دانشگاه سمنان

نانو مواد

حسن کوهستانی

بارم نمره:

- تمرین کلاسی: ۲۵٪
- میانترم: ۲×۲۵٪
- امتحان پایانترم: ۲۵٪

دقت کنید

مقدمه

نانو nano:

- کلمه یونانی dwarf به معنی شخص کوتوله
- پیشوند: یک میلیاردم

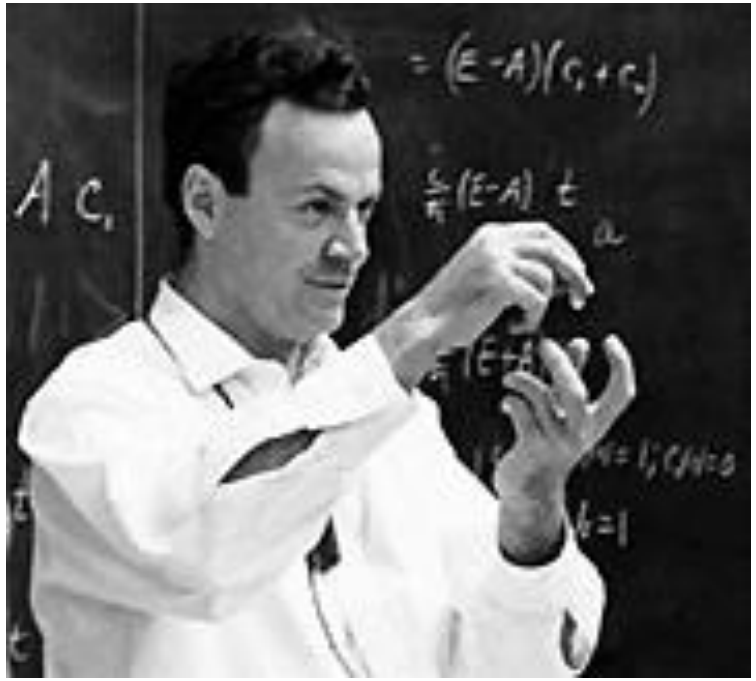
- موادی که اندازه آنها حداقل در یک بعد 1-100nm باشد: مواد نانو
- در مقیاس نانو، ویژگی جدید ایجاد می شود وخواص مواد در ابعاد معمولی تغییر می کند.

- مواد نانو و یا ساختارهای نانویی طبیعی: پروتئین، ویروس، سلول و ...

- نقطه ذوب
- خواص مغناطیسی
- رنگ
- خواص دارویی

- **تعریف**: نانومواد شامل آن دسته از موادی که با کاهش اندازه ذره خواص جدیدی از ماده بوجود آید یا اینکه ارتقا خواص مشاهده شود بگونه ای که در ماده بالک (bulk) این خواص وجود ندارد.

تاریخچه:



نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو بطور دقیق معلوم نیست

۱۹۶۰: Richard Feynman دانشمند کوانتوم و دارنده جایزه نوبل ملقب به پدر نانوفناوری، در همایش جامعه فیزیک آمریکا:

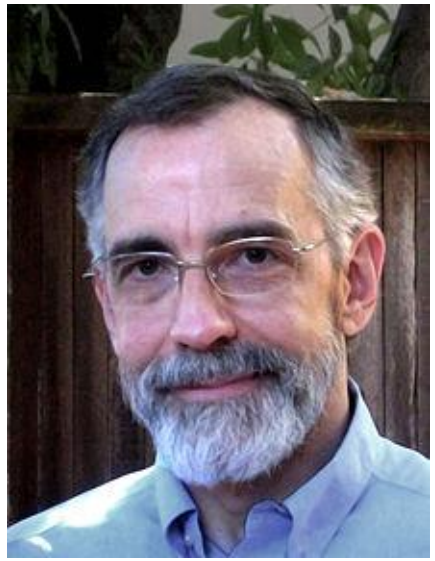
"There's Plenty of Room at the Bottom"

- فضای زیادی در پایین وجود دارد
- اصول علم فیزیک چیزی جز امکان ساختن اتم به اتم اشیا نیست.
- می توان اتمهای مجزا را دستکاری کرد و مواد و ساختارهای کوچکی را تولید نمود که خواص متفاوتی دارند

- ۱۹۷۴: نوریو تارینگوچی (Norio Taniguchi) استاد علوم دانشگاه توکیو، نخستین کاربرد واژه نانوتکنولوژی

از این لغت برای بیان میزان دقت لازم در ساخت مواد در مقیاس نانو استفاده کرده است.

- Marvin Minsky پدر هوش مصنوعی



- ۱۹۹۱: K. Eric Drexler، اولین فردی که از دانشگاه MIT مدرک دکترا نانوتکنولوژی دریافت نمود

فهرست

- مقدمه
- روشهای سنتز نانوساختارهای صفر بعدی
- روشهای سنتز نانوساختارهای تک بعدی
- روشهای سنتز نانوساختارهای دو بعدی
- روشهای سنتز نانوساختارهای خاص

طبقه بندی نانومواد:

بر حسب ابعاد محصول:

- نانوساختارهای صفر بعدی
- نانوساختارهای تک بعدی
- نانوساختارهای دو بعدی
- مواد حجیم نانوساختار

بر اساس محیط رشد:

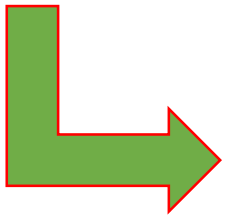
- محیط گازی
- محیط مایع
- محیط جامد
- رشد هیبریدی

