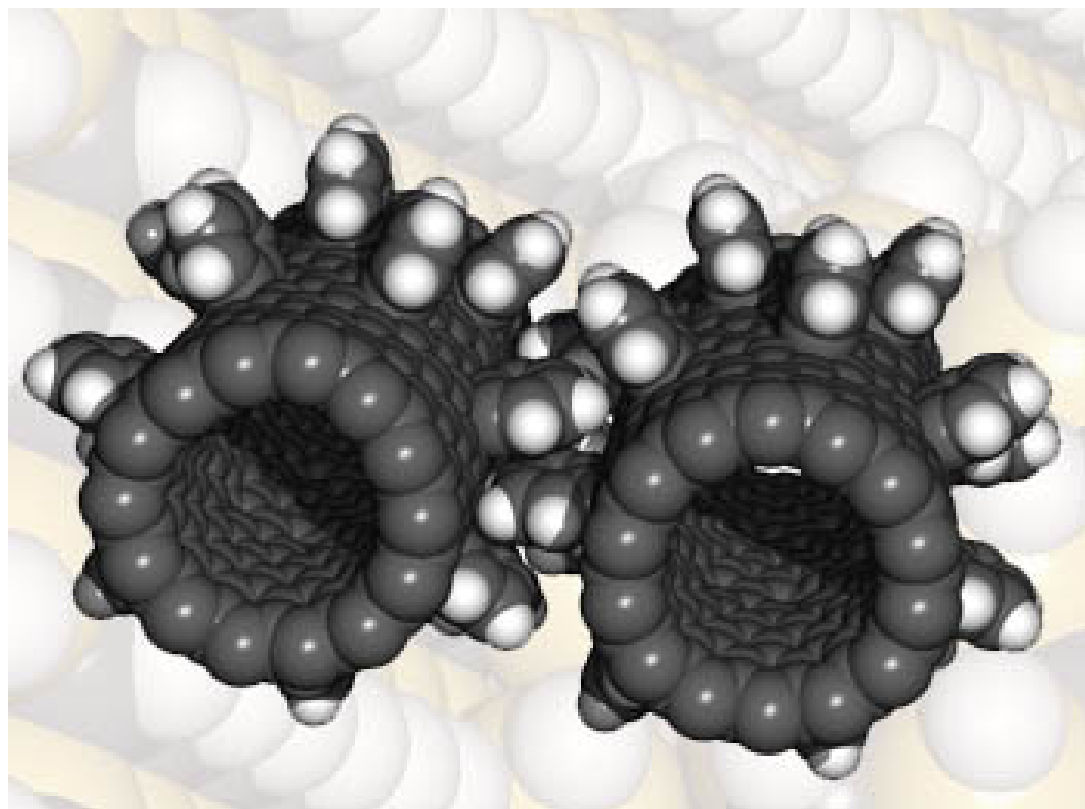


Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Руководство к практическим занятиям



Иваново

2009

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Руководство к практическим занятиям

Иваново 2009

УДК 544:620.3 (07)

Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: руководство к практическим занятиям / Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2009.- 68 с.

В учебном пособии проводится разбор решения типовых задач, связанных с физико-химическими свойствами наночастиц и процессами, протекающими в наносистемах. Дано большое количество задач для самостоятельного решения, что позволяет студентам закрепить теоретические знания, полученные в рамках лекционного курса.

Предназначено для проведения практических занятий по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий» студентов технологических специальностей дневного и заочного отделений Ивановского государственного химико-технологического университета.

Ил. 18. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета;
доктор химических наук, профессор В.И.Светцов (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Поленов Ю.В., Егорова Е.В., 2009

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2009

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие современных технологий диктует настоятельную потребность в изучении студентами технических вузов дисциплин, связанных со свойствами материалов и веществ, находящихся в виде частиц, обладающих наноразмерами ($1\div 100$ нм). Это связано с тем, что именно в указанной области размеров частиц вещество начинает приобретать свойства, отличные от тех, которые присущи ему в крупнодисперсном состоянии. Благодаря этому оказалось возможным создание наноматериалов, которые успешно применяются в современных электронных устройствах, медицине, биотехнологии, каталитических процессах и обладают сверхпрочными, сверхпроводящими, сверхтекучими свойствами.

Введение в учебные планы подготовки инженеров химиков-технологов новой дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий» подчеркивает важность систематического изучения систем с высокой дисперсностью и позволяет заложить те теоретические основы, которые необходимы для более глубокого изучения вопросов, связанных с рассмотрением свойств нанообъектов, наноструктур в специальных дисциплинах.

