

Размерный эффект

Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т.д.) материалами понимают материалы, в которых размеры основных структурных элементов (кристаллитов, волокон, слоёв, пор) не превышают 100 нм, по крайней мере, в одном направлении. Объекты, размер которых составляет 0,1 нм (порядок размеров отдельных атомов) ÷ 100 нм (порядок размеров крупных молекул), являются предметом изучения для нанотехнологии, бурно развивающейся в последние несколько десятков лет.

Наноразмерные материалы практически бездефектны, и поэтому сильно отличаются по свойствам от соответствующих макроматериалов. Так, в книге Дж. Гордона «Почему мы не проваливаемся сквозь пол» (М.: Мир, 1971. – 272 с.) отмечается практически близкая к теоретической механическая прочность на растяжение нитевидных кристаллов – усов, вне зависимости от химической природы кристалла и метода его выращивания.

Уникальные свойства наноструктурных материалов (наноматериалов) обуславливают поиск сфер их практического применения. Поэтому разработка и исследование наноматериалов является актуальной проблемой современного материаловедения и технологий.

Научные исследования нанообъектов были начаты ещё в 1856 – 1857 гг. М. Фарадеем – при исследовании свойств коллоидных растворов высокодисперсного золота и тонких плёнок он заметил, что их цвет изменяется при изменении размеров его частиц.

Свойства наноматериалов во многом определяются их структурой. В соответствии с классификацией Г. Глейтера, по химическому составу и распределению фаз различают однофазные, статистические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные наноматериалы. По форме различают три типа наноматериалов: с пластинчатой, столбчатой и содержащей равноосные включения структурой. Реальное разнообразие структур наноматериалов может быть более широким, так как возможны смешанные варианты, наличие трубчатых и луковичных структур, пористости, полимерных составляющих и т.д. Наиболее распространены одно- и многофазные матричные и статистические объекты, столбчатые и многослойные структуры (последние в большинстве случаев характерны для плёнок).

Размеры структурных составляющих наноматериалов обычно определяют электронно-микроскопическими методами. Размеры структурных элементов и распределение наночастиц по размерам изучают также с использованием рентгеноструктурного анализа. По характеру распределения наночастиц по размерам делают заключение о механизме их роста: нормальное распределение соответствует росту частиц вследствие присоединения отдельных атомов (конденсационный механизм), при логарифмически-нормальном распределении превалирует коалесцентный механизм, при котором рост частиц осуществляется вследствие их объединения.

В отдельных случаях для исследования наноматериалов применяют:

- рамановскую спектроскопию (в частности, по спектрам комбинационного рассеяния определяют диаметр графитовых нанотрубок);
- мёссбауэровскую спектроскопию (например, определяют размеры кластеров железа по интенсивности спектральных линий);
- рентгеновскую абсорбционную спектроскопию (для расчёта координационных чисел по экспериментальным кривым радиального распределения атомов);
- малоугловое рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов (для оценки распределения наночастиц и нанопор по размерам);
- измеряют объём сорбированных газов (для определения эффективного диаметра открытых нанопор и наночастиц) и др.

Для изучения топологии поверхности плёнок и изломов рекомендуется использовать сканирующий электронный и атомно-силовой микроскоп.

Изучением взаимосвязи между свойствами материалов и размерами их характерных структурных элементов уже давно занимаются физики, химики, биологи, материаловеды. Ещё в 1881 году У. Томсоном (лордом Кельвином) была предложена формула для описания зависимости давления насыщенного пара жидкости от радиуса кривизны капли. В начале XX века Дж. Дж. Томсон в теоретической работе предложил формулу для описания экспериментально наблюдаемой зависимости электрического сопротивления металлических тонких пленок от длины свободного пробега электронов:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2}k \left[\ln(k^{-1}) + \frac{3}{2} \right],$$

где ρ_0 – удельное электрическое сопротивление компактного крупнокристаллического образца, ρ – удельное электрическое сопротивление изучаемого образца, $k = \delta/l$, δ – толщина плёнки, l – длина свободного пробега электронов, $k \leq 1$. Тот факт, что удельное электрическое сопротивление плёнок значительно превышает удельное электрическое сопротивление крупнокристаллических образцов, был связан с ограничением длины свободного пробега размером образца.