چالشها در نانوتکنولوژی

- مشکلات در تعیین و اندازه گیری خواص نانومواد
- سنتز ساختار یکنواخت
- غلبه بر انرژی سطحی زیاد
- رسیدن به ابعاد، ترکیب شیمیایی، ریزساختار و ... مورد نظر

اثرات سطحی

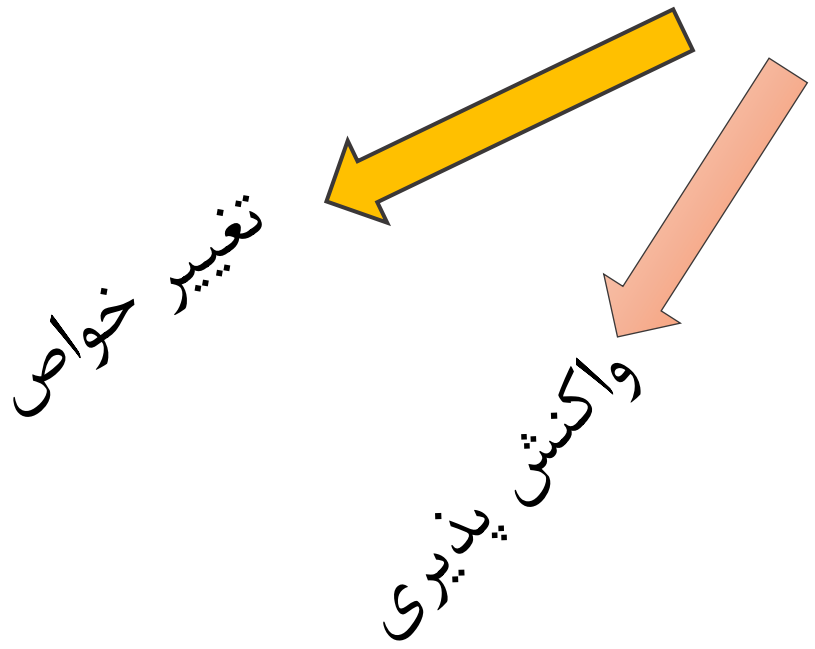
- اتمهای سطح با اتمهای داخلی متفاوت هستند.
- اتمهای سطحی عدد همسایگی کمتر دارند ← پیوندهای ناقص دارند



واکنش پذیری بالاتر

- هر چه ذره ریزتر ← تعداد اتمهای سطحی بیشتر ← ذره ناپایدارتر

- اتمهای سطحی و شکستن پیوندها:



نگرشهای سنتز نانومواد:

- نگرش بالا به پایین (Top-down)
- نگرش پایین به بالا (Bottom-up)

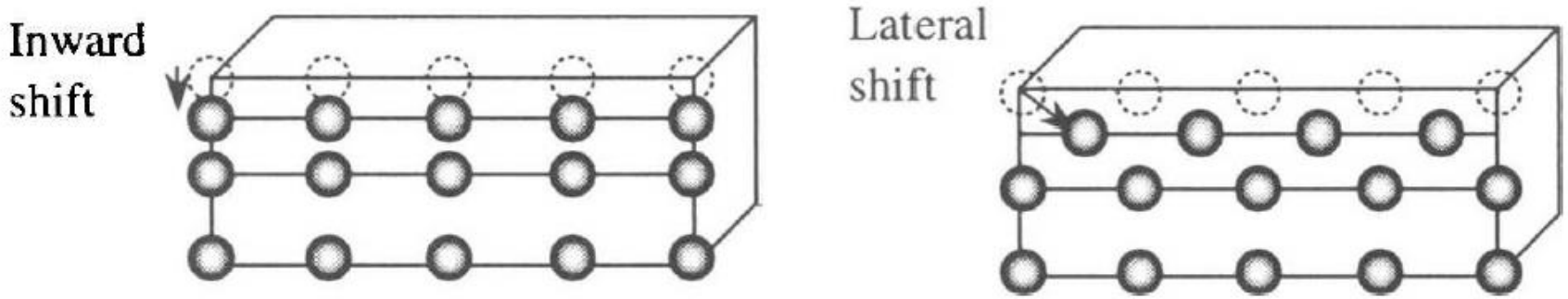
شیمی فیزیک سطوح جامد:

- مواد نانو انرژی سطح بالایی دارند. تحت عنوان کشش سطحی یا انرژی آزاد سطحی نیز معروف است.

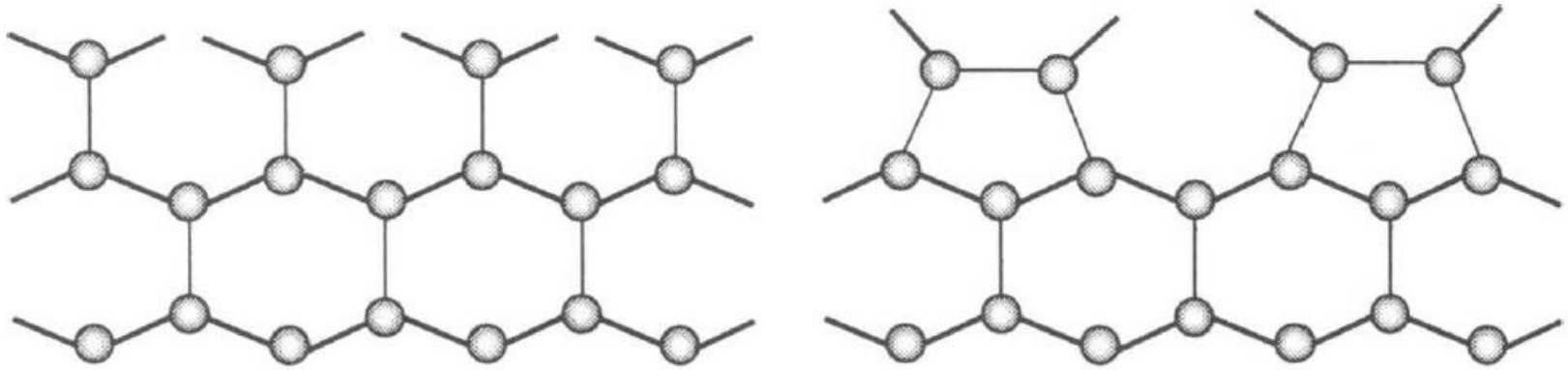
- مکانیزمهای کاهش انرژی سطحی:

1. surface relaxation
2. surface restructuring
3. adsorption
4. composition segregation

1. surface relaxation



2. surface restructuring



Original {100} surface

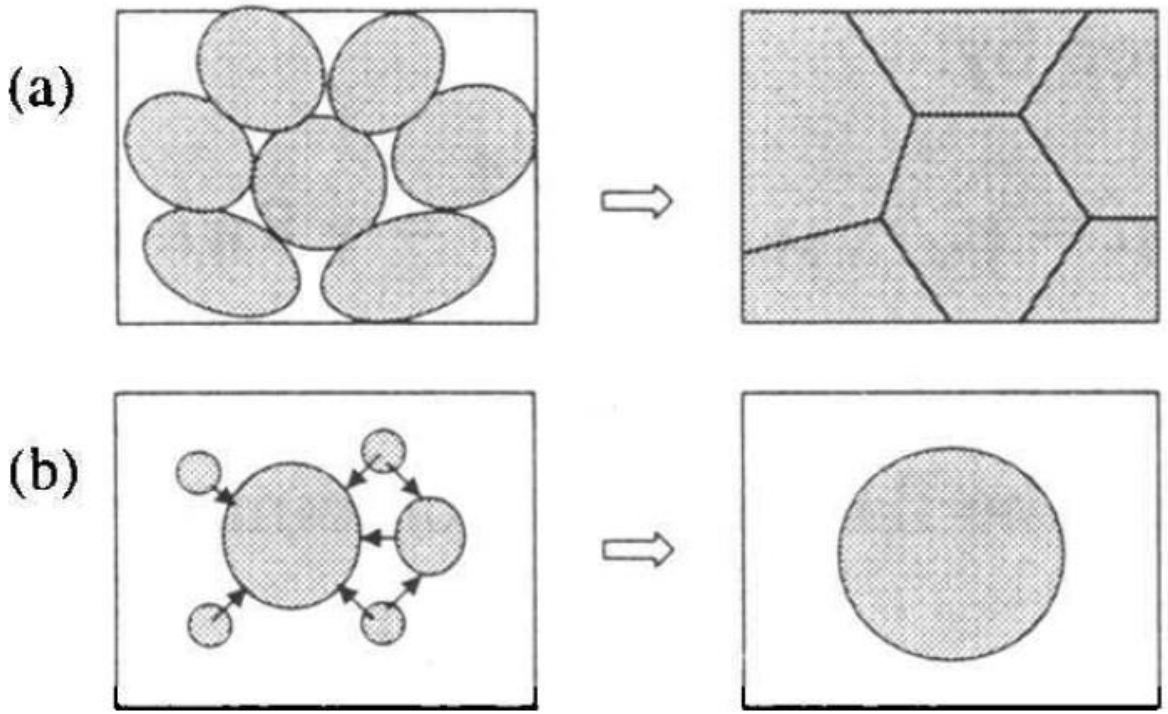
(2×1) restructured {100} surface

کاهش انرژی سطحی از نظر عملی:

۱. نانوساختارهای منفرد برای ساخت نانوساختار بزرگ ترکیب می شوند:

الف) زینترینگ (a)

ب) Ostwald ripening (b)



۲. آگلومره شدن

مکانیزمهای پایداری

- پایداری الکترواستاتیک Electrostatic Stabilization
- پایداری فضایی Steric Stabilization
- پایداری الکتروفضایی

تمرین:

- پدیده Ostwald ripening را شرح دهید

پایداری الکترواستاتیک Electrostatic Stabilization

یک جامد در حلال قطبی یا یک محلول الکترولیت قرار میگیرد، مکانیزمهای مختلف برای ایجاد بار سطحی:

- جذب ترجیحی یونها
- تجزیه گونه های باردار سطحی
- جانشینی ایزومورفیک یونها
- مجتمع یا فقر الکترون در سطح
- جذب فیزیکی گونه باردار روی سطح

