

Audio test:



Vlastnosti nanočástic-povrch



Brno, PS 2012

Start



Přednášející: doc. Jiří Sopoušek **E-mail:**
sopousek@mail.muni.cz, tel.: 549497138

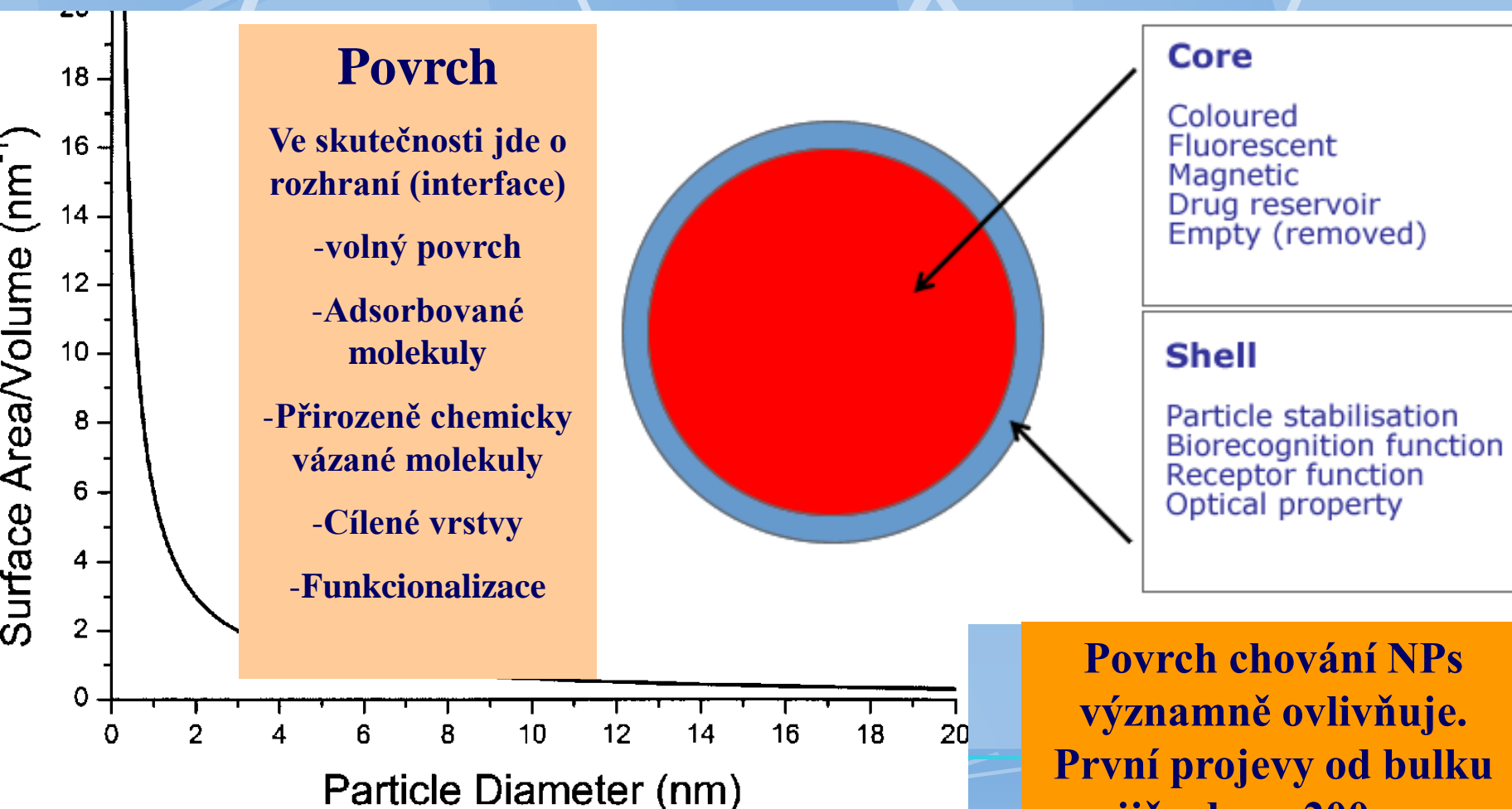
Ofice: UKB A12/M231



Má Au nano volný povrch ?

Vlastnosti povrchu NPs

Jádro



Povrch chování NPs významně ovlivňuje. První projevy od bulku již od cca 200nm

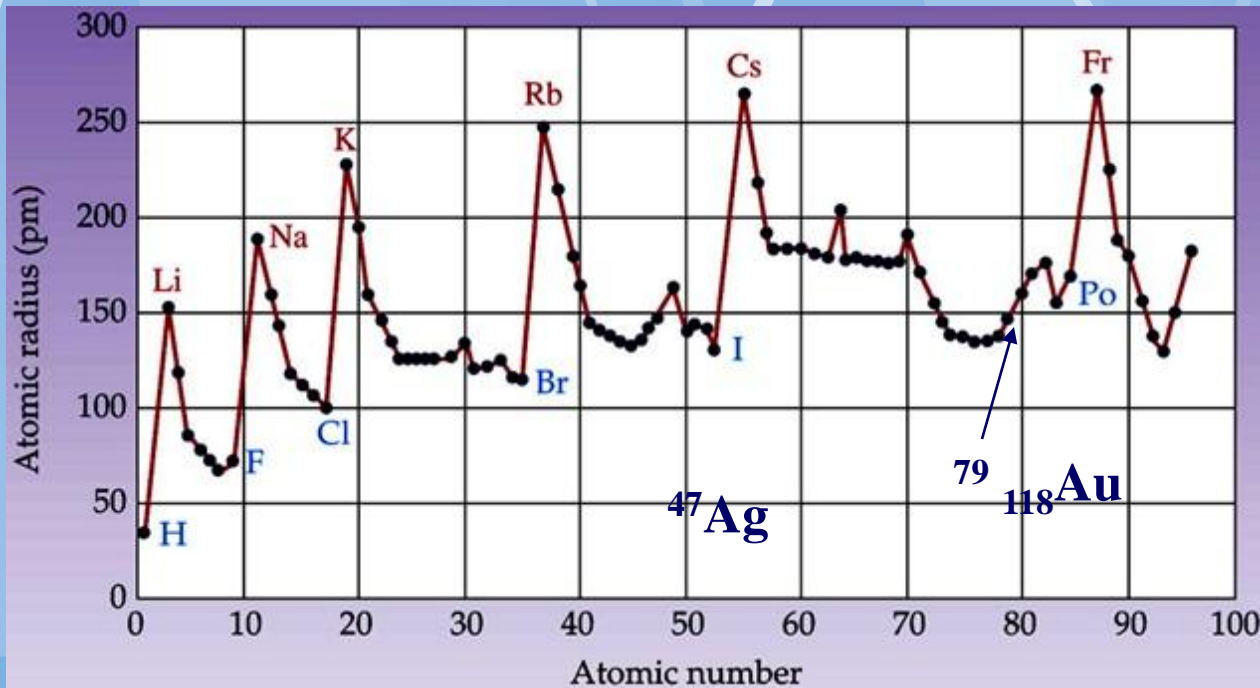
Počet atomů v nanočástici

$$N = \frac{V_{\text{part}}}{V_{\text{at}}} = \frac{(4/3) \pi r_{\text{part}}^3}{(4/3) \pi r_{\text{at}}^3} = \left(\frac{r_{\text{part}}}{r_{\text{at}}} \right)^3$$

**Aproximace -
koule**

$$N' = \frac{f \cdot V_{\text{part}}}{V_{\text{at}}} = f \cdot \left(\frac{r_{\text{part}}}{r_{\text{at}}} \right)^3, \quad f = 0,74 (\text{fcc, hcp}), \quad 0,68 (\text{bcc}), \text{K}$$