Основные особенности влияния размерных эффектов в наноматериалах таковы:

- с уменьшением размера зерна в наноматериалах значительно увеличивается значение поверхностей раздела;
- свойства поверхностей раздела в нанометровом интервале могут быть отличными от таковых для обычных крупнокристаллических материалов; разнообразие поверхностей раздела в нанокompозитах, объединяющих неорганические и органические компоненты или органические и биологические компоненты и т.д., также очень значительно;
- размер кристаллитов по мере их уменьшения может быть соизмерим с характерными размерами некоторых физических явлений (например, с длиной свободного пробега носителей в процессах переноса и др.);

- размерные эффекты в наноматериалах могут иметь квантовый характер, когда размер зерна (или размер области локализации свободных носителей) становится соизмеримым с длиной волны де Бройля.

Рассмотрение экспериментальных данных и реакций атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы позволяет сформулировать определение: *размерные эффекты* в химии — это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний размерный эффект связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей. Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле, не зависимым от внутреннего эффекта.

Внешние размерные эффекты в твердых телах возникают тогда, когда геометрический размер их становится сравним с одним из параметров, характеризующих движение квазичастиц (волна де Бройля, длина свободного пробега и др.). Размерные эффекты проявляются в зависимости кинетических коэффициентов электропроводности, теплопроводности и др. от размера образца при наложении внешнего поля (электрического, магнитного и т.д.).

Известно, что многие физические свойства вещества, например его окраска, тепло- и электропроводность, температура плавления зависят от размера частиц. Например, температура плавления наночастиц золота размером 5 нм оказывается на 250° ниже, чем у обычного золота (рис. 1). По мере увеличения размера наночастиц золота температура плавления возрастает и достигает значения 1337 К, характерного для обычного материала (который по-другому называют объемной фазой, или макрофазой).

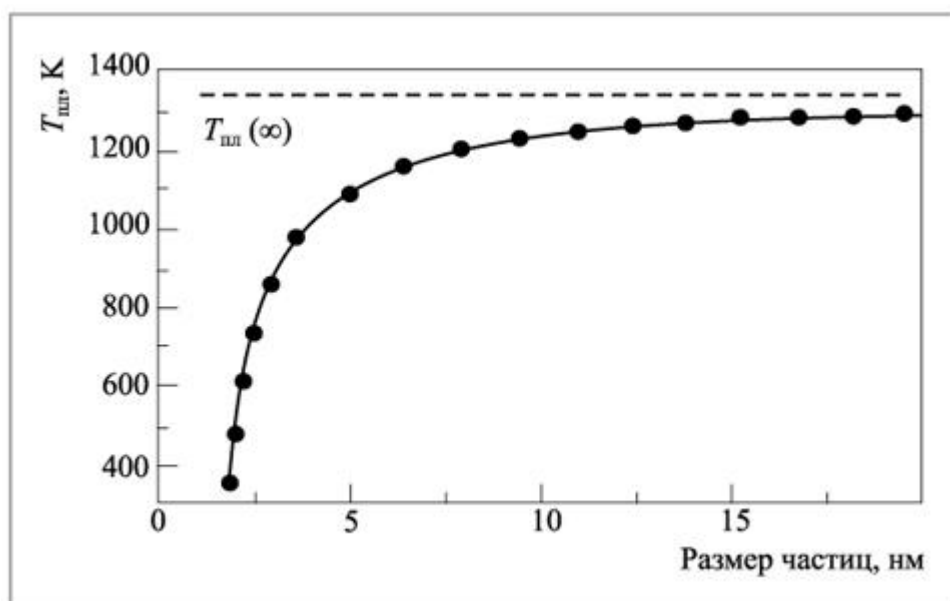


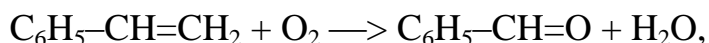
Рис. 1. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц.

Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная кривая рассчитана по уравнению Гиббса–Томсона

Стекло приобретает окраску, если содержит частицы, размеры которых сопоставимы с длиной волны видимого света, т.е. имеют наноразмер. Именно этим и объясняется яркая окраска средневековых витражей, в составе которых находятся различной величины наночастицы металлов или их оксидов. А электропроводность материала определяется длиной свободного пробега – расстоянием, которое проходит электрон между двумя соударениями с атомами. Оно также измеряется в нанометрах. Если размер наночастицы металла оказывается меньше этого расстояния, то у материала следует ожидать появления особых электрических свойств, не характерных для обычного металла.

Таким образом, нанообъекты характеризуются не только малым размером, но и особыми свойствами, которые они проявляют, выступая как составная часть материала. Например, окраска стекла «золотой рубин» или коллоидного раствора золота вызвана не одной наночастицей золота, а их ансамблем, т.е. большим количеством частиц, расположенных на определенном расстоянии друг от друга.