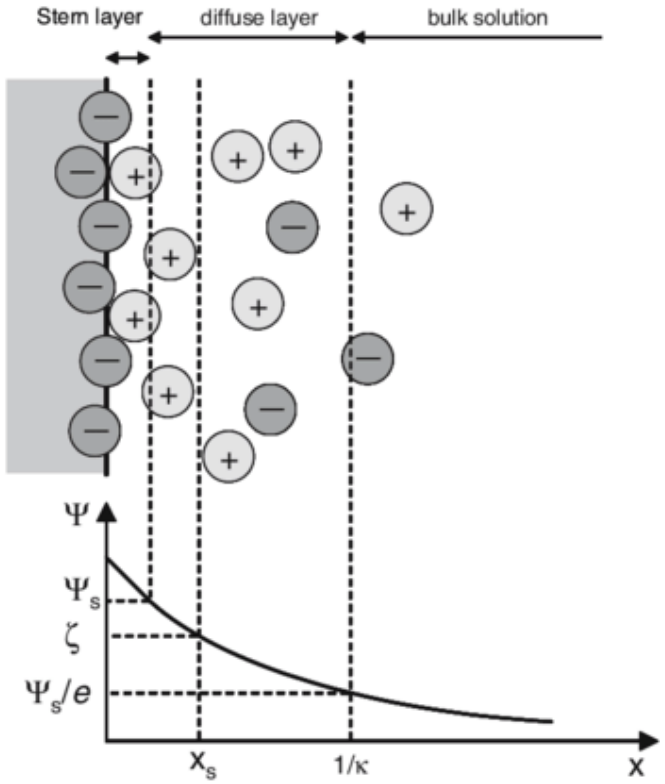
- نقطه بار صفر (Point of Zero Charge)

غلظتی از یون که بار سطحی صفر است. (PZC)

اگر pH از PZC بزرگتر باشد= سطح اکسید بار منفی خواهد داشت

اگر pH از PZC کوچکتر باشد= سطح اکسید بار مثبت خواهد داشت

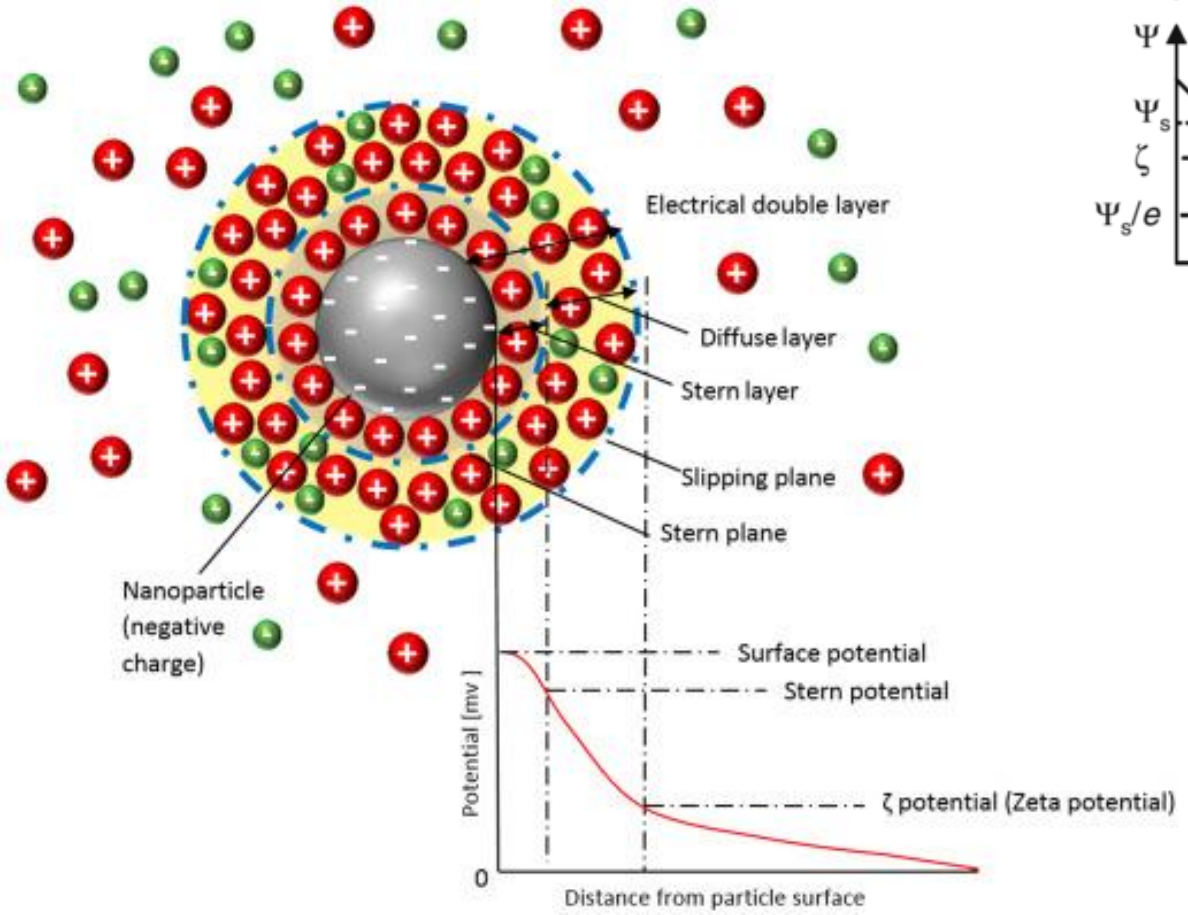
Mineral		pH_{pzc}
Name	**Formula**	
Aluminum oxide	Al_2O_3	8.5 ± 1.5
Hydrous ferric oxide	$Fe_2O_3.H_2O_{(amorphous)}$	8.7 ± 0.1
Goethite	α-FeOOH	6.6 ± 2.6
Hematite	α-Fe_2O_3	6.1 ± 1.5
Sand (amorphous)	SiO_2	2.1 ± 1.0



- یونهای تعیین کننده بار
- یونهای با بار مخالف

- لایه مضاعف:
  - لایه فضایی stern
  - لایه دیفوزیونی Diffuse

- پتانسیل زتا (Zeta potential)



