



Размерные эффекты в химии твердого тела

Н.Ф.Уваров

**Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирский государственный университет**

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!

Чем интересны размерные эффекты?

В результате размерных эффектов у веществ появляются новые ценные качества.

Обычно размерные эффекты наблюдаются в материалах и системах, состоящих из частиц размером менее 100 нм.

Такие материалы называют наноматериалами. Процессы, связанные с синтезом наноматериалов, изготовлением из них наноразмерных изделий и устройств, называются нанотехнологиями.

Необычные физико-химические свойства наноматериалов

- изменение кристаллической структуры
- изменение электронной структуры
- высокие коэффициенты диффузии
- сверхпластичность
- отсутствие дислокаций (высокая прочность)
- высокая удельная поверхность
- повышенная каталитическая активность
- высокая реакционная способность

Новый термин: нанокристаллическое состояние вещества

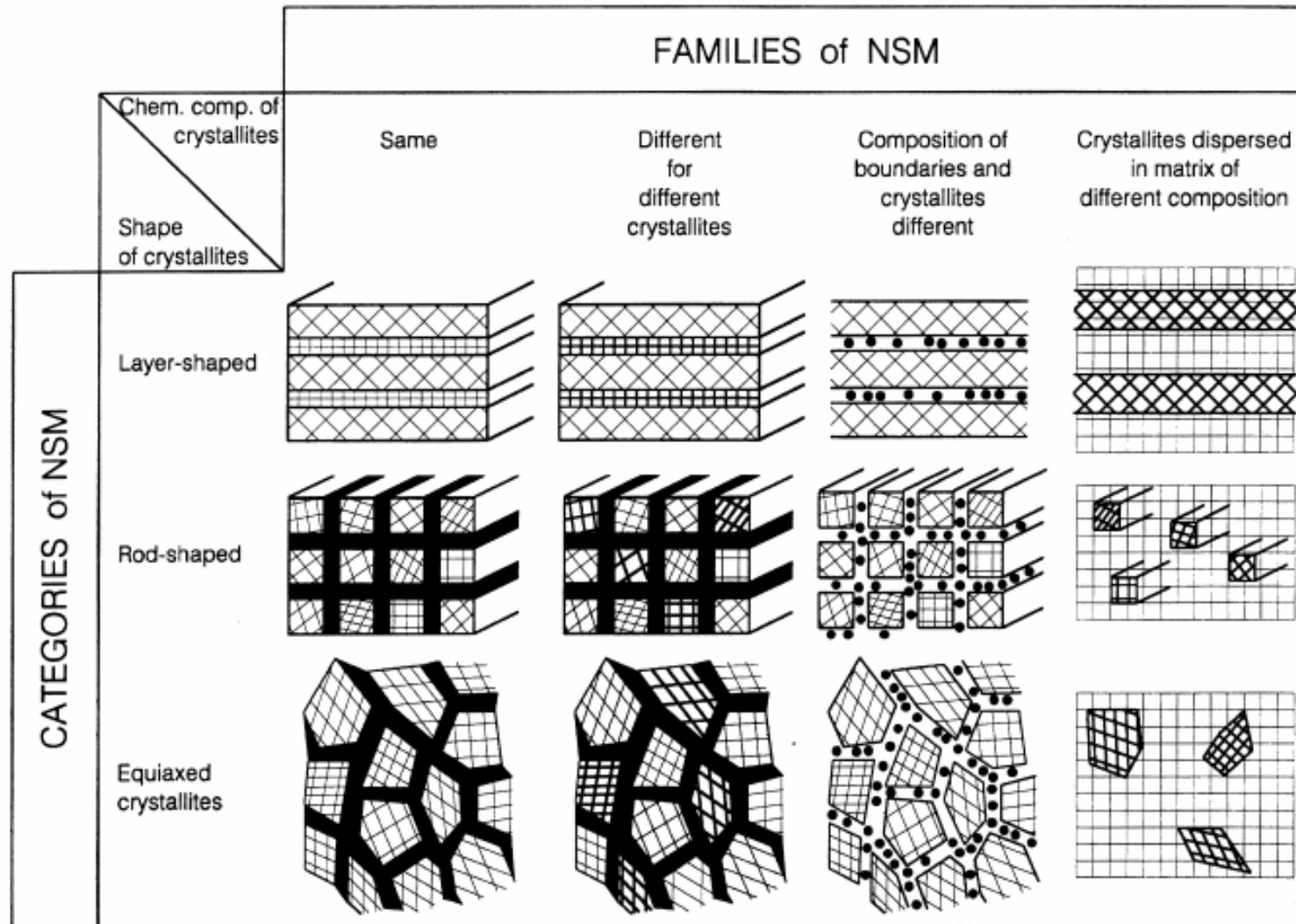
Традиционная классификация наноматериалов