Целью практических занятий по указанной дисциплине, по нашему мнению, является рассмотрение и закрепление основных теоретических положений и понятий, которые помогут в дальнейшем студенту работать со специальной научной литературой в области нанотехнологий и наноматериалов. Необходимо отметить существующую трудность методического обеспечения курса, так как последний носит собирательный, междисциплинарный характер. Поэтому вопрос о содержании практических занятий является дискуссионным и вариативным. Но в связи с тем, что субъектом, осваивающим дисциплину, в данном конкретном случае является студент химико-технологического вуза, основной упор сделан на физико-химию поверхностных явлений и дисперсных ультрамикрорегетерогенных систем, к классу которых относятся наноразмерные частицы и наноструктуры.

Примерный план практических занятий по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий»

Объем аудиторных занятий – **18 часов**.

Занятие 1

Цель занятия: проработка вопросов, связанных с методами определения геометрических характеристик наносистем, их молекулярно-кинетическими и оптическими свойствами.

Студентам необходимо усвоить такие понятия, как дисперсность, удельная поверхность, пористость, среднеквадратичный сдвиг.

Решаются практические задачи на определение средней дисперсности, радиусов частиц по среднеквадратичным сдвигам, оптической плотности, коэффициента светорассеяния.

Выдаются рефераты по наиболее актуальным вопросам нанотехнологий, в том числе:

- 1) Углеродные кластеры: фуллерены, фуллериты, нанотрубки.
- 2) Твердотельные нанокластеры и наноструктуры. Практическое использование подобных структур.
- 3) Пористые наноструктуры: цеолиты, активированные угли, пористый силикагель, нанесенные катализаторы.
- 4) Способы получения нанопленочных покрытий: литография, молекулярно-лучевая эпитаксия.

В зависимости от специализации группы темы рефератов могут быть изменены и расширены.

Занятие 2

Цель занятия: проработка вопросов, связанных с методами проведения дисперсионного анализа полидисперсных наносистем.

Необходимо усвоить понятия: полидисперсная система, интегральная функция распределения частиц по радиусам, дифференциальная функция распределения частиц по радиусам.

Решаются практические задачи на построение функций распределения по данным седиментационного анализа в центробежном поле.

Занятие 3

Проведение контрольной работы по темам «Молекулярно-кинетические и оптические свойства наносистем» и «Определение дисперсности наночастиц».

Занятие 4

Цель занятия: проработка основных положений термодинамической теории образования конденсированной фазы.

Необходимо усвоить понятия: энергия Гиббса зародышеобразования, критический размер зародыша, степень пересыщения.

Решаются задачи на определение критических размеров зародышей конденсированных фаз, построение зависимостей энергии Гиббса от размера зародыша в различных условиях и для различных систем.

Занятие 5

Цель занятия: проработка основных положений теории объемного заполнения микропор.

Необходимо усвоить понятия: адсорбция, изотерма адсорбции, адсорбционные потенциал и объем, характеристическая кривая адсорбента.

Решаются задачи на построение изотерм адсорбции при различных температурах для микропористых систем, расчет суммарного объема пор, дифференциальной функции распределения пор по радиусам.

Занятие 6

Проведение контрольной работы по темам «Термодинамические основы процессов, протекающих в наносистемах» и «Физико-химические закономерности адсорбции в нанопористых системах».

Занятие 7

Цель занятия: проработка основных вопросов термодинамики наноструктурированных пленок.

Необходимо усвоить понятия: коэффициент растекания, поверхностное давление, диаграмма состояния поверхностной пленки.

Решаются задачи на построение и анализ диаграмм состояния поверхностных пленок, расчет толщины пленки, условий растекания.

Занятия 8-9

На практическом занятии студенты выступают с докладами по темам рефератов. Каждое выступление оценивается всей группой и преподавателем по следующим параметрам:

- 1) форма доклада (иллюстративность, подача);
- 2) актуальность темы;
- 3) раскрытие темы;
- 4) общее впечатление от доклада.

Тема 1. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем с жидкой и газообразной дисперсионной средой

Список литературы

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - М.: Химия. 1989. - С.11-14, 21-25, 239-255.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - Л.: Химия. 1984. - С.27-34.
3. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: конспект лекций / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. - С.14 -15.

Краткая теоретическая часть

Если система состоит из ультрамикрорегетерогенных частиц (наночастицы в жидкой или газообразной дисперсионной среде, нанопоры в пористой матри-

це), то геометрическими параметрами, характеризующими поверхность, можно считать *удельную поверхность* ($s_{уд}$) и *дисперсность* (D).

Удельная поверхность определяется как отношение площади межфазной поверхности к объему или массе дисперсной фазы:

$$S_{уд,v} = \frac{S}{V} \text{ м}^2/\text{м}^3 \text{ или } S_{уд,m} = \frac{S}{m} \text{ м}^2/\text{кг}, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности всех частиц или пор; V – объем всех частиц или пор; m – масса всех частиц дисперсной фазы.