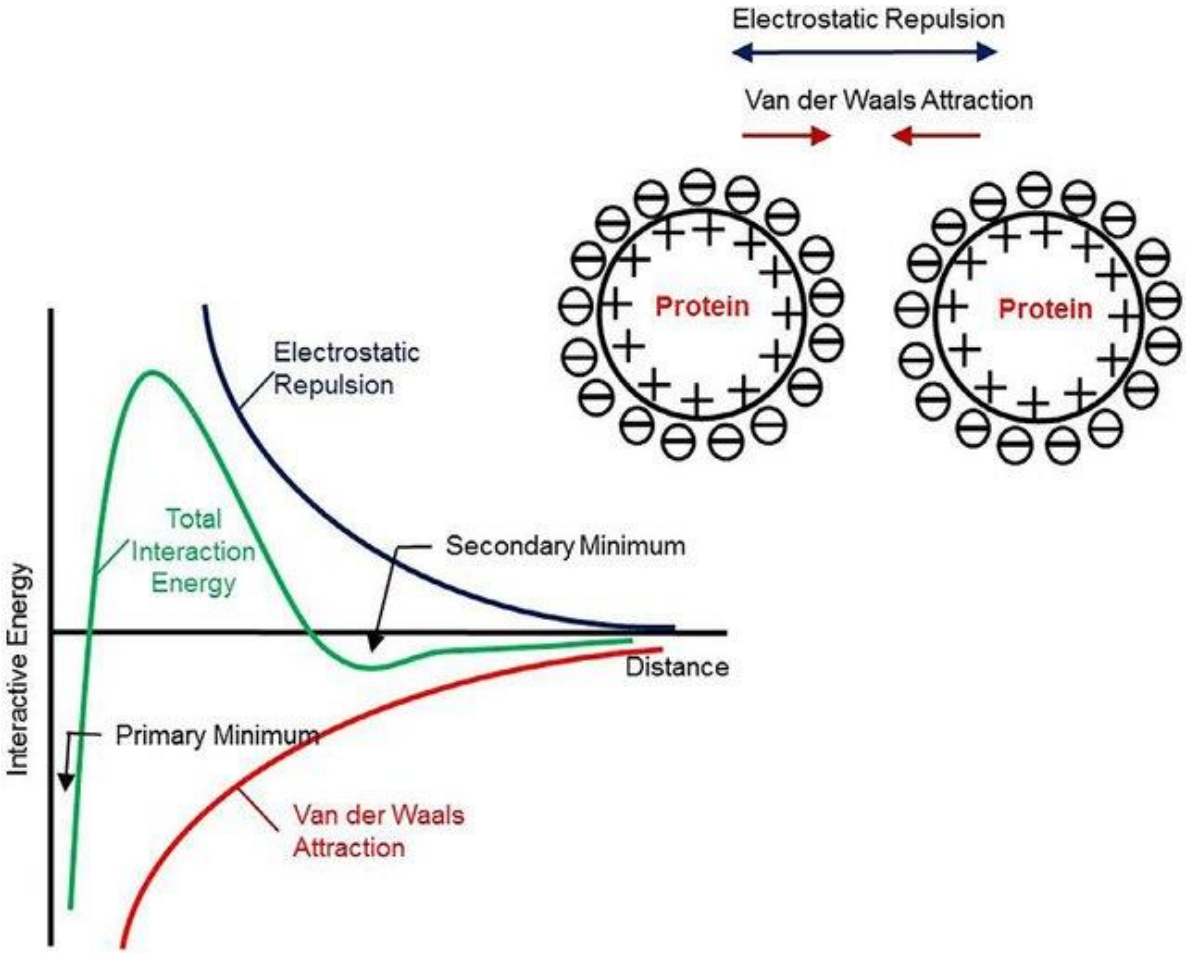
پتانسیل زتا (ζ)

- بار سطح ذرات موجود در یک سیال است
- معیار پایداری ذره
- اگر بزرگتر از ۳۰ و یا کوچکتر از ۳۰- باشد سسیستم پایدار است.
- به pH وابسته است.