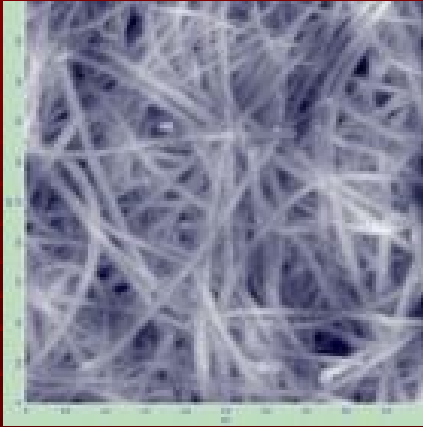


Классификация наноматериалов

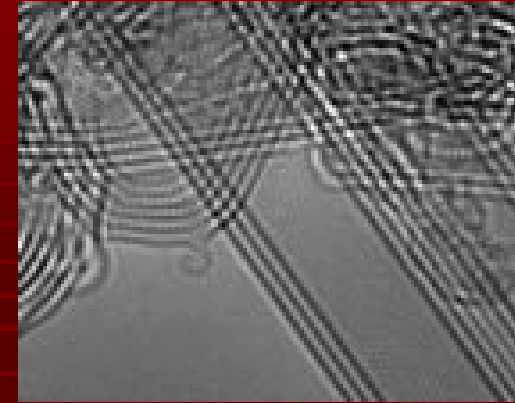
GLEITER: NANOSTRUCTURED MATERIALS

5





Синтез монофазных наноматериалов



<p>Осаждение из газовой фазы (Physical Vapour Deposition PVD)</p> 	<p>нанокластеры аэрозоли нанопорошки</p>
<p>Химическое осаждение (Chemical Vapour Deposition CVD)</p>	<p>нанотрубки нанослои</p>
<p>Механическая активация</p>	<p>нанопорошки</p>

Обычно полученные наноматериалы нестабильны, легко агрегируются с образованием более крупных частиц

Необычные физико-химические свойства наноматериалов связаны с их высокой удельной поверхностью.

$$N_{\text{поверхность}} \sim N_{\text{объем}}^{2/3}$$

R (a = 0.3 нм)	N_0 [см ⁻³]	N_S [см ⁻³]	N_S/N_0
1 см	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{15}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$
1 мкм	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{19}$	0.0003
100 нм	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{20}$	0.003
10 нм	$3.6 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{21}$	0.031
1 нм	$2.6 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{22}$	0.42

Необычные физико-химические свойства наноматериалов связаны с малым общим числом атомов в частице.

$$n_{\text{атомов}} = N \cdot V$$

R (a = 0.3 нм)	N_0 [см ⁻³]	$n_{\text{атомов}}$ [штук]
1 см	$3.7 \cdot 10^{22}$	$3.7 \cdot 10^{22}$
1 мкм	$3.7 \cdot 10^{22}$	$3.7 \cdot 10^{10}$
100 нм	$3.7 \cdot 10^{22}$	$3.7 \cdot 10^7$
10 нм	$3.6 \cdot 10^{22}$	$3.7 \cdot 10^4$
1 нм	$2.6 \cdot 10^{22}$	37

Что такое размер частицы?

Наиболее удачное определение характерного размера частицы произвольной формы предложено А.И. Русановым:

$$L \approx 6V/S,$$

где V – объем частицы; S – ее поверхность.

Для кубика – это размер ребра;

Для сферы – диаметр;

Для нити или тонкой трубки – $\sim 3/2$ диаметра

В случае тонкой пластины – $\sim 3d$ ($V \approx d \cdot S/2$) и лучше за характерный размер брать толщину пластины

Термодинамический подход к описанию размерных эффектов.

1. Гомогенные системы.

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

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

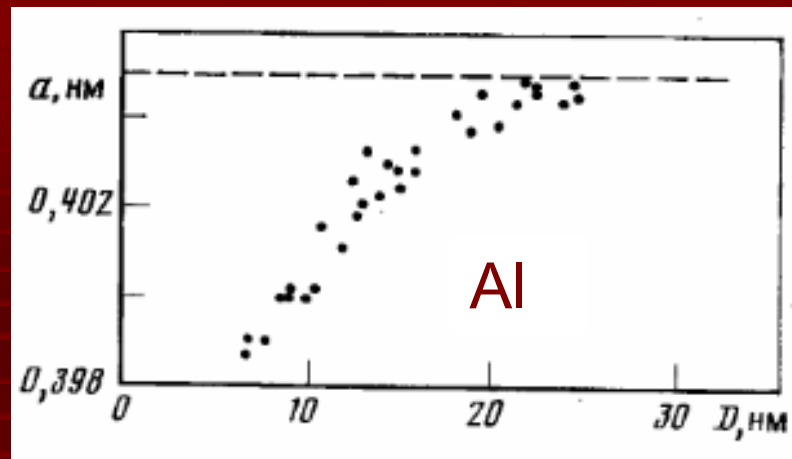
где σ – удельная поверхностная энергия;