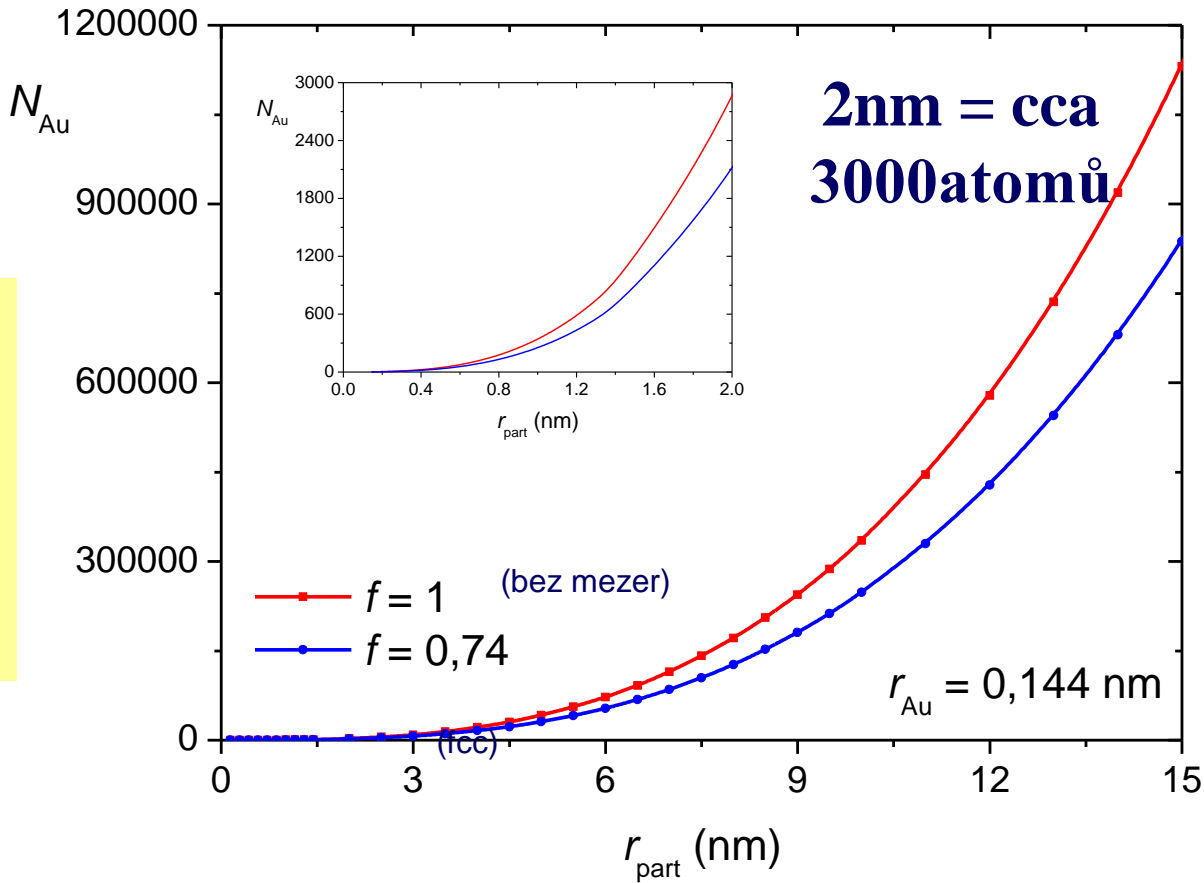
Korekce na „meziatomární prostor“



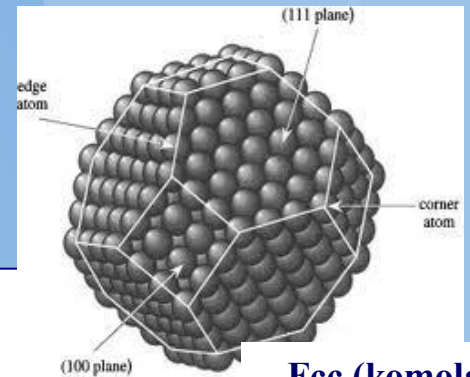
**Pozor na
velikost
atomů. Viz
Cs je 2x
větší nežli
Au**

Celkový počet atomů v NP

Celkový počet atomů N a N'



Povrchový počet atomů



Fcc (komolá krychle)

Výpočet sledující objemy:

$$N_{\sigma} = \frac{V_{\sigma}}{V_{\text{at}}} = \frac{4\pi r_{\text{part}}^2 \cdot 2r_{\text{at}}}{(4/3)\pi r_{\text{at}}^3} = 6 \left(\frac{r_{\text{part}}}{r_{\text{at}}} \right)^2$$

V_{σ} ...objem povrchových atomů

Výpočet sledující povrchy:

$$N'_{\sigma} = \frac{A_{\text{part}}}{A_{\text{at}}^{\otimes}} = \frac{4\pi r_{\text{part}}^2}{\pi r_{\text{at}}^2} = 4 \left(\frac{r_{\text{part}}}{r_{\text{at}}} \right)^2$$

Plocha zaujatá povrchovým atomem závisí na sklonu roviny

$$N''_{\sigma} = \rho_{(hkl)} \cdot A_{\text{part}}, \quad \rho_{(100)}^{\text{FCC}} = 1/d_{\text{at}}^2, \quad \rho_{(110)}^{\text{FCC}} = 1/\sqrt{2} d_{\text{at}}^2, \quad \rho_{(111)}^{\text{FCC}} = 2/\sqrt{3} d_{\text{at}}^2$$

$$\rho_{\text{sphere}}^{\text{FCC}} = \frac{1}{2} \left(\rho_{100}^{\text{FCC}} + \rho_{111}^{\text{FCC}} \right) = \frac{3 + 2\sqrt{3}}{6 d_{\text{at}}^2}$$

Výpočet uvažující prům. hustotu rovin:

$$N''_{\sigma} = \frac{(3 + 2\sqrt{3}) 4\pi r_{\text{part}}^2}{6 \cdot 4 r_{\text{at}}^2} = \frac{(3 + 2\sqrt{3}) \pi}{6} \left(\frac{r_{\text{part}}}{r_{\text{at}}} \right)^2 = 3,38 \left(\frac{r_{\text{part}}}{r_{\text{at}}} \right)^2$$

Podíl povrchových atomů

$$\eta = \frac{N_{\sigma}}{N} = \frac{V_{\sigma}}{V} = \frac{A_{\sigma} \cdot d_{\text{at}}}{V} = \frac{4\pi r^2 \cdot d_{\text{at}}}{(4/3)\pi r^3} = \frac{3d_{\text{at}}}{r}$$

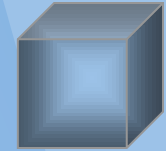
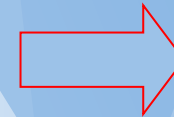
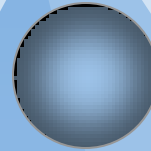
Tvarový faktor α (shape factor)

$$\alpha = \frac{A_{\text{part}}}{A_{\text{sphere}}}, \quad V_{\text{part}} = V_{\text{sphere}}$$

$$a^3 = 4/3 \pi r^3$$

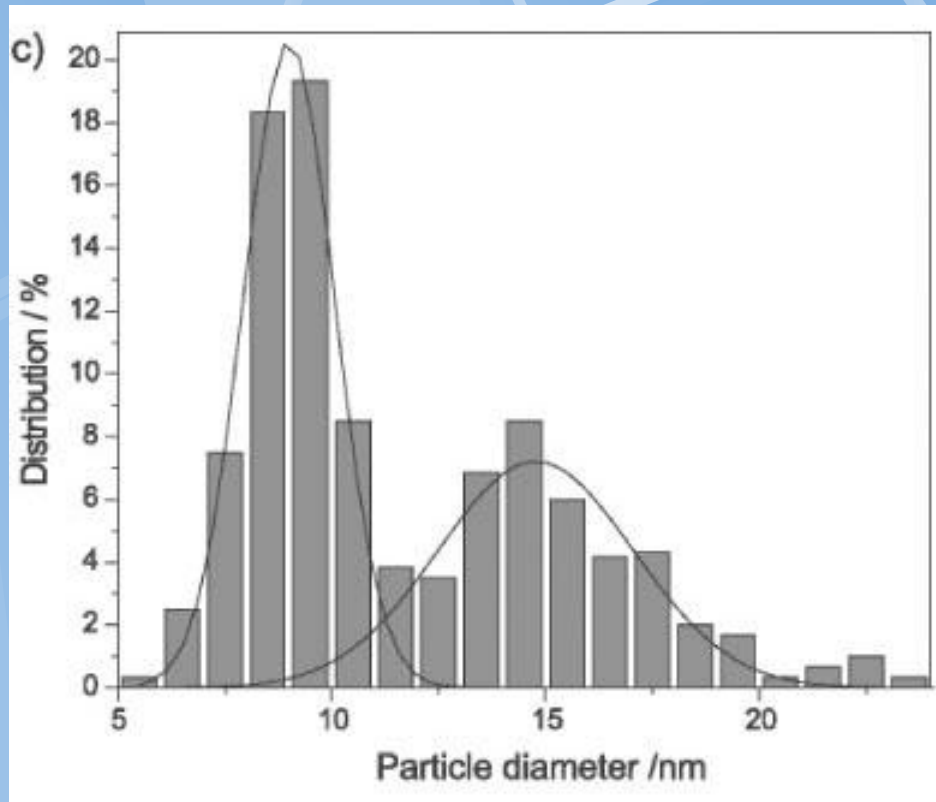
$$\alpha = \frac{6a^2}{4\pi r^2} = \frac{6 \left(\sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi \cdot r} \right)^2}{4\pi r^2} = 3 \sqrt{\frac{6}{\pi}} = 1,2407$$

Stejný objem



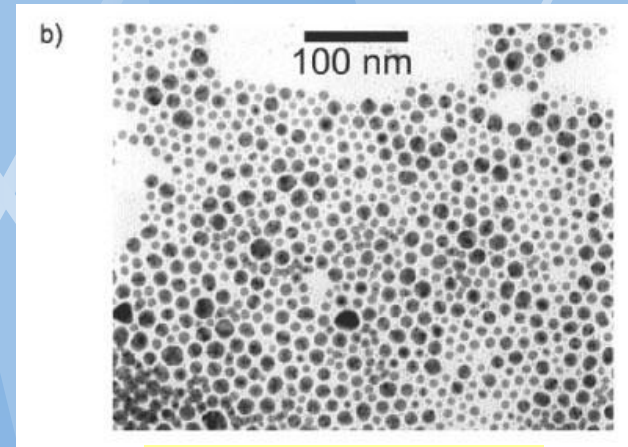
1 (koule)..real...1,2407(krychle)