پتانسیل واندروالس

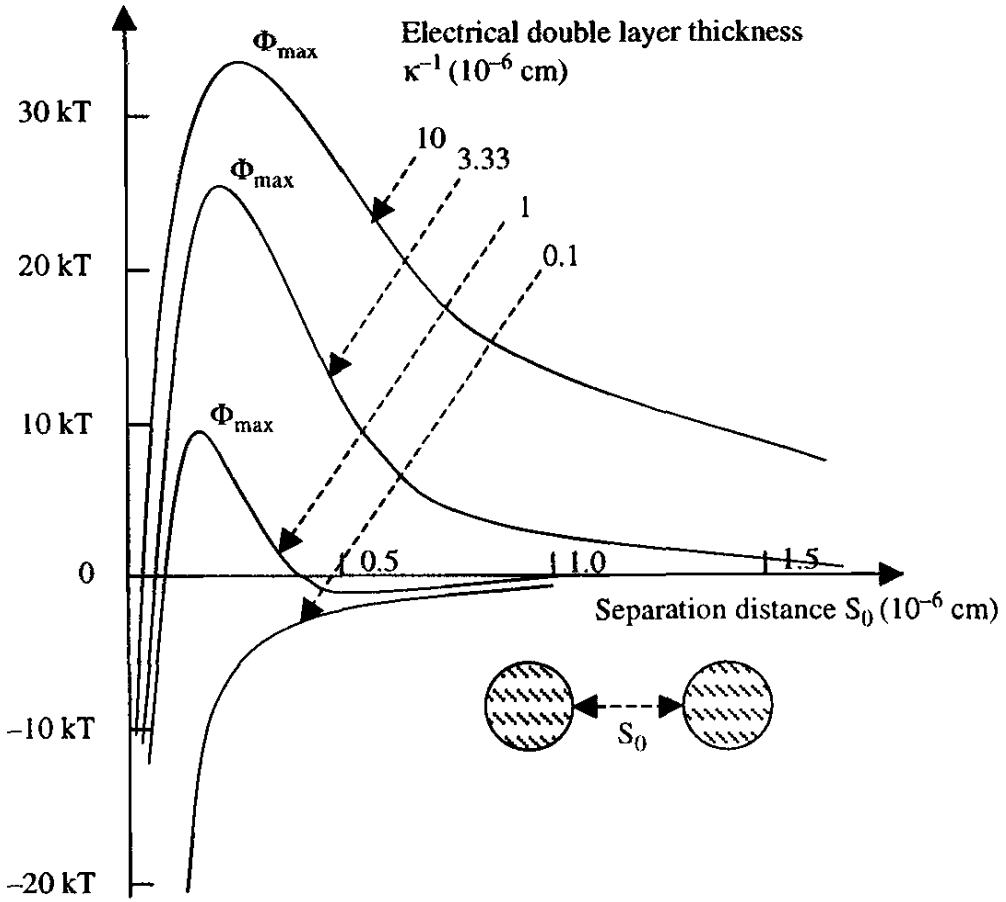
- نیروی جذبی واندروالس: در فواصل نزدیک اثر می کند
- نیروی براونی: سبب بهم خوردن ذرات با یکدیگر در همه زمانها می شود.

- ترکیب این دو نیرو سبب آگلومره شدن می شود
- برای جلوگیری، نیروی دافعه الکترواستاتیک (لایه دوگانه) نیاز است



پتانسیل کل:

- در فاصله خیلی دور، هر دو نیروی جاذبه و دافعه صفر است.
- مینیمم اولیه حاصل از نیروی جذبی واندروالس است.
- ماکزیمم بعنوان سد دفعی است که بزرگتر از 10kT است و آگلومره شدن رخ نمی دهد.
- دو ناحیه جذبی وجود دارد (مینیمم اولیه و مینیمم ثانویه)
- برای پایداری نیاز به فاصله دو ذره تا نیروی دافعه ماکزیمم هستیم.



- نقطه ماکزیمم به غلظت یا ظرفیت یونهای با بار مخالف وابسته است.
- در مینیمم ثانویه، امکان تشکیل لخته (flocculation) را داریم.
- مینیمم ثانویه در غلظتهای خیلی بالا رخ می دهد.

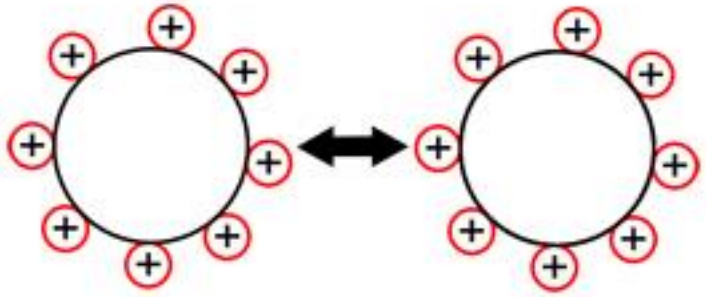
- اگر در سیستم هیچ نیروی دفعی وجود نداشته باشد، آگلومراسیون رخ می دهد.
- اگر نیروی دفعی ناچیز وجود داشته باشد، پدیده لخته شدن رخ می دهد.

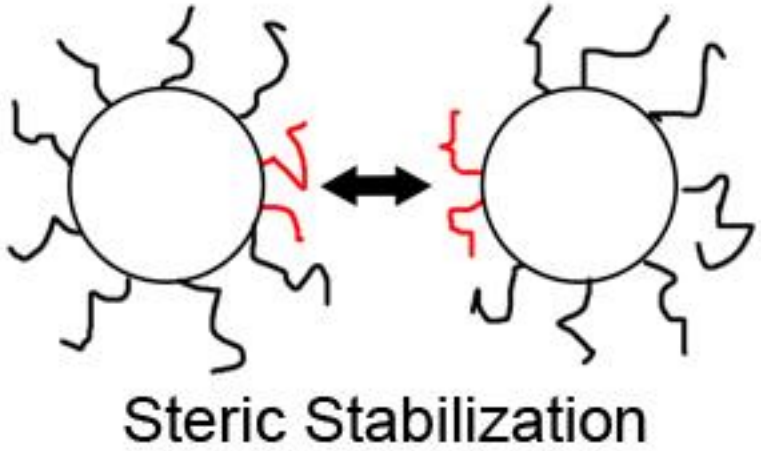
- خلاصه: در با ایجاد بار سطحی روی ذرات و در نظر گرفتن بار اطراف ذرات، مانع از چسبیدن آنها به یکدیگر شویم.