Отдельные наночастицы, содержащие не более 1000 атомов, называют *нанокластерами*. Свойства таких частиц значительно отличаются от свойств кристалла, в котором содержится огромное число атомов. Это объясняется особой ролью поверхности. Действительно, реакции с участием твердых тел происходят не в объеме, а на поверхности. Примером может служить взаимодействие цинка с соляной кислотой. Если внимательно присмотреться, то можно увидеть, что пузырьки водорода образуются на поверхности цинка, а атомы, находящиеся в глубине, не участвуют в реакции. Лежащие на поверхности атомы обладают большей энергией, т.к. у них меньше соседей в кристаллической решетке. Постепенное уменьшение размера частиц приводит к увеличению общей площади поверхности, росту доли атомов на поверхности (рис. 2) и возрастанию роли поверхностной энергии. Особенно велика она у нанокластеров, где на поверхности находится большинство атомов. Поэтому неудивительно, что, например, нанозолото по химической активности во много раз превосходит обычное. Так, например, наночастицы золота, содержащие 55 атомов (диаметр 1,4 нм), нанесенные на поверхность TiO_2 , служат хорошими катализаторами селективного окисления стирола кислородом воздуха до бензальдегида (*Nature*, 2008):



тогда как частицы диаметром более 2 нм, а тем более обычное золото совсем не проявляют каталитической активности.

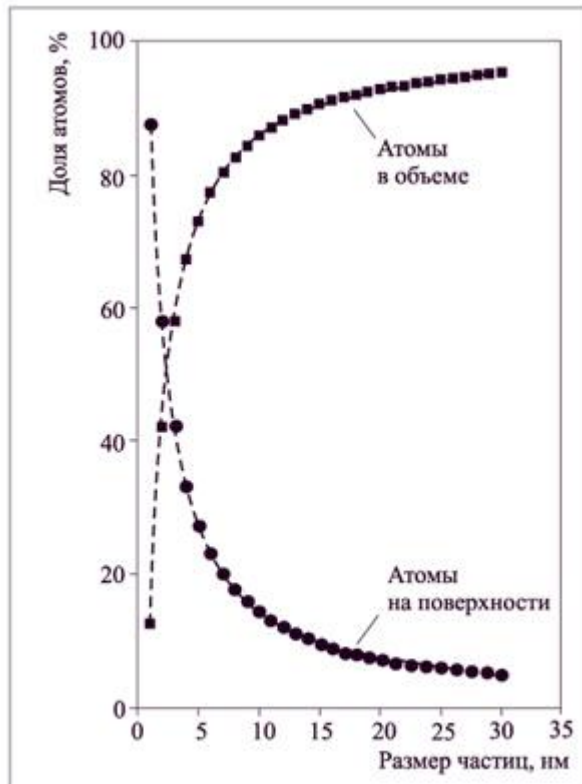


Рис. 2. Зависимость доли атомов в объеме и на поверхности от размера частиц

Алюминий устойчив на воздухе, а наночастицы алюминия мгновенно окисляются кислородом воздуха, превращаясь в оксид Al_2O_3 . Исследования показали, что наночастицы алюминия диаметром 80 нм на воздухе обрастают слоем оксида толщиной от 3 до 5 нм. Другой пример: хорошо известно, что обычное серебро не растворимо в разбавленных кислотах (кроме азотной). Однако совсем маленькие наночастицы серебра (не больше 5 атомов) будут растворяться с выделением водорода даже в слабых кислотах типа уксусной, для этого достаточно создать кислотность раствора $pH = 5$.

Зависимость физических и химических свойств наночастиц от их размера называют *размерным эффектом*. Это – один из важнейших эффектов в нанохимии. Он уже нашел теоретическое объяснение с позиций классической науки, а именно – химической термодинамики. Так, зависимость температуры плавления от размера объясняется тем, что атомы внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, которое изменяет их энергию Гиббса (см. лекцию № 8, задача 5). Анализируя зависимость энергии Гиббса от давления и температуры, легко можно вывести уравнение, связывающее температуру плавления и радиус наночастиц – его называют уравнением Гиббса–Томсона:

$$T_{пл}(r) = T_{пл}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{тв-ж}}{\Delta H_{пл} \rho_{тв} r} \right),$$

где $T_{\text{пл}}(r)$ – температура плавления нанобъекта с радиусом наночастиц r , $T_{\text{пл}}(\infty)$ – температура плавления обычного металла (объемной фазы), $\sigma_{\text{тв.-ж}}$ – поверхностное натяжение между жидкой и твердой фазами, $\Delta H_{\text{пл}}$ – удельная теплота плавления, $\rho_{\text{тв}}$ – плотность твердого вещества.