Distribuce velikosti a tvaru NPs

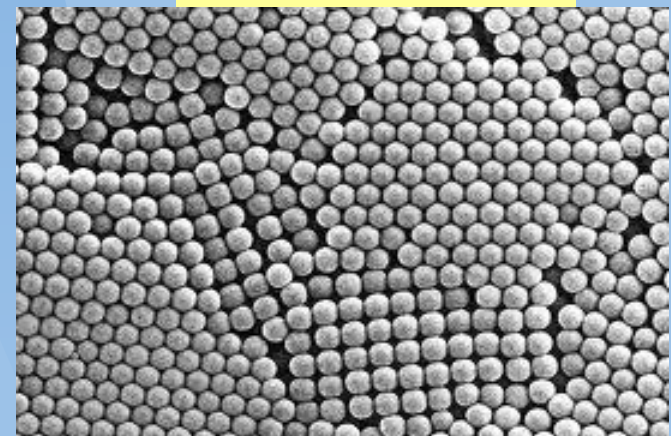


Bimodální distribuce velikosti

Soubory nanočástic se liší velikosti NPs ale i jejich tvarem

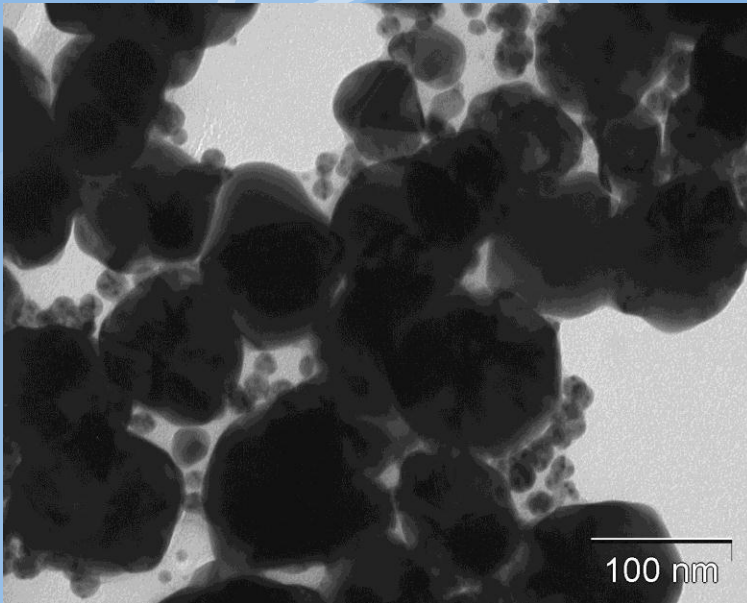


Polydisperzita

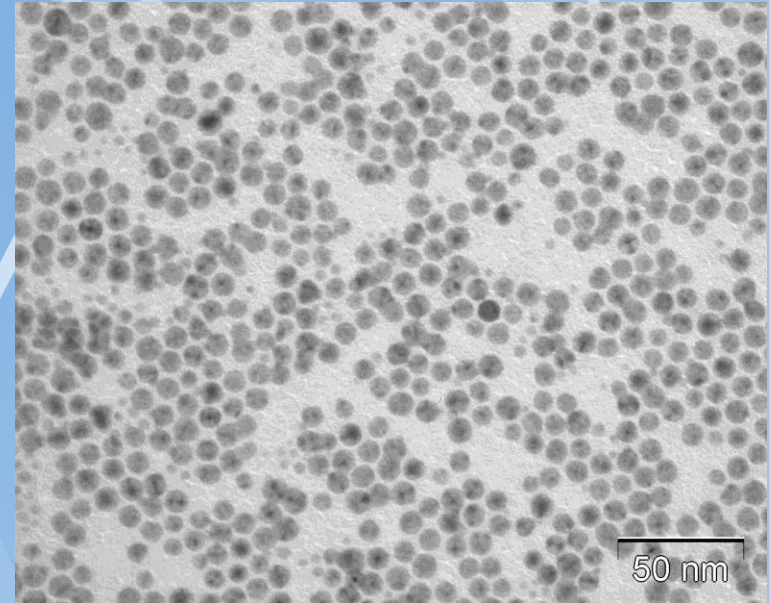


Monodisperzita- tendence k samospořádání (Self-assembly)

Reálné soustavy NPs



Ag-nano I



Ag-nano II

Koule aproximující objem a povrch reálné NPs:

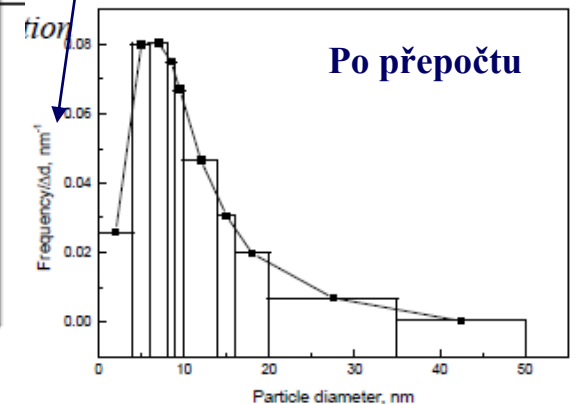
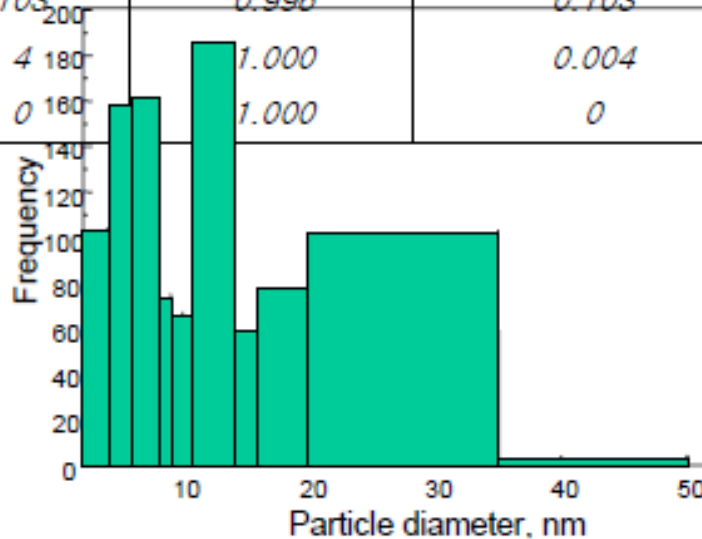
$$d_{p,v} = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$d_{p,s} = \frac{6V}{S}$$

V,S...objem a povrch aproximované NPs

Distribuce

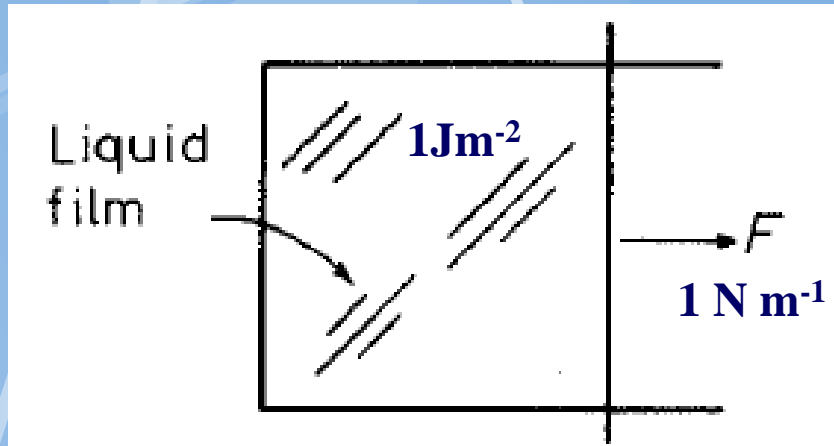
Size Range, nm, $d_{p,i} - d_{p,i+1}$	Count (Frequency)	Cumulative Fraction, $F_{c,i}$	Fraction, $F_{c,i+1} - F_{c,i}$	$\frac{F_{c,i+1} - F_{c,i}}{d_{p,i+1} - d_{p,i}}$
0-4	104	0.104	0.104	0.026
4-6	160	0.264	0.160	0.080
6-8	161	0.425	0.161	0.0805
8-9	75	0.500	0.075	0.075
9-10	67	0.567	0.067	0.067
10-14	186	0.753	0.186	0.0465
14-16	61	0.814	0.061	0.0305
16-20	79	0.893	0.079	0.0197
20-35	103	0.996	0.103	0.0034
35-50	4	1.000	0.004	0.0001
> 50	0	1.000	0	0.0



Kontinuální distribuce

$$\lim_{d_{p,i+1} \rightarrow d_{p,i}} \frac{F_{c,i+1} - F_{c,i}}{d_{p,i+1} - d_{p,i}} = \frac{dF_c}{dd_p} = f_c(d_p) \text{ vs. } d_{p,i}$$

Povrchová energie a povrchové napětí



Gibbsova en. Sledované soustavy:

$$G = G_0 + A\gamma$$

Diferenciál:

$$dG = \gamma dA + A d\gamma = F dA$$

Tedy:

$$F = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}$$

Pokud $d\gamma/dA = 0$

Tj. povrchové napětí se nemění s velikostí rozhraní

Pak platí: $F = \gamma$

Toto platí pro kapaliny a lze zhruba použít pro tuhé látky blízko bodu tání. V tuhých látkách je třeba uvažovat i energii nutnou pro přesuny atomu z objemu na povrch (tenzory napětí).

Tj. povrch o povrchové energii $\gamma \text{ J m}^{-2}$

Vyvíjí povrchové napětí $\gamma \text{ N m}^{-1}$

Povrchová volná energie vybraných látek (bulk)

Průměrná pov. energie solidu
kovů blízko bodu tání

Crystal	$T_m/^\circ\text{C}$	$\gamma_{sv}/\text{mJ m}^{-2}$
Sn	232	680
Al	660	1080
Ag	961	1120
Au	1063	1390
Cu	1084	1720
δ -Fe	1536	2080
Pt	1769	2280
W	3407	2650

Material	$\sigma \text{ mJm}^{-2}$	Medium
Cu	1650	Cu vapour
Ag	1140	He vapour
	450	Air
Au	1400	He vapour
	1210	Air
Paraffin Wax	65	Air at 29.5°C
Sn	685	Tin vapour
NaCl	300	Air
Mica	375	Air
	5000	10^{-6} Torr
	4500	"
Mica	2400	Air
	1170	Water
Mica	300	Air
Mica	5120	10^{-13} Torr.
	150	Water vapour
LiF(100)	340	At 77°K
MgO(100)	1200	
CaF ₂ (111)	450	
BaF ₂ (111)	280	
CaCO ₃ (1010)	230	
Si(111)	1240	
Zn(0001)	105	
Zn	90	At 77°K
NaCl	400	Solution
MgO	1090	"
NaCl	305	"
CaO	1310	"
Ca(OH) ₂	1180	"
Gypsum	370	"
Glass	2000–4000	Air