A – удельная поверхность;

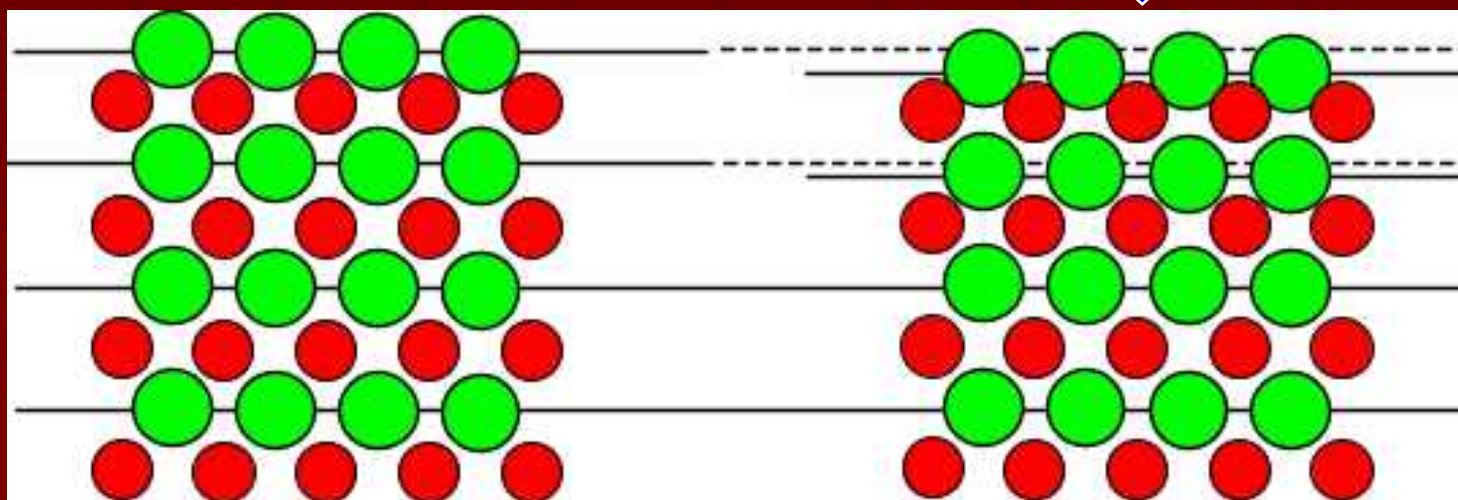
$\Delta G_{\text{упр}}(A)$ – вклад энергии упругих напряжений

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

Зависимость параметра кристаллической решетки от размера частиц



Поверхность оказывает на кристалл сжимающее действие!