Дисперсность определяется как величина, обратная поперечному размеру частиц (диаметру для сферических частиц, ребру для частиц кубической формы и т.д.). Дисперсность линейно связана с удельной поверхностью.

Пористые системы можно характеризовать суммарным объемом пор, приходящихся на единицу массы матрицы (Π – пористость).

Ультрамикрогетерогенные системы отличаются тем, что их частицы принимают участие в тепловом движении, следуют всем молекулярно-кинетическим законам, которые позволяют по соответствующим экспериментальным зависимостям определить концентрацию, массу и размер частиц дисперсной фазы.

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, осмос, диффузия.

Диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала (концентраций) каждого компонента во всех элементах объема системы.

Для описания линейной диффузии используется *первый закон Фика*:

$$I = -D S \text{ grad } C, \quad (2)$$

где $I = \frac{dm}{dt}$ – поток вещества, определяемый как количество вещества dm , проходящее за время dt через поверхность S ; D – коэффициент диффузии; $\text{grad } C = \frac{dC}{dx}$ – градиент концентраций вдоль выбранной координаты x .

Осмоз- это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (мембраной). В дальнейшем этот поток уравнивается возникающим встречным градиентом давления. Этот процесс обусловлен, в термодинамической трактовке, ростом энтропии системы, а в кинетической - избыточным числом ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора. Принципиально осмос в дисперсных системах и растворах высокомолекулярных соединений не отличается от осмоса растворов низкомолекулярных соединений, и *уравнение для осмотического давления (π)* имеет вид:

$$\pi = \nu kT, \quad (3)$$

где ν - частичная концентрация (число частиц в единице объема); k – постоянная Больцмана; T – температура.

Броуновское движение частиц с размерами менее 100 нм, находящихся в дисперсионной среде (жидкость, газ), обусловлено столкновениями с молекулами среды. Для частиц большего размера число ударов велико, и, по законам статистики, суммарный импульс частицы близок к нулю.

Для количественного выражения броуновского движения введено понятие среднего сдвига частицы, как среднеквадратичной величины проекции смещения частицы на произвольно выбранную ось x :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}. \quad (4)$$

Установлена количественная связь между средним сдвигом частицы дисперсной фазы и коэффициентом диффузии дисперсионной фазы:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D \tau}, \quad (5)$$

где τ - время пробега частицы.

Если вместо коэффициента диффузии подставить его выражение в соответствии с уравнением Эйнштейна, то получим:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A B}} \tau, \quad (6)$$

где \mathbf{R} – универсальная газовая постоянная; \mathbf{T} – абсолютная температура; $\mathbf{N}_\mathbf{A}$ – число Авогадро; \mathbf{B} – коэффициент трения, а при соблюдении закона Стокса для сферических частиц:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{\mathbf{RT}}{3 \pi \eta \mathbf{r} \mathbf{N}_\mathbf{A}}} \tau = \sqrt{\frac{\mathbf{kT}}{3 \pi \eta \mathbf{r}}} , \quad (7)$$

где η – динамическая вязкость; \mathbf{r} – радиус частиц.

При вращательном броуновском движении частиц сферической формы среднее квадратичное значение угла вращения (поворота) ($\overline{\varphi}$) вычисляется по уравнению:

$$\overline{\varphi} = \sqrt{\frac{\mathbf{RT}}{4 \pi \eta \mathbf{r} \mathbf{N}_\mathbf{A}}} \tau . \quad (8)$$

Частицы дисперсной фазы оседают под действием силы тяжести, однако этому препятствует тепловое движение частиц фазы, а также диффузионный эффект: при оседании частиц возникает разность их концентраций, обуславливающая диффузию частиц в противоположном направлении.

Условием равномерного движения частицы является равенство сил тяжести, трения и выталкивающей силы Архимеда:

$$\mathbf{F}_{\text{тяж}} = \mathbf{F}_{\text{тр}} + \mathbf{F}_{\text{выт}} . \quad (9)$$

Для сферической частицы радиуса \mathbf{r} и массой \mathbf{m} , двигающейся с постоянной скоростью осаждения (седиментации) $\mathbf{u}_{\text{сед}}$, с учетом закона Стокса можно записать:

$$\mathbf{mg} = 6 \pi \eta \mathbf{r} \mathbf{u}_{\text{сед}} + \mathbf{mg} \frac{\rho_0}{\rho} , \quad (10)$$

где ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Из последнего уравнения можно выразить скорость седиментации:

$$\mathbf{u}_{\text{сед}} = \frac{\mathbf{mg}}{6 \pi \eta \mathbf{r}} \frac{\rho - \rho_0}{\rho} . \quad (11)$$