**Povrchová energie
závisí na vnějším
prostředí**

Chyba obvykle
cca 10%

Odhad povrchové energie Ag-nano

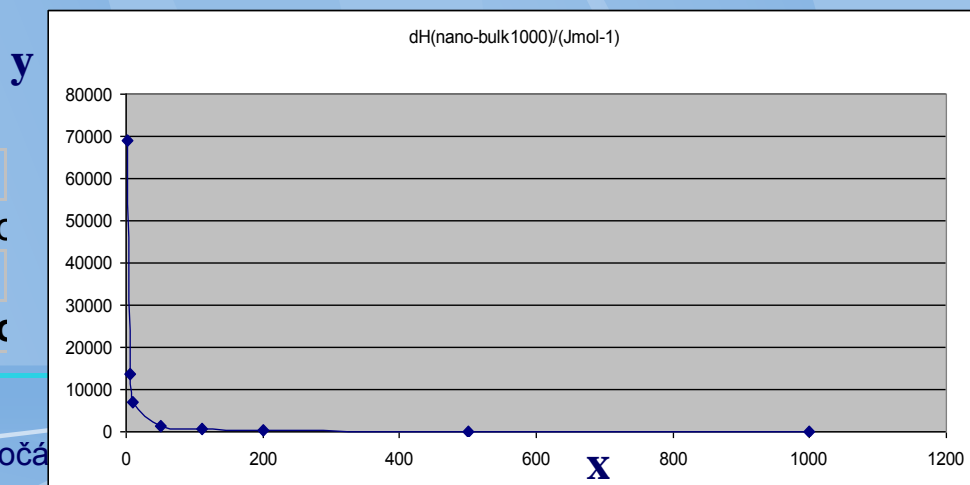
Povrchová energie nanočástic Ag		Sigma Ag bulk=		1120 mJ/m ²					
m [mg]=	10 Tj.	9,27E-05 mol				Pi=		3,1416	
M [g/mol]=	107,9					V=4/3 Pi *r**3			
Hustota [g/cm ³]=	10,49					S=4Pi*r**2			
V=m/V=	0,00095 cm ³ =	9,53E+17 nm ³							
d/nm	1	5	10	50	110,561	200	500	1000	2,631E+06
r/nm	0,5	2,5	5	25	55,2805	100	250	500	1315360,8
V@/nm ³	0,5236	65,45	523,6	65450	707629	4E+06	7E+07	5E+08	9,533E+18
S@/nm ²	3,1416	78,54	314,16	7854	38402,1	1E+05	8E+05	3E+06	2,174E+13
n kuliček/ks	1,8E+18	1E+16	1,82E+15	1,46E+13	1,3E+12	2E+11	1E+10	2E+09	0,1
S kuliček/nm ²	5,7E+18	1E+18	5,72E+17	1,14E+17	5,2E+16	3E+16	1E+16	6E+15	2,174E+12
S kuliček/m ²	5,71973	1,1439	0,571973	0,114395	0,05173	0,029	0,011	0,0057	2,174E-06
Povrchová energie/J	6,4061	1,2812	0,64061	0,128122	0,05794	0,032	0,013	0,0064	2,435E-06
Povrch en./(Jmol ⁻¹)	69121,8	13824	6912,183	1382,437	625,192	345,6	138,2	69,122	0,0262749
dH(nano-bulk1000)/(Jmol ⁻¹)	69052,7	13755	6843,061	1313,315	556,07	276,5	69,12	0	

Experim hodnota DSC

60 J/1mg Ag-nano

60000 J/1g Ag-nano

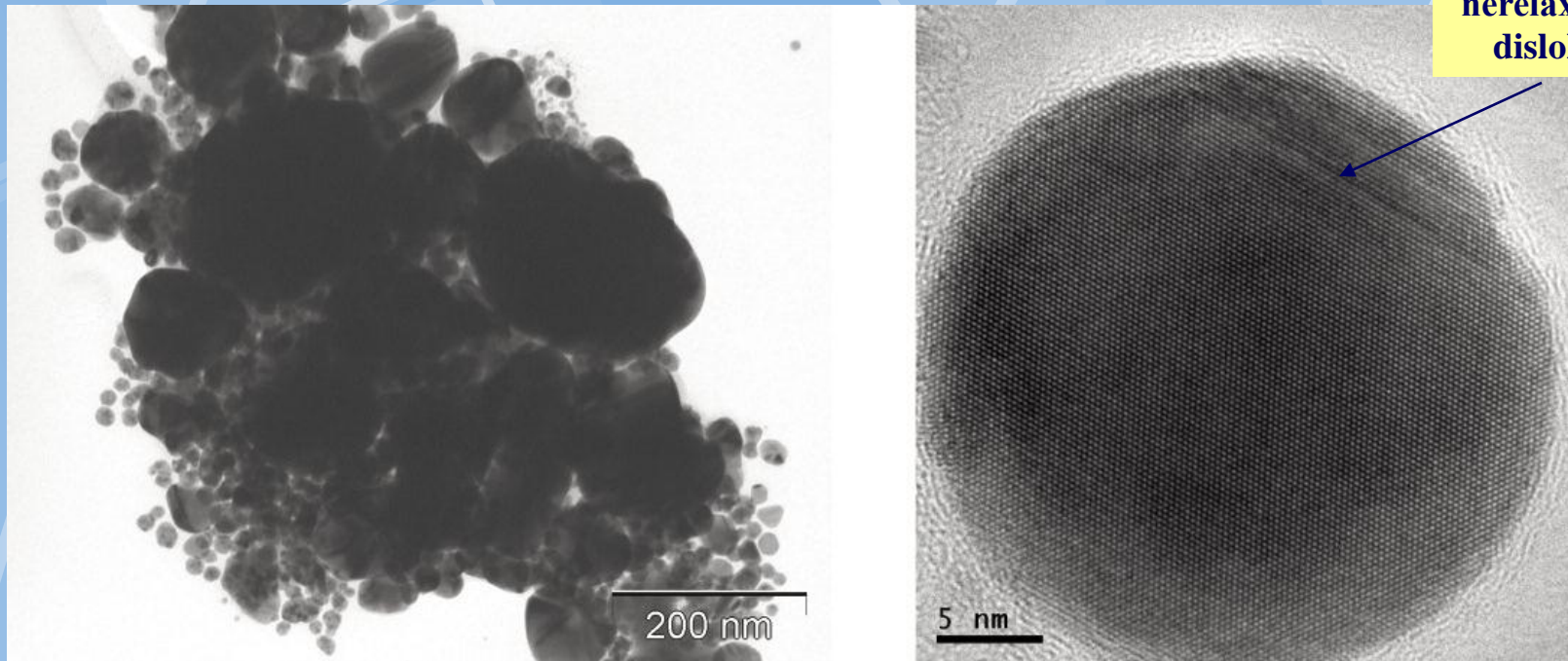
556,0704356 J/mol Ag-nano



Nanočá

Ag-nano – s bimodálním distribučním rozdělením

Vyplavaná,
nerelaxovaná
dislokace

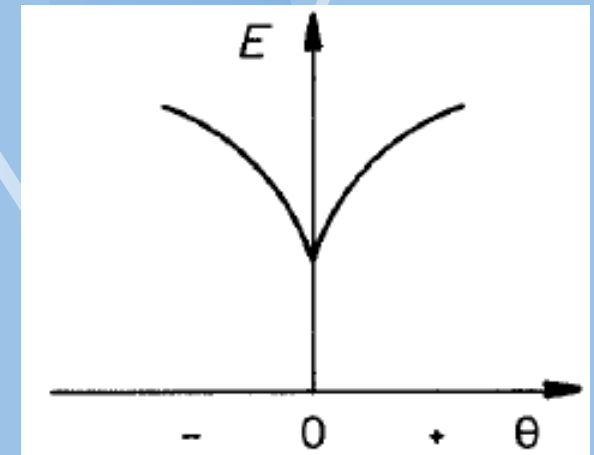
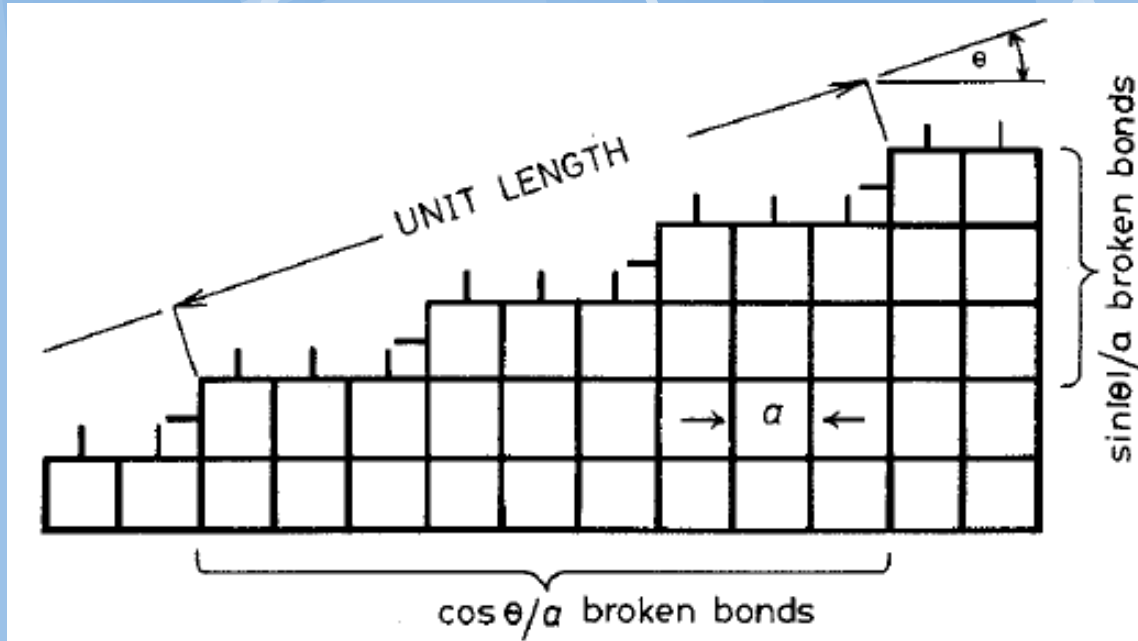


Silver nanoparticles. Overview (left, TEM) and detail (right, HRTEM). Silver fcc lattice ($a=0.424\text{nm}$, tabulated value for Ag: 0.40862nm).