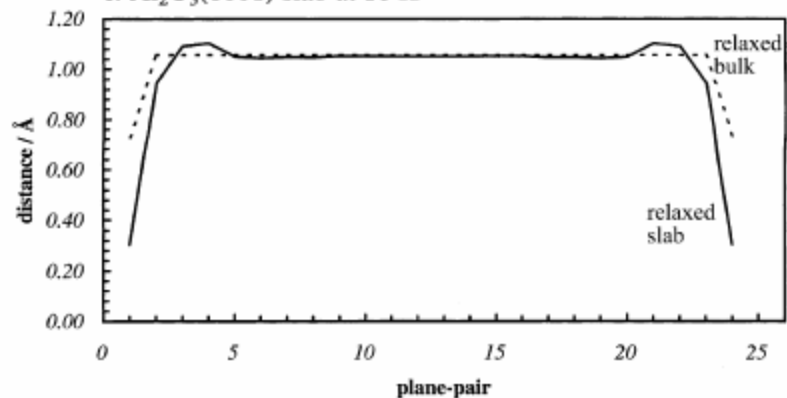


Идеальные положения атомов

Реальная поверхность

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

α -Al₂O₃(0001) slab at 10 K

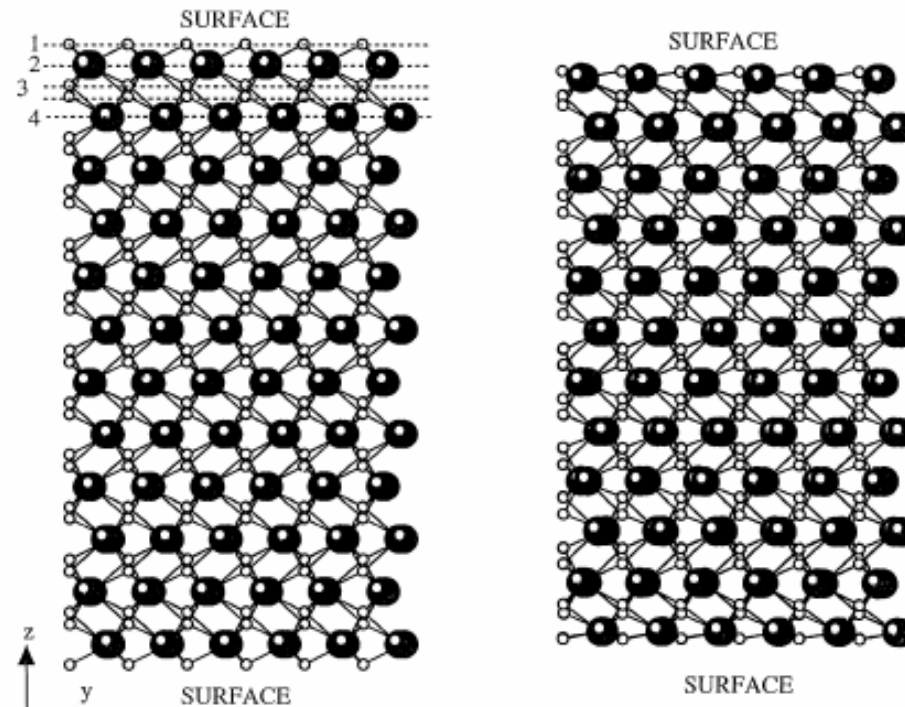


α -Al₂O₃

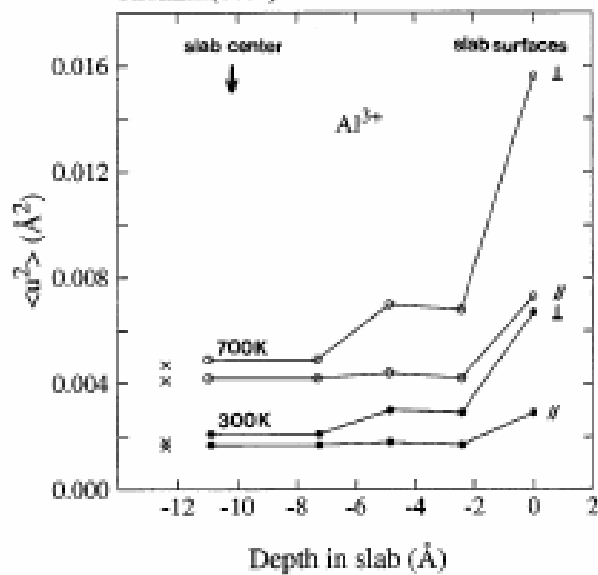
Заметное изменение структуры:

~ 5 атомных слоев

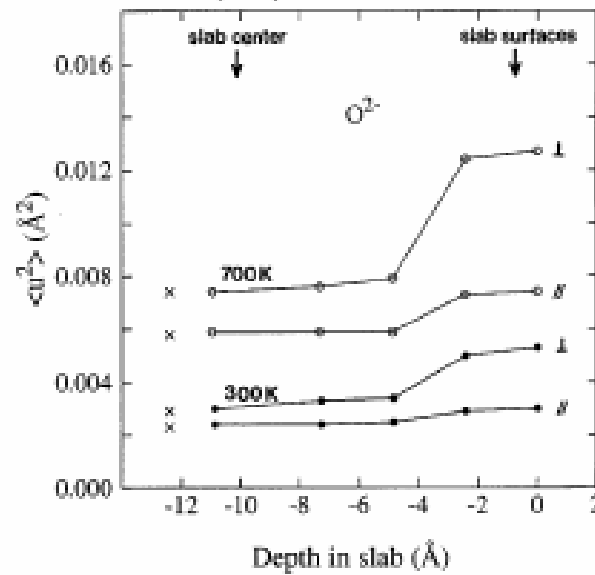
M. Baudin, K. Hermansson / Surface Science 474 (2001) 107-113



Alumina(0001) at 300K and 700K



Alumina(0001) at 300K and 700K



(b)

Al₂O₃(0001) slab structure.