محدودیتهای پایداری الکترواستاتیک:

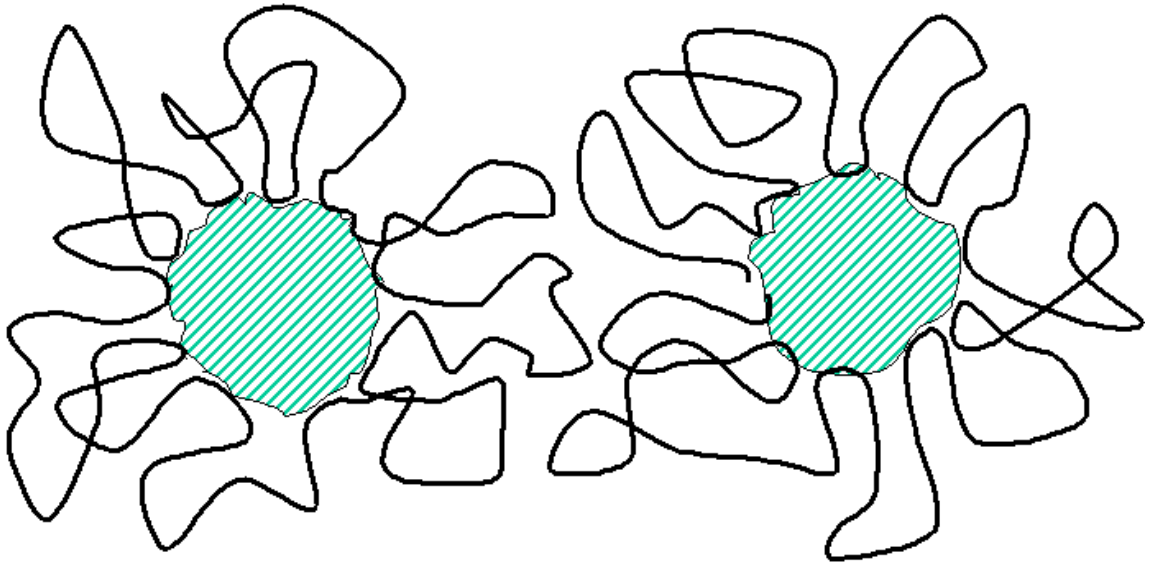
- عدم کاربرد در سیستمهای الکترولیتی حساس
- عدم استفاده در سیستمهای چند فازی
- عدم امکان تفرق مجدد ذرات آگلومره شده
- کاربرد برای سیستمهای رقیق

پایداری فضایی Steric Stabilization





- از مواد پلیمری استفاده می شود.
- مانع جذب فیزیکی ذرات می شوند.
- تشکیل یک مانع دیفوزیونی می دهند.



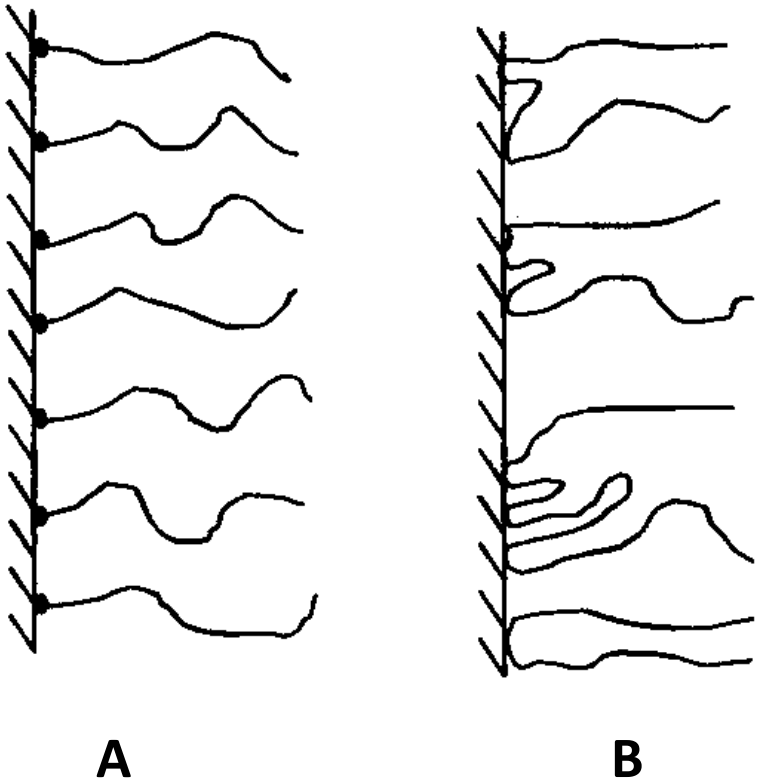
پلیمر و حلال:

- حلال: آلی و آبی
- حلال: حلالهای پروتون دار (protic) و بی پروتون (aprotic)
- حلالها بر حسب پلیمر: حلال خوب (قوی) و حلال ضعیف

- حل شدن معادل منبسط شدن است.
- حل شدن یک پلیمر در یک حلال تابع دماست.

پلیمر:

- پلیمر لنگر انداخته (Anchored polymer) (A)
- پلیمر جذبی (B)
- پلیمر غیرجذبی



A B

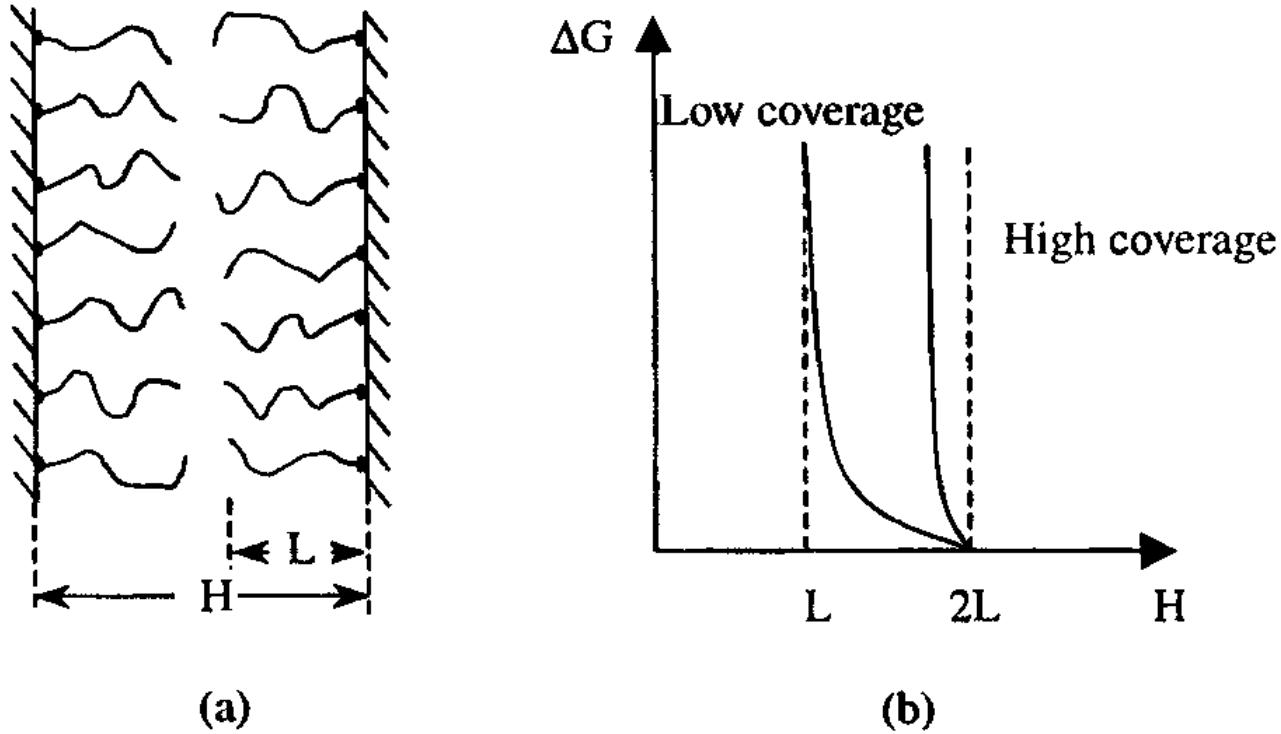


Fig. 2.20. Schematic of interactions between polymer layers: (a) the schematic of two approaching polymer layers, and (b) the Gibbs free energy as a function of the distance between two particles.

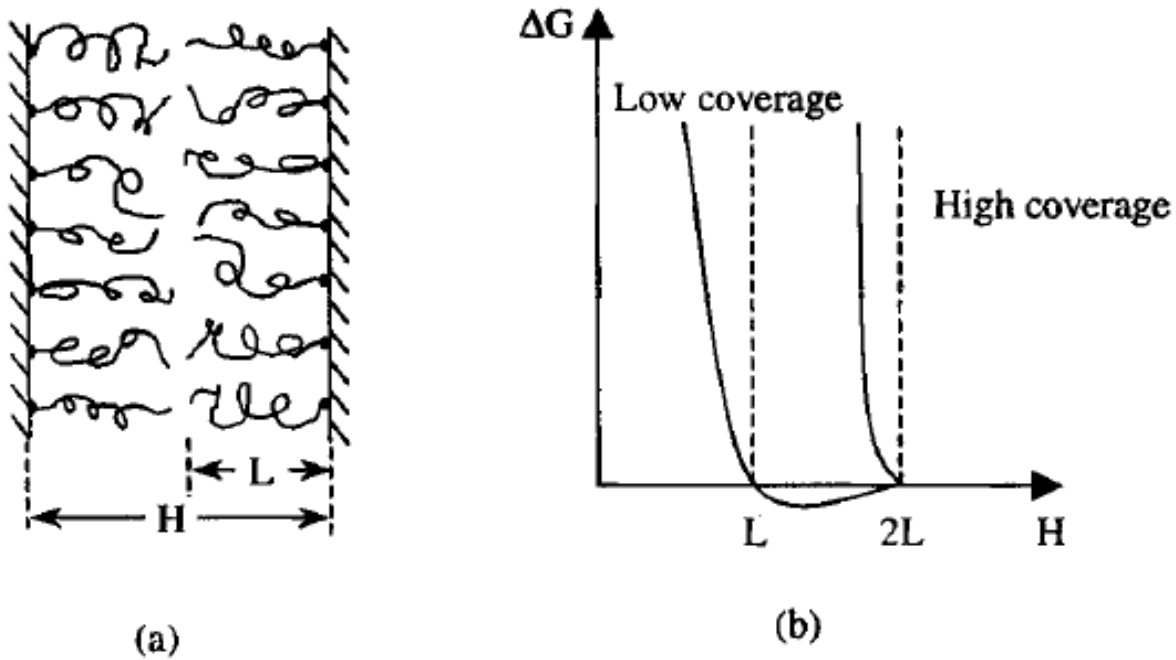


Fig. 2.21. Schematic of interactions between polymer layers: (a) the schematic of two approaching polymer layers and (b) the Gibbs free energy as a function of the distance between two particles.

پایداری الکتروفضایی Electrosteric Stabilization

- دو مکانیزم قبلی، همزمان
- هم ذره باردار می شود و هم در حلال از پلیمر در بین ذرات استفاده می شود.