• ŠKODA, D. a A. STÝSKALÍK a V. VYKOUKAL a J. BURŠÍK a J. SOPOUŠEK, PINKAS, J. a J. VŘEŠTÁL a P. BROŽ

Rozhraní solid / gas

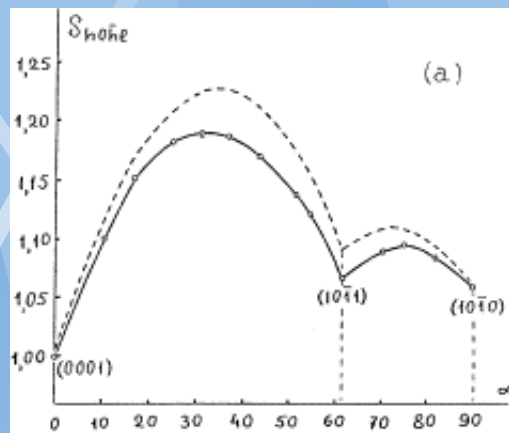
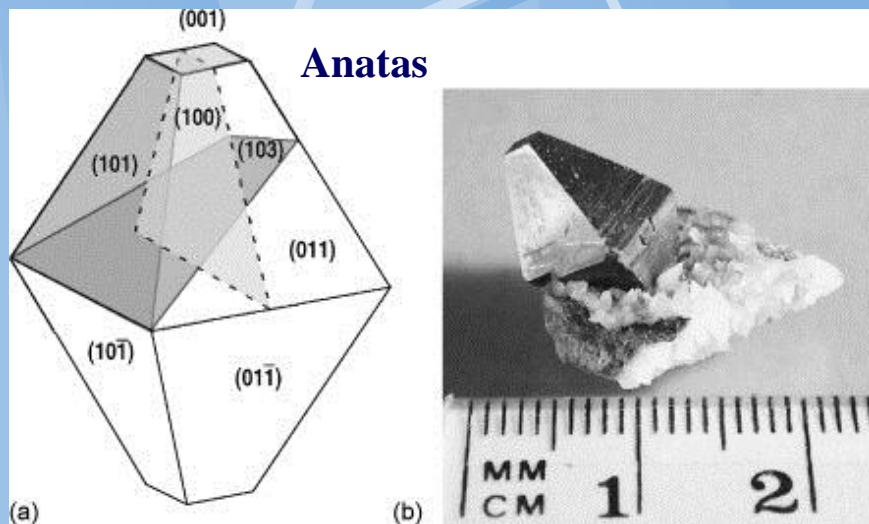
Povrch krystalu (úhel θ)



Povrchová energie závisí na úhlu hranice vůči rovině interface

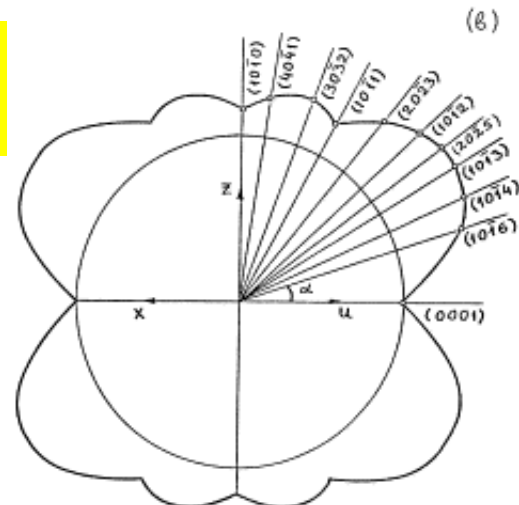
Povrchová energie krystalu

TiO₂

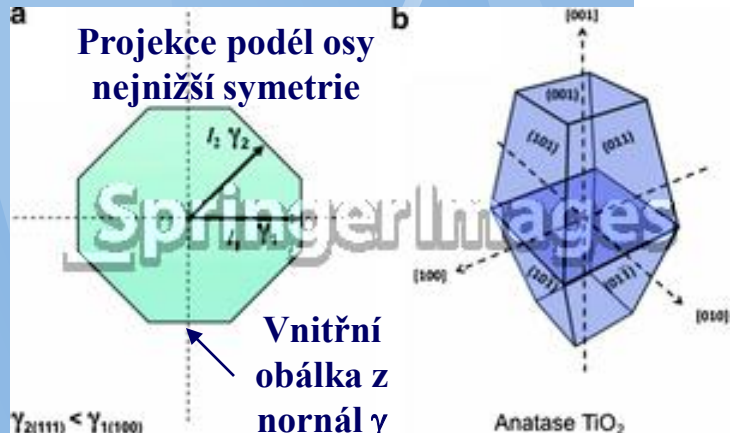


**HCP
(Cd
a Se)**

Wulff construction:



- Povrchové energie TiO₂**
- Rutile (1 1 0) 0.31
 - Anatase (1 0 1) 0.44
 - (1 0 0) 0.53
 - (0 0 1) 0.90
 - (1 0 3)f 0.83
 - (1 0 3)s 0.93
 - (1 1 0) 1.09



Projekce podél osy
nejnižší symetrie

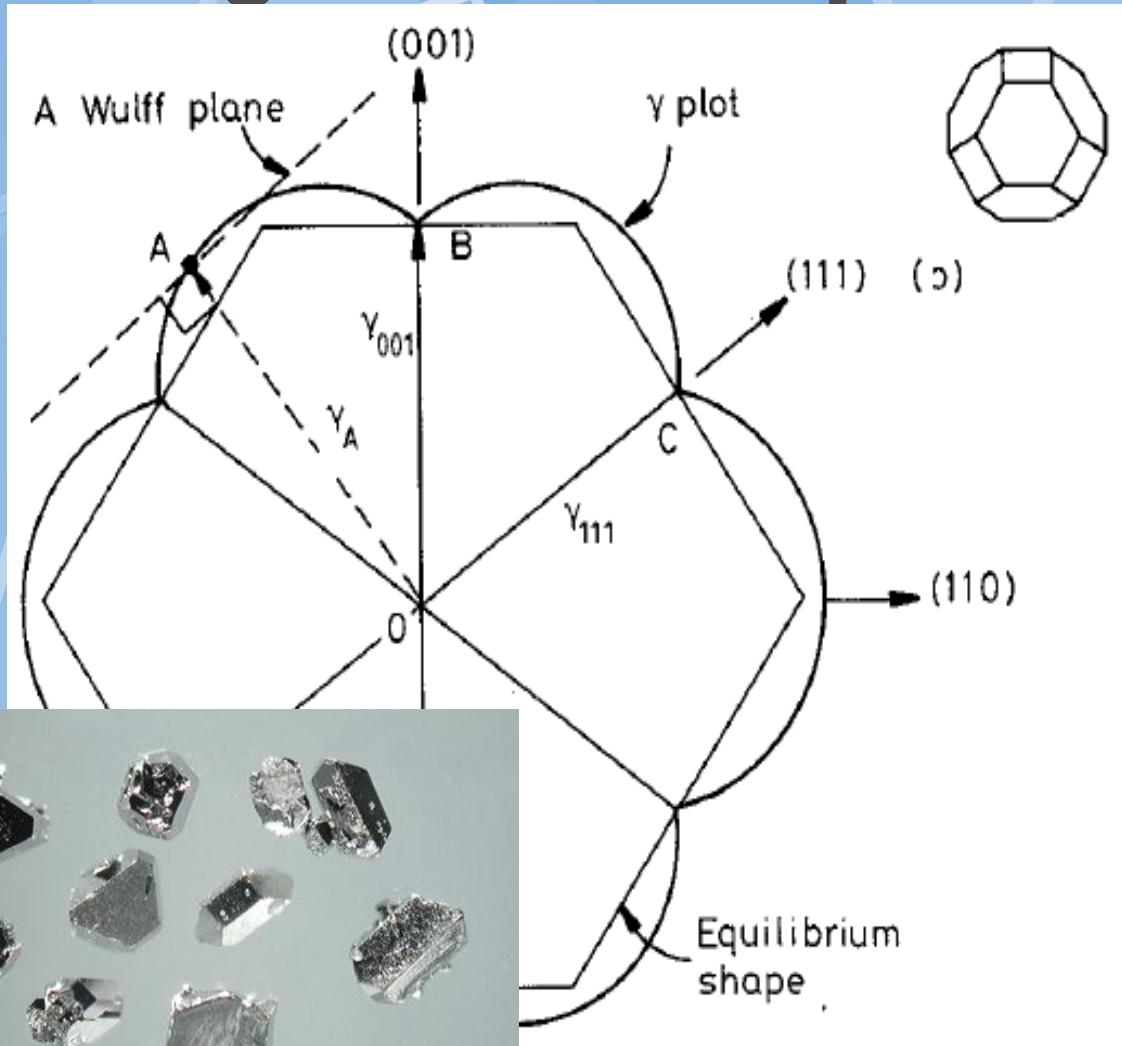
Vnitřní
obálka z
normál γ

$\gamma_{2(111)} < \gamma_{1(100)}$

Anatase TiO₂

[http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00050-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00050-4)
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610300378X#>

Wuffův diagram pro povrchovou energii makroskopického krystalu



Tyto závislosti určují tvar krystalu, který je rovnovážný.

Preferované roviny: 001, 111.