Зависимость температуры плавления T_m от размера частиц L

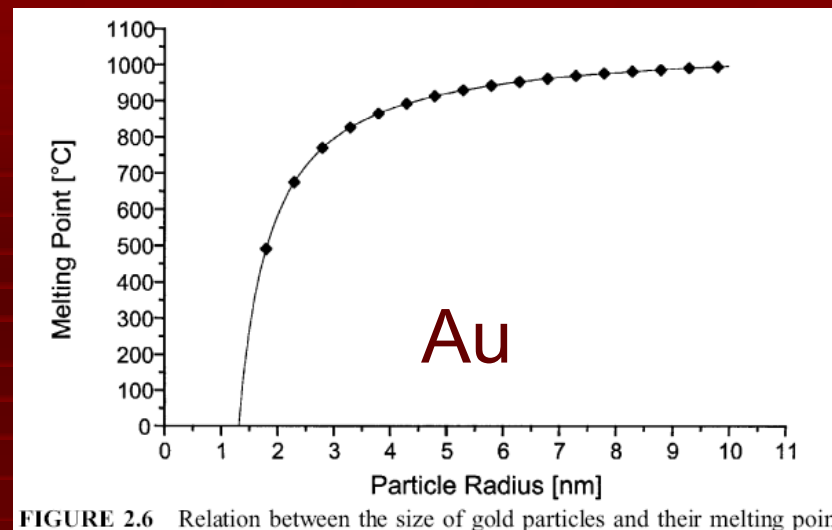
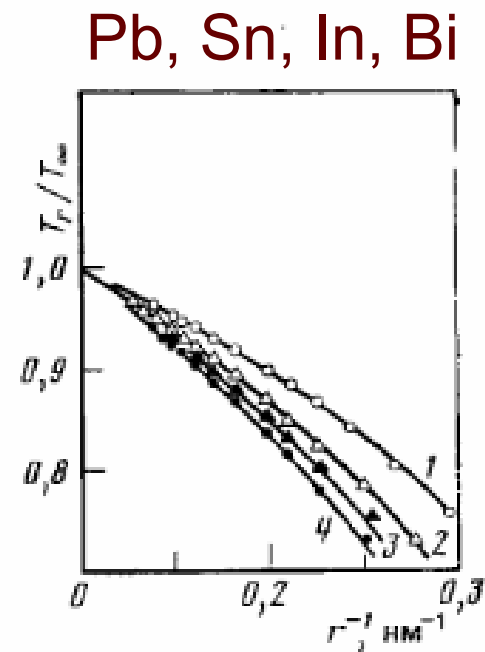
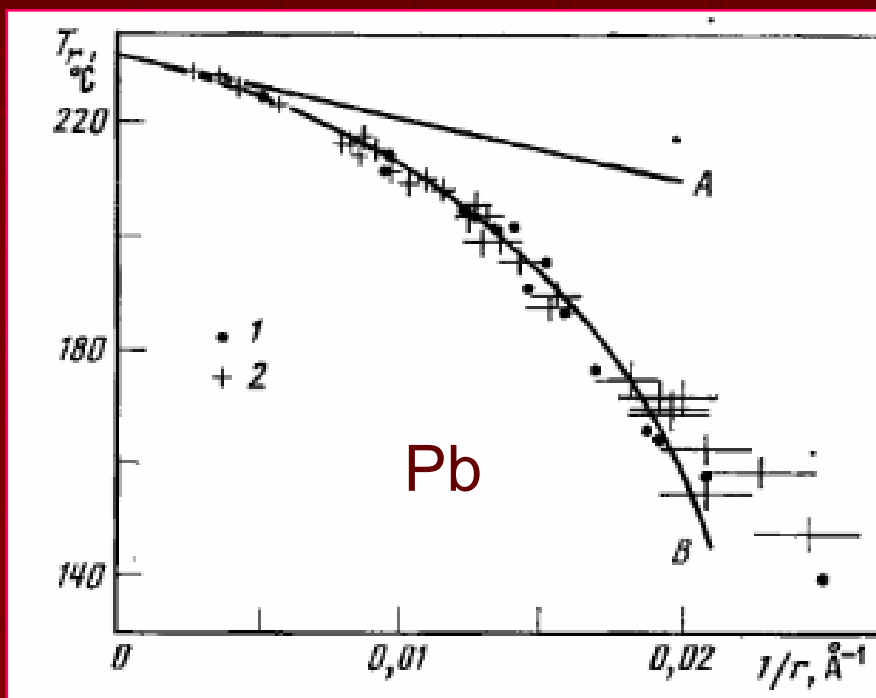


FIGURE 2.6 Relation between the size of gold particles and their melting point.

$$T_t/T_{t0} = 1 - 6 \cdot (\gamma_\alpha v_\alpha - \gamma_\beta v_\beta) / H_t \cdot (1/L)$$



Экспериментальные
фазовые диаграммы,
представленные для
различных систем в
координатах

