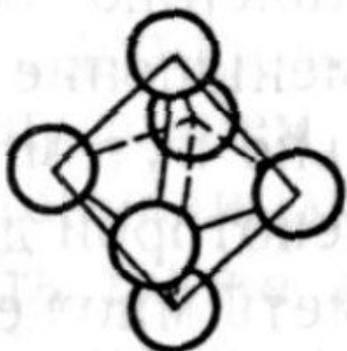
б



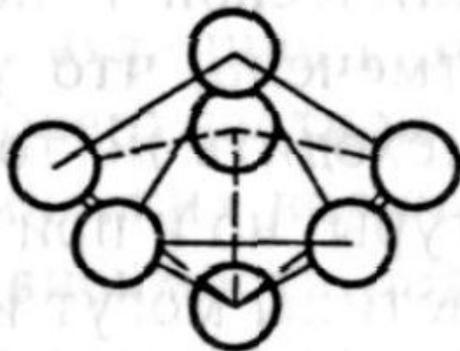
в



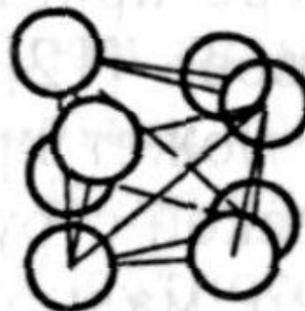
г



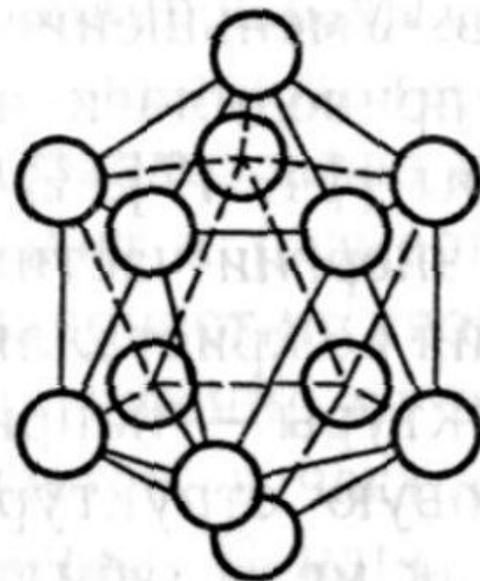
д



е

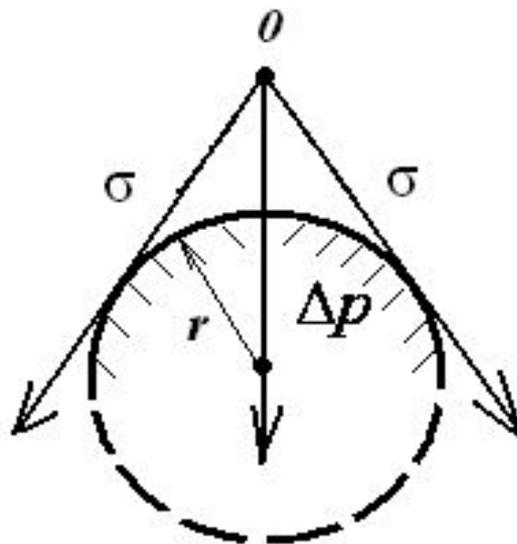


ж



з

Важное качество дисперсных систем, связанное с раздробленностью – *резкое увеличение кривизны поверхности.*



В результате искривления поверхности возникает избыточное внутримолекулярное давление Δp .

Δp - разность давлений внутри искривленной и плоской поверхности конденсированной фазы (капли жидкости).

Уравнение Лапласа (вывод)

В результате искривления поверхности совершается работа δW , которая приводит к изменению объема тела на величину dV .

$$\delta W = \Delta p dV = -dG$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq - \Delta p dV$$

При постоянных T, p, n_i, q в условии равновесия $dG = 0$:

$$0 = \sigma ds - \Delta p dV$$

Тогда:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{ds}{dV} \right)$$

где: $\frac{ds}{dV}$ - кривизна поверхности.

Приращение энергии Гиббса в результате искривления поверхности:

$$dG = -SdT + Vdp$$

При $T = \text{const}$ для индивидуального вещества $V = V_m$,
где: V_m – мольный объем жидкости.

Тогда: $dG = V_m dp$, или в интегральной форме:

$$\Delta G = V_m \Delta p \quad (1)$$

Подставим в уравнение (1) уравнение Лапласа, получим:

$$\Delta G = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (2) \quad \text{для частиц сферической формы}$$

$$\Delta G = \frac{\sigma V_m}{r} \quad (3) \quad \text{для частиц цилиндрической формы}$$

Влияние дисперсности (кривизны поверхности) на различные физико-химические процессы

1. Влияние дисперсности на реакционную способность веществ

Реакционная способность вещества определяется изменением энергии Гиббса. Приращение энергии Гиббса в результате изменения дисперсности системы ΔG_δ при $T = \text{const}$ запишется: $dG_\delta = V dp$

или в интегральной форме

$$\Delta G_\delta = V \Delta p$$

Для сферической выпуклой поверхности $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$
Тогда:

$$\Delta G_\delta = V \Delta p = V \cdot \frac{2\sigma}{r} = V \cdot \frac{4\sigma}{d} = V \cdot 4\sigma \cdot D = 4\sigma V D$$

Величина ΔG_δ показывает, на сколько изменилась энергия Гиббса в результате раздробленности дисперсной фазы.

Частицы с искривленной поверхностью приобретают дополнительную свободную энергию и обладают повышенной реакционной способностью, что оказывает большое влияние на интенсификацию различных процессов, в том числе технологических.

2. Связь дисперсности с константой равновесия

Степень дисперсности вещества влияет на равновесие химической реакции. Изменение энергии Гиббса в результате искривления поверхности связано с константой равновесия химической реакции уравнением:

$$\Delta G_{\delta}^0 = RT \ln \frac{K_{\delta}}{K}$$

где: ΔG_{δ}^0 - приращение энергии Гиббса, обусловленное дисперсностью, K и K_{δ} – константы равновесия реакции с учетом недиспергированных и диспергированных веществ.

Вывод: повышение дисперсности конечных или исходных веществ приводит к сдвигу равновесия химической реакции и к изменению константы равновесия, т.е. дисперсность влияет на равновесие подобно влиянию температуры и давления.

Пример:

- Золото не взаимодействует с соляной кислотой, а коллоидное золото в ней растворяется.
- Серебро, практически не растворимое в обычном состоянии, проявляет бактерицидное действие в высокодисперсном состоянии (препараты колларгол, протаргол).

3. Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов

С изменением дисперсности меняется температура фазового перехода веществ.

При постоянном давлении изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности в соответствии с объединенными уравнениями первого и второго начал термодинамики запишется:

$$dG_{\delta} = -SdT \quad \text{или в интегральном виде:} \quad (1) \quad \Delta G_{\delta} = -S\Delta T$$

где: $\Delta T = T_{\delta} - T$

T_{δ} – температура фазового перехода вещества в диспергированном состоянии, T – температура фазового перехода вещества в макросостоянии.

Изменение энергии Гиббса через уравнение Лапласа для сферической поверхности запишется:

$$\Delta G_{\delta} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (2)$$

Приравняем уравнения (1) и (2), получим:

$$-S\Delta T = \frac{2\sigma V_m}{r}$$

Из второго начала термодинамики:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$$

Выразим ΔT :

$$-\Delta T = \frac{2\sigma V_m T_{\text{ф.н.}}}{\Delta H_{\text{ф.н.}} r}$$

Заменим: $-\Delta T = -(T_\delta - T)$ на $\Delta T = T - T_\delta$

Тогда получим:
$$\Delta T = T - T_\delta = \frac{2\sigma V_m T_{\phi.n.}}{\Delta H_{\phi.n.} r}$$

где: ΔT - изменение температуры при фазовом переходе при диспергировании.

Из уравнения следует, что при $\Delta H_{\phi.n.} > 0$ (плавление и испарение), с уменьшением размера частиц r изменение температуры фазового перехода вещества в диспергируемом и макросостоянии ΔT увеличивается:

$$\downarrow r \quad (\uparrow D) \quad \Delta T \uparrow \quad T_\delta \downarrow$$

Изменение температуры фазового перехода с изменением дисперсности тем больше, чем выше температура фазового перехода, больше поверхностное натяжение и меньше теплота фазового перехода. Поэтому для тугоплавких веществ наблюдается более сильный эффект понижения температуры плавления с ростом дисперсности.

Влияние степени дисперсности на температуру плавления металлов

Длина ребра кубика r , нм	Температура плавления, К	
	калий	серебро
Недиспергируемое вещество	336	1235
100	279	1110
50	222	973
20	50	593

При увеличении дисперсности вещества температура его плавления уменьшается, причем очень ощутимо. Это явление используется при получении стекол, керамики, в порошковой металлургии.