Nepreferované: 110

Výsledný tvar krystalu je dán minimem povrchové energie:

$$\Sigma A_i \gamma_i$$

A podmínkou

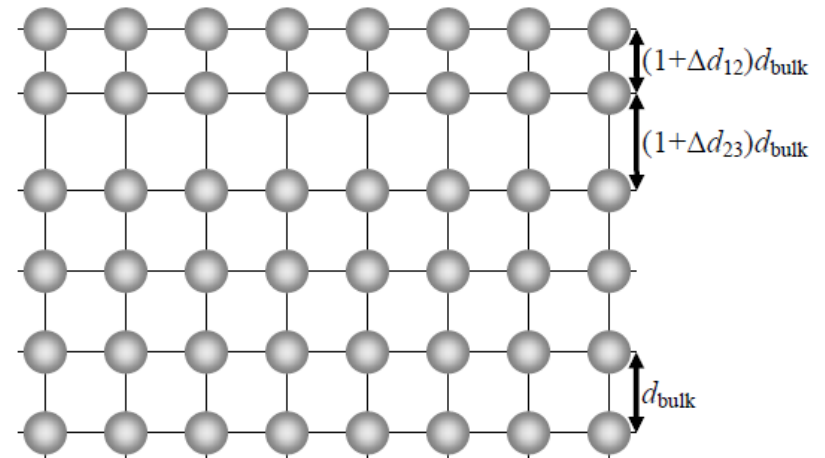
$$\gamma_i/h_i = \text{konst.}$$



Tabulka 1

Izotropní povrchové napětí vybraných vzácných kovů ve struktuře fcc stanovené z kontrakce mřížkového parametru u nanočástic

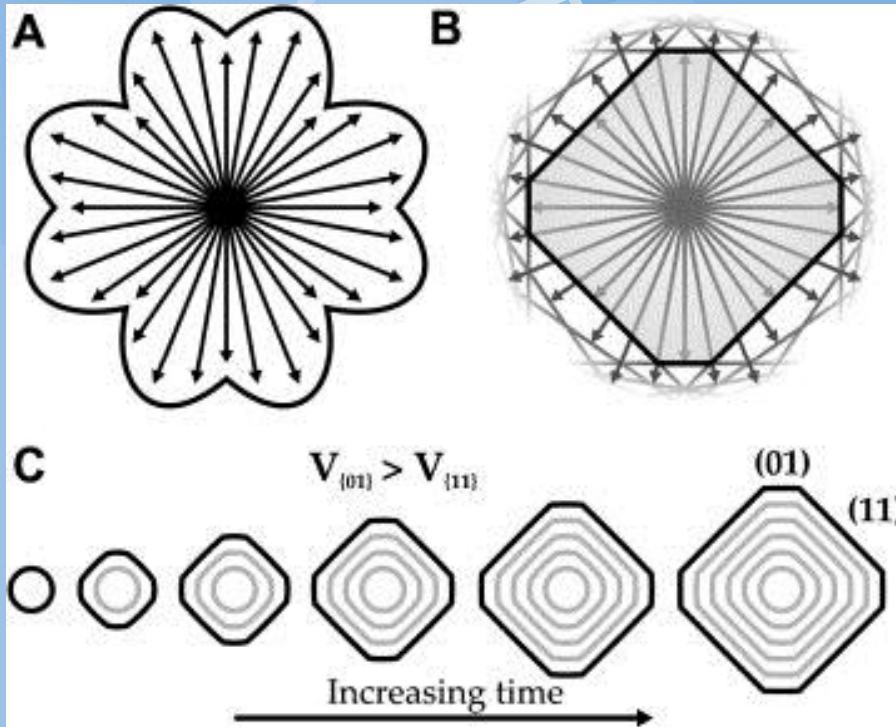
Prvek	Velikost částic d (nm)	Rovina (hkl)	κ_T (Pa^{-1})	Povrchové napětí (J m^{-2})	(Ref.)
Au	3,5–12,5	průměr (220) a (311)	$5,99 \times 10^{-12}$	$1,18 \pm 0,2$	(81)
Au	2,5–14		$5,99 \times 10^{-12}$	3,83	(85)
Au	3–40	(220)		$3,08 \pm 0,7$	(86)
Au	3–40	(422)		$3,19 \pm 1,0$	(86)
Au	1–10	(111)	$5,85 \times 10^{-12}$	$3,88 \pm 1,45$	(87)
Ag	1–6	(111)	$9,65 \times 10^{-12}$	$2,55 \pm 1,38$	(87)
Ag	3–17,8	(220)		$1,42 \pm 0,3$	(88)
Pt	3–40	(220)		$3,86 \pm 0,7$	(86)
Pt	3–40	(422)		$4,44 \pm 1,0$	(86)
Pt	1,9–12,2	(220)		$2,57 \pm 0,4$	(89)
Cu	1,2–9,2	(220)		$0,0 \pm 0,45$	(89)



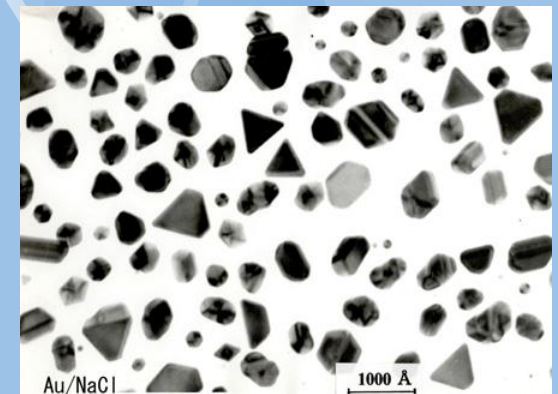
Obrázek 4

Relaxace povrchové a podpovrchové vrstvy atomů (d_B je rovnovážná meziatomová vzdálenost v objemu materiálu, $\Delta d_{12} < 0$, $\Delta d_{23} > 0$)

Preference krystalových rovin



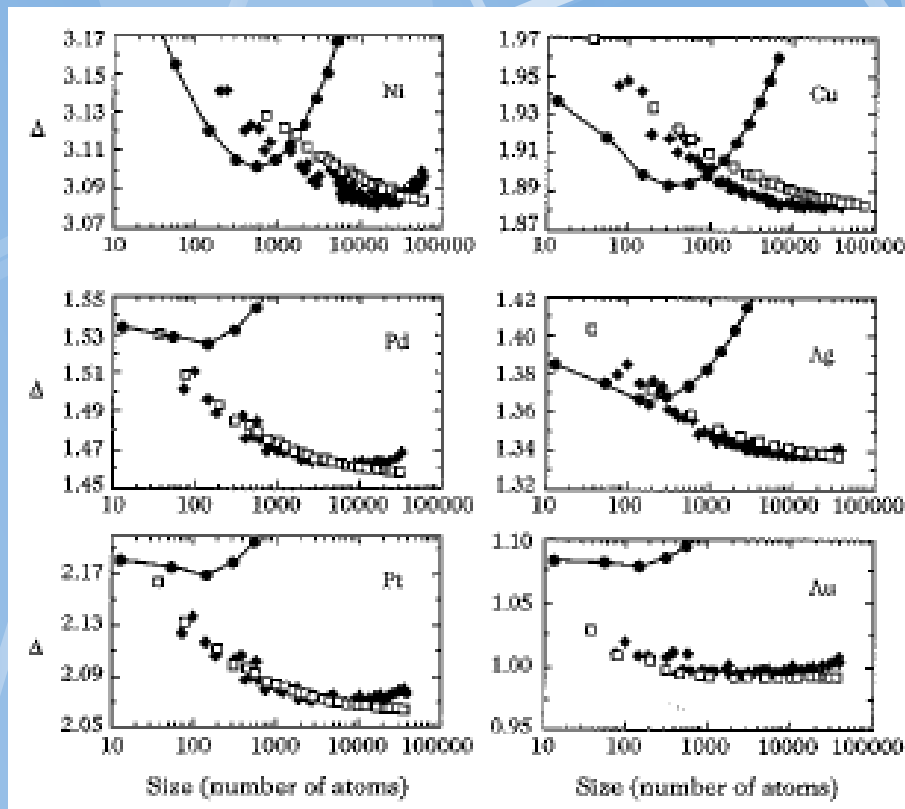
Zlato bulk (FCC)



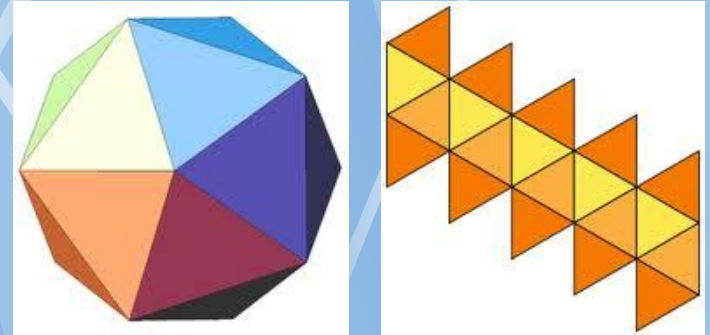
Au-nano

Tvar krystalu závisí na podmínkách růstu. Pokud roste za rovnovážných podmínek může být výsledný nano krystal dán Wulffovým diagramem. Druhou častou alternativou nanokrystalu je růst v podobě magických clusterů .