$$T_t = f(L^{-1})$$

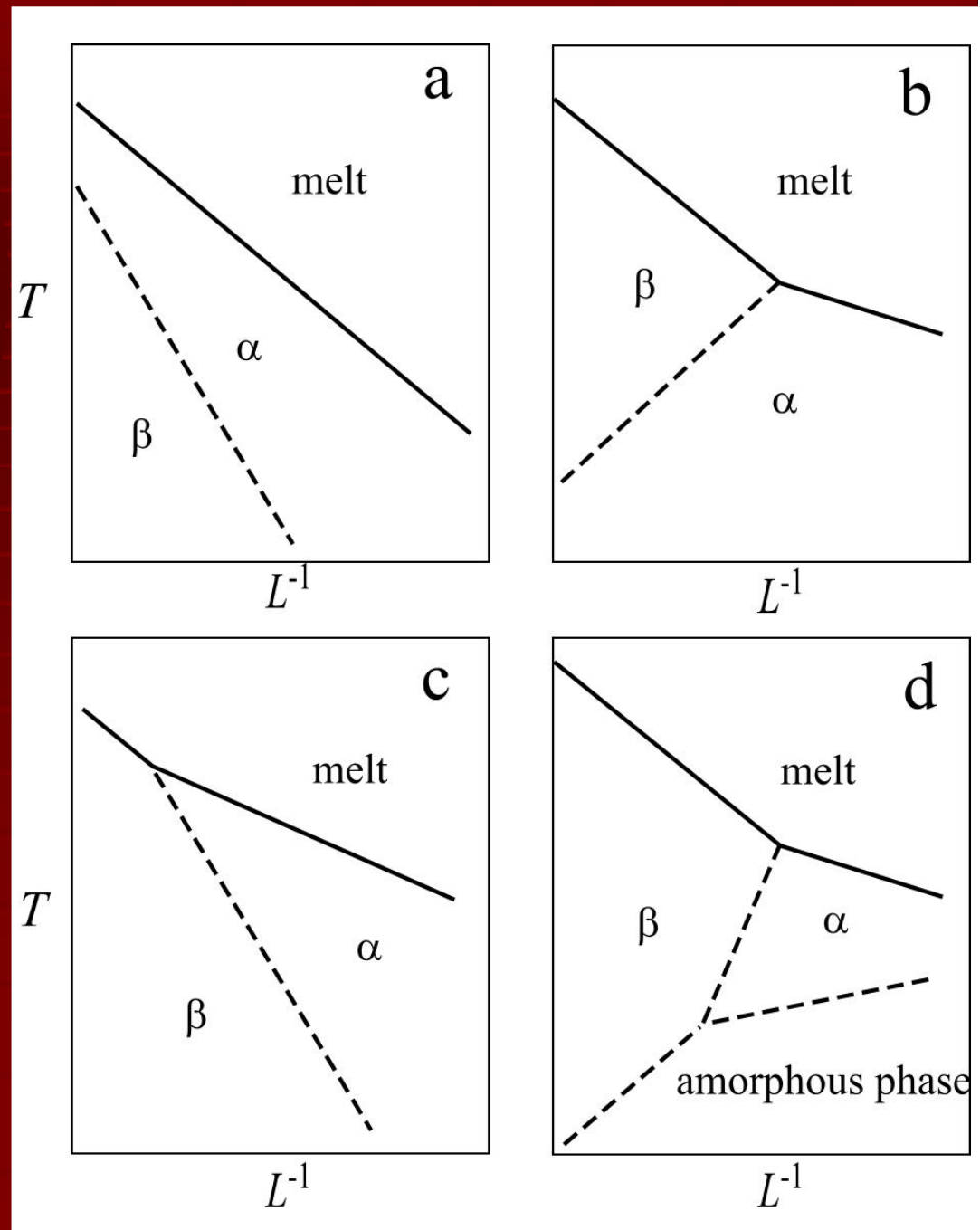
Б.Я.Пинес (1950-60 гг.)

Ю.Ф.Комник (1970-е)