Используя это уравнение, можно оценить, начиная с какого размера свойства нанофазы начнут отличаться от свойств обычного материала. В качестве критерия возьмем отличие в температуре плавления 1 % (для золота – это около 14 °С). В «Кратком химическом справочнике» (авторы – В.А.Рабинович, З.Я.Хавин) находим для золота: $\Delta H_{\text{пл}} = 12,55$ кДж/моль = 63,71 Дж/г, $\rho_{\text{тв}} = 19,3$ г/см³. В научной литературе для поверхностного натяжения приводится значение $\sigma_{\text{тв.-ж}} = 0,55$ Н/м = $5,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см². Решим с этими данными неравенство:

$$\frac{2\sigma_{\text{тв.-ж}}}{\Delta H_{\text{пл}} \rho_{\text{тв}} r} > 0,01,$$

$$\frac{2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-5}}{63,71 \cdot 19,3 \cdot r} > 0,01,$$

$$r < 8,95 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 89,5 \text{ нм}.$$

Эта оценка, хотя и довольно грубая, отлично коррелирует со значением 100 нм, которое обычно используют, говоря о предельных размерах наночастиц. Разумеется, здесь мы не учитывали зависимость теплоты плавления от температуры и поверхностного натяжения от размера частиц, а последний эффект может быть вполне значимым, о чем свидетельствуют результаты научных исследований.

Размерные эффекты в химических процессах

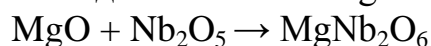
Размерный эффект в химических процессах проявляется, прежде всего, в изменении закона реагирования. Скорость реакции для большого количества гетерогенных химических процессов с участием твердых фаз определяется диффузией в твердом теле. Однако это справедливо, когда радиус реагирующей частицы R существенно больше характеристического диффузионного пути, определяемого выражением: $\delta = \sqrt{D t}$, где D — коэффициент диффузии, t — время. Если $\delta \gg R$, то лимитирующей стадией процесса становится собственно химическая реакция. Следовательно, для гетерогенных реакций существует граничный размер частиц, при котором происходит изменение кинетических закономерностей процесса.

Однако экспериментальное исследование влияния размера частиц или зерен на кинетические параметры химических реакций весьма затруднительно. Прежде всего, это связано с полидисперсным состоянием наноматериалов, что усредняет размерный эффект и, чаще всего, делает невозможной однозначную интерпретацию опытных данных. Кроме того, целый ряд факторов, от которых зависит кинетика любой химической реакции, не остаются неизменными при уменьшении геометрических размеров взаимодействующих веществ. К ним, в частности, относятся:

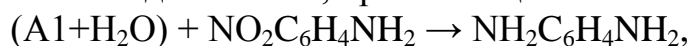
наличие оксидной пленки на поверхности и ее толщина, наличие адсорбированных слоев и энергия адсорбции, коэффициенты и виды диффузии, количество потенциальных центров зарождения и многое другое. Иначе говоря, получить химическую реакцию в «чистом» виде очень сложно. В связи с этим для изучения размерного эффекта в химических явлениях представляется весьма эффективным метод математического моделирования. При адекватном описании системы появляется возможность исследовать некоторые размерные зависимости, которые не могут быть получены экспериментально. Так, методом имитационного моделирования исследовали совокупность реакций, протекающих при образовании карбида в частице железа, находящейся на инертной подложке. Реакционный объем был имитирован традиционной кубической решеткой, состоящей из конечного числа ячеек $N = n^3$, где n — геометрический размер куба.

Как показали расчеты, скорость реакции с уменьшением размера частицы возрастает экспоненциально. Одновременно сокращается и время достижения максимальной скорости реакции t_{\max} .

Еще одним проявлением размерного эффекта в химических процессах является понижение температуры протекания химических реакций. В частности, в двухслойных оксидных пленках $\text{MgO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ реакции типа



самопроизвольно протекают при температурах на 800-1000 К ниже, чем в случае взаимодействия крупнозернистых оксидов. Также в наноразмерных системах возможны химические превращения, неосуществимые в крупнокристаллических материалах. Например, реакция между так называемой гидротермальной парой ($\text{Al}+\text{H}_2\text{O}$), используемая, в частности, в водородной энергетике для получения водорода, и нитроароматическими соединениями, протекающая по схеме



возможна только в том случае, если частицы порошка алюминия имеют размеры в нанодиапазоне.