Stabilita atomárních clusterů



Icosahedron (20-tistěn)

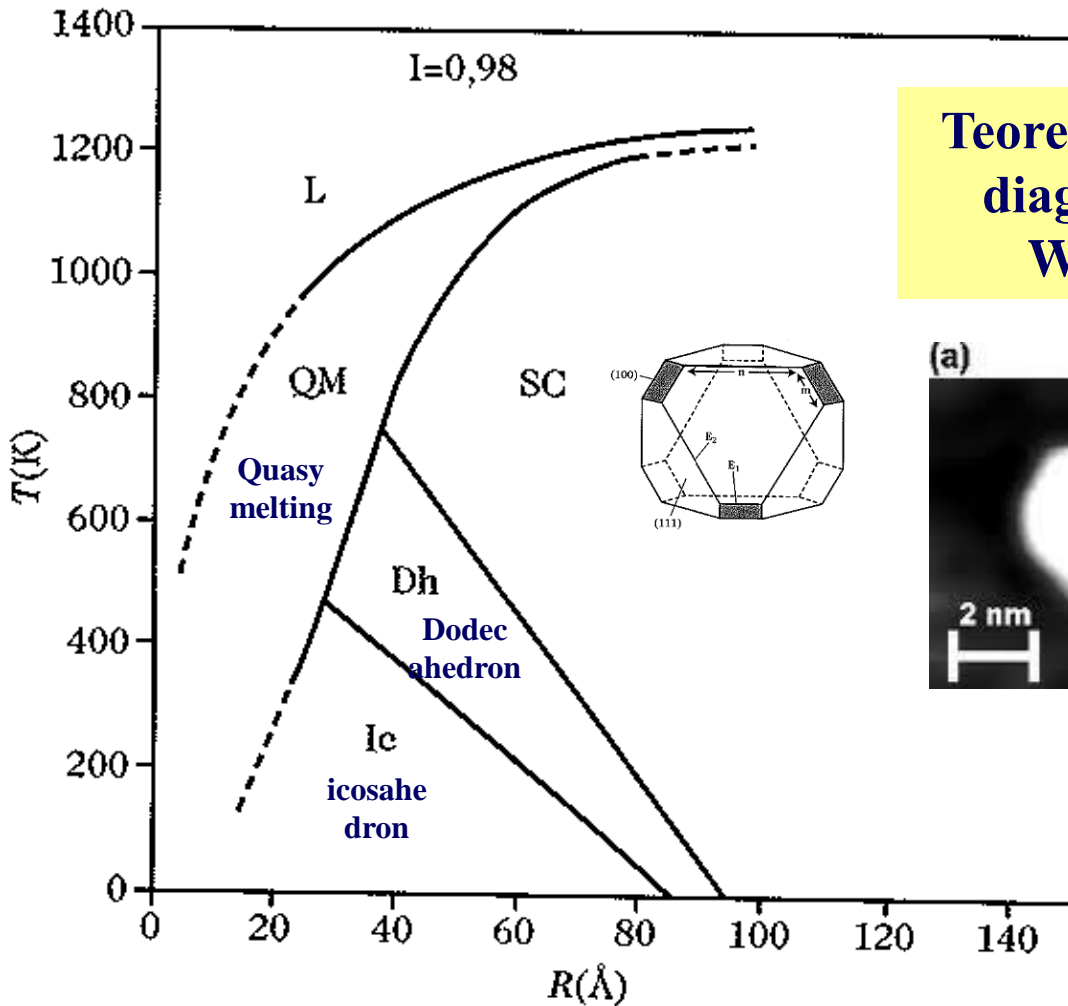


Pt _n cluster temperature	Pt ₁₄₇	Pt ₃₀₉	Pt ₅₆₁
2300 K			
620~540 K			
40 K			

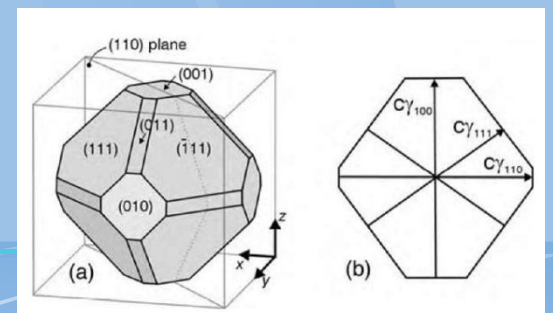
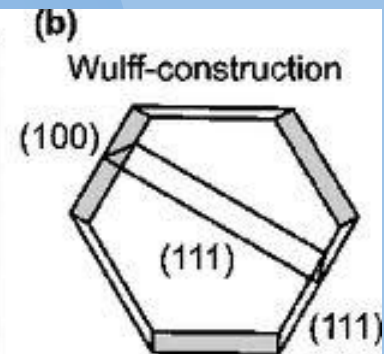
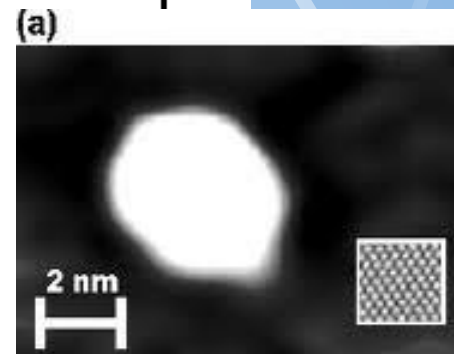
Truncated=zkrácený=komolý

Teplotní stabilita
clusterů Pt

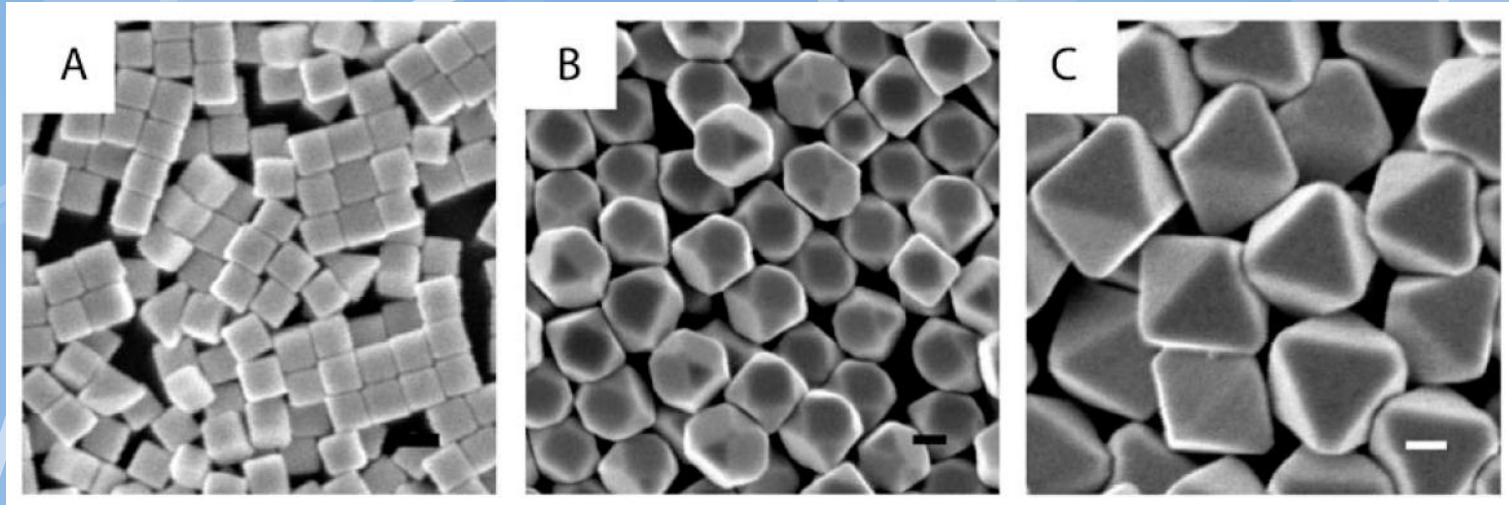
Povrchová energie - Wulffův rovnovážný fázový diagram Au



Teoretický rovnovážný fázový diagram Au (l...liquid, SC Wulff polyhedron, aj.)



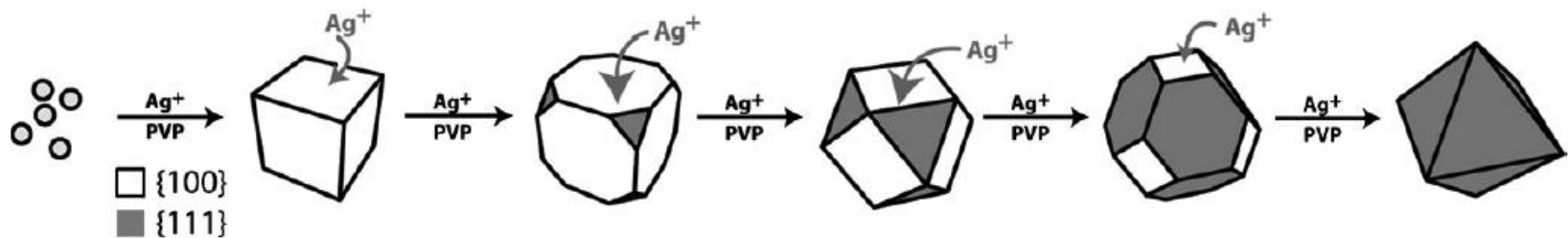
Vliv prostředí na povrchovou energii a tím i na syntézu Ag NPs