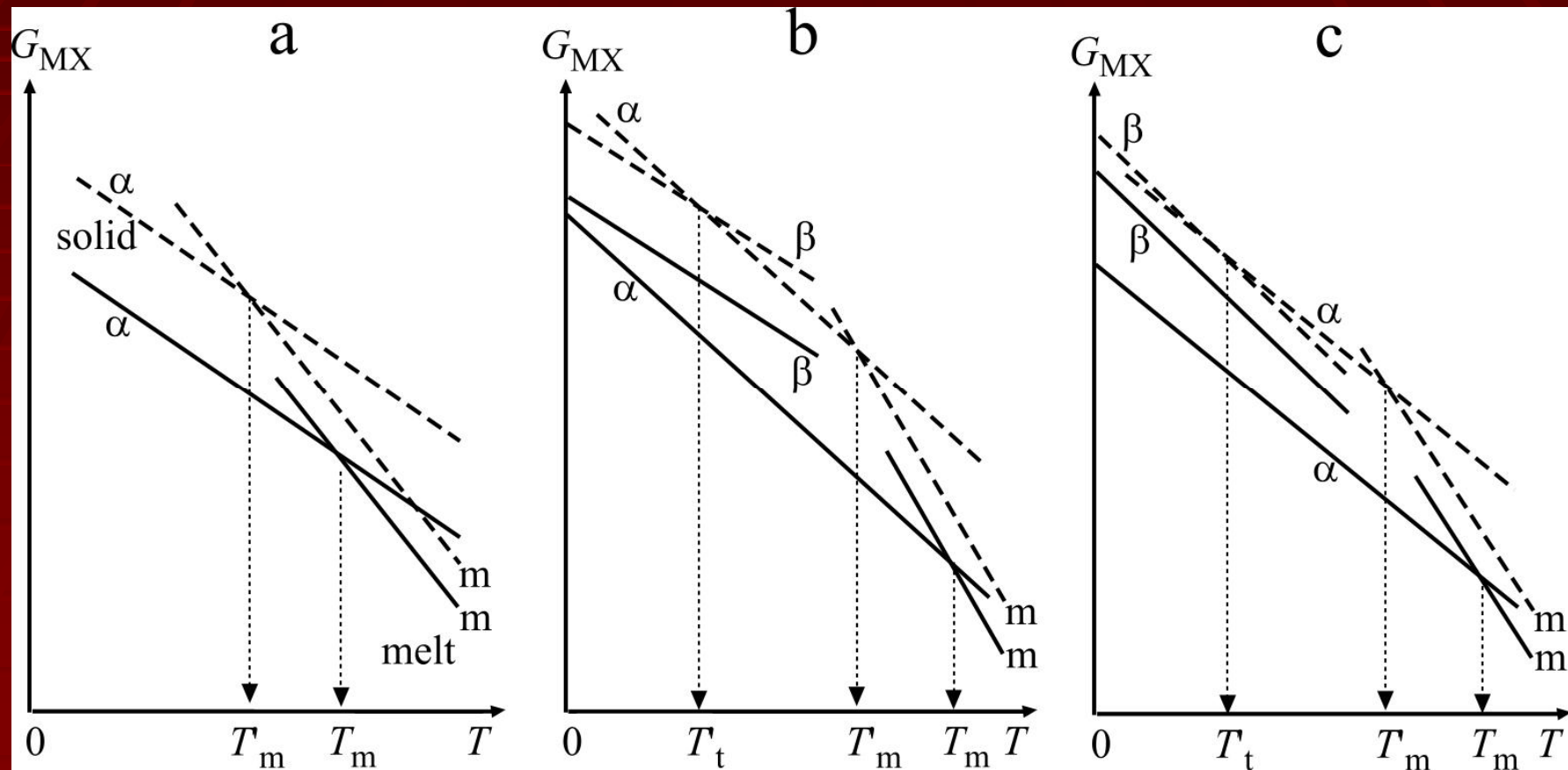
- температура
плавления
уменьшается

- температуры фазовых
переходов могут ↓ и ↑

- могут появиться
новые фазы (фазовый
размерный эффект)



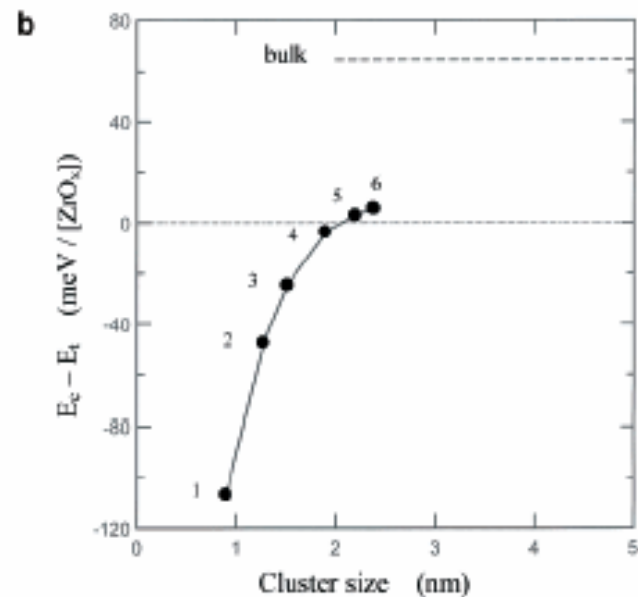
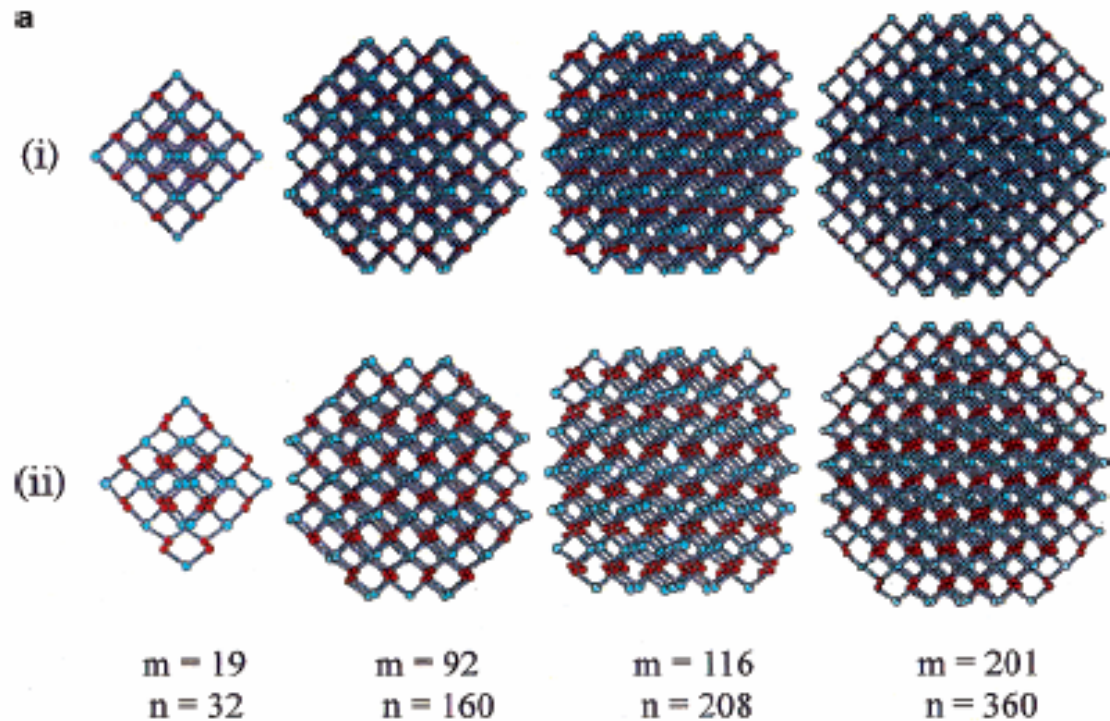
Фазовая диаграмма в координатах $G = f(T)$ для большого кристалла (сплошные линии) и нанокристалла (пунктир)



(a) – нет полиморфных фазовых переходов;
(b,c) – появляется новая фаза

Влияние размера частиц на стабильность кубической фазы ZrO_2 (расчет)

В обычных условиях фазовый переход происходит при $\sim 1700^\circ\text{C}$. В нанокристалле он снижается до комнатной температуры.



Размерные эффекты в гомогенных системах:

- 1. «Обычные» размерные эффекты, связанные с вкладом поверхностной энергии или размерные эффекты I рода по Щербакову (1950-1960 гг.)

Характерны для любых систем

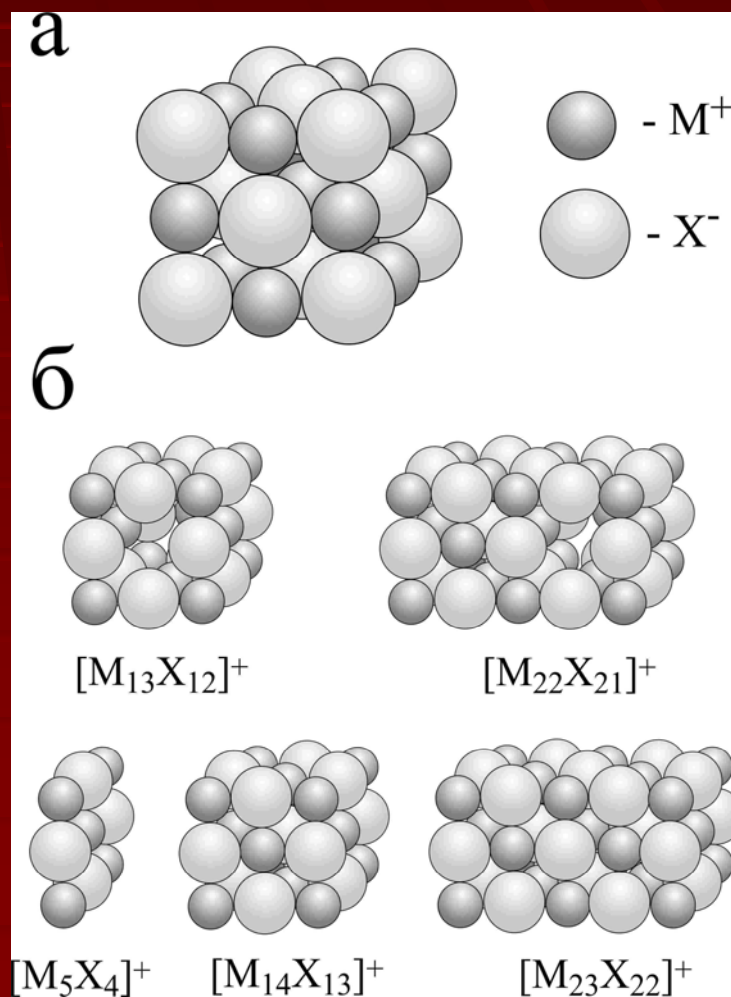