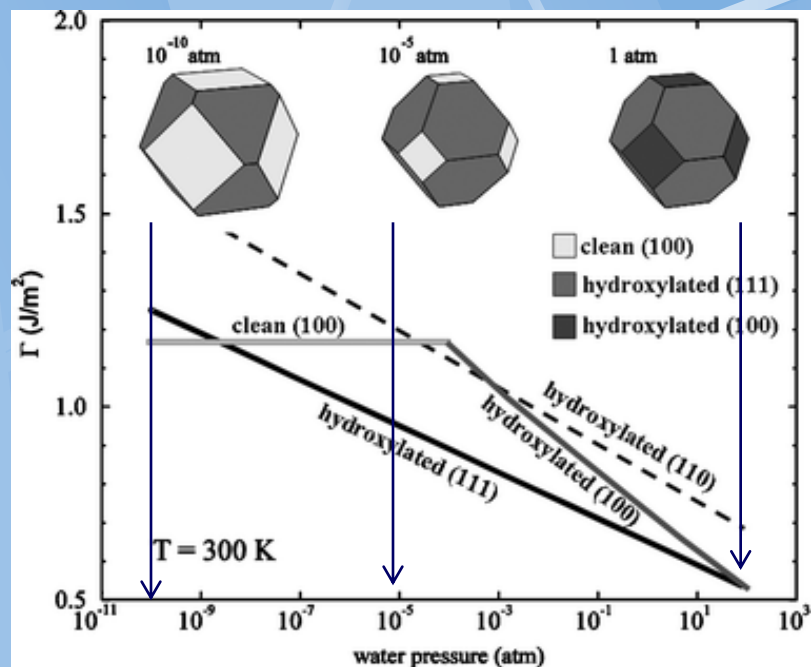
DOI: 10.1002/sml.200701295

Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals

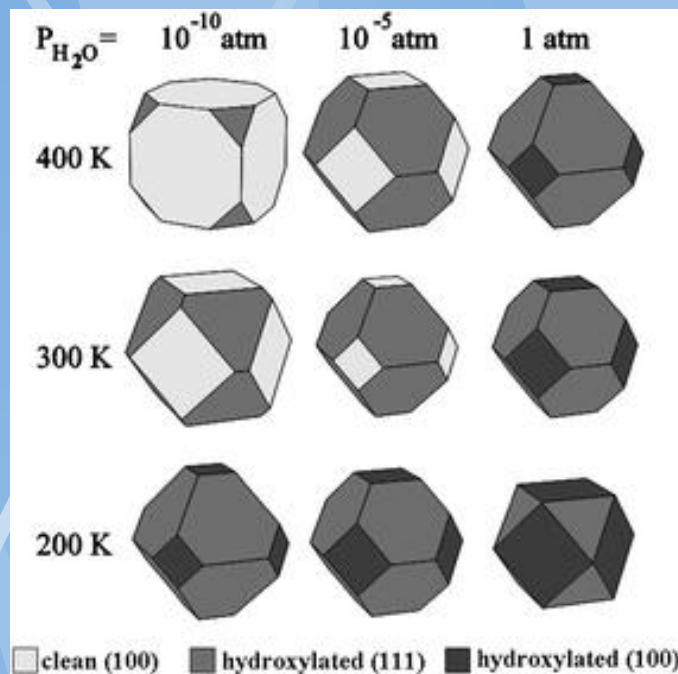
*Andrea R. Tao, Susan Habas, and Peidong Yang**



Tvar nanočástic řízený změnou p a T



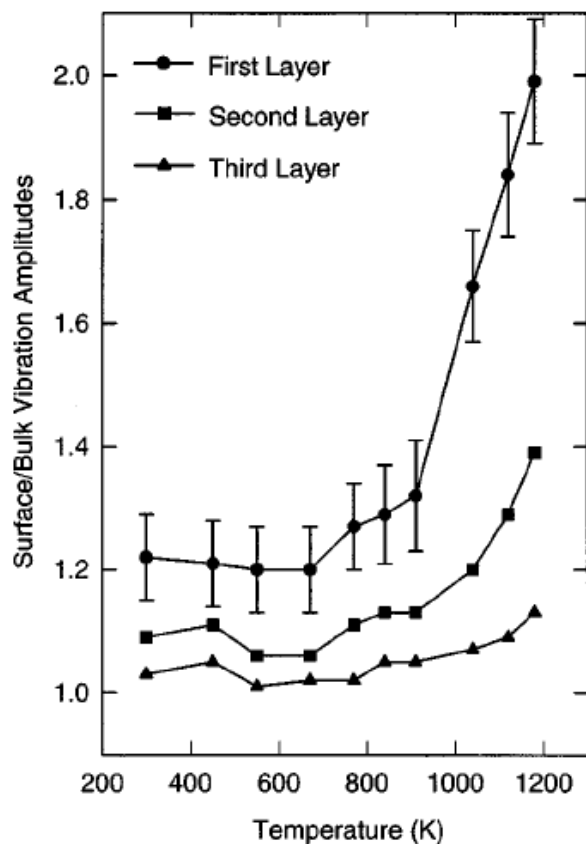
Surface free energies of low-index orientations of MgO as a function of pressure, estimated for $T = 300 \text{ K}$. Insert: Wulff equilibrium shapes of MgO crystallites at the same temperature. Light grey: clean MgO(100) facets, medium grey: hydroxylated MgO(111) facets, dark grey: hydroxylated MgO(100) facets. Only the three low-index surfaces were taken into account in the Wulff construction.



Wulff equilibrium shapes of MgO crystallites as a function of the temperature and pressure. Light grey: clean MgO(100) facets, medium grey: hydroxylated MgO(111) facets, dark grey: hydroxylated MgO(100) facets. Only the three low-index surfaces were taken into account in the Wulff construction.

Zvýšené vibrace povrchových atomů NPs

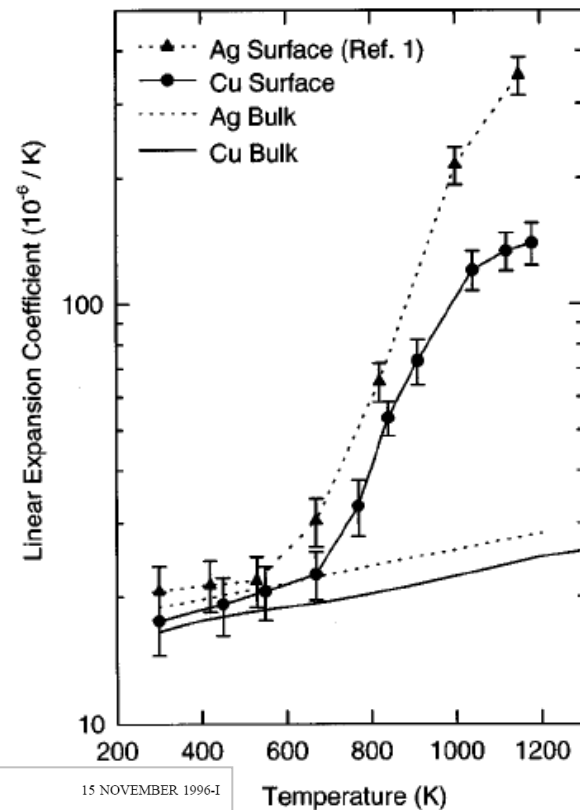
Povrchové teplotní vibrace



Důsledky:

- rychlejší mobilita atomů na povrchu
- difúze
- Reaktivita katalýza

Roztažnost



VOLUME 54, NUMBER 19

15 NOVEMBER 1996-I

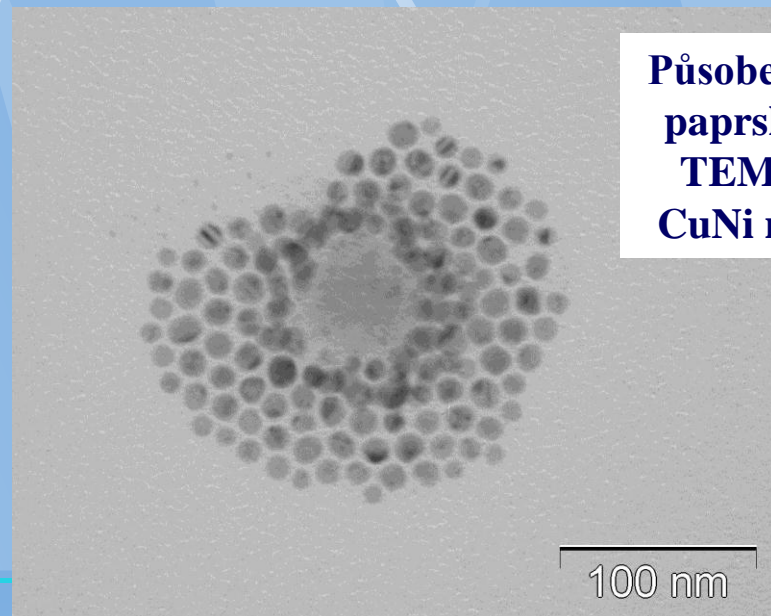
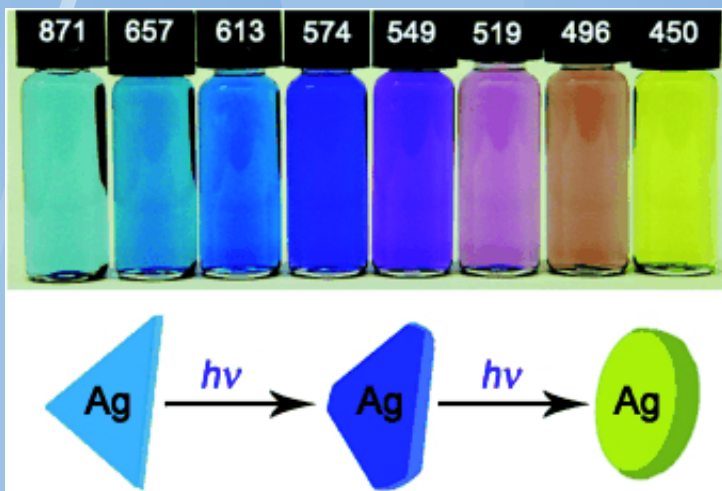
Medium-energy ion-scattering study of the temperature dependence of the structure of Cu(111)

K. H. Chae, H. C. Lu, and T. Gustafsson
Department of Physics and Astronomy, and Laboratory for Surface Modification, Rutgers University,
P.O. Box 849, Piscataway, New Jersey 08855-0849

Stabilita tvaru nanočástic

Děje způsobující změnu povrchové energie: změny ve vnějším prostředí (pH, iontová síla,...) , povrchová adsorpce, povrchové reakce, stabilizace NPs,...

Dodání energie „poškozuje tvar“. Vyšší teploty vedou k nedodržování ideálních tvarů, nebo agregaci.



Působení el. paprsku v TEM na CuNi nano

Diskuse



Plastická deformace nano vzorku (movies)

<http://www.nature.com/ncomms/journal/v1/n9/full/ncomms1149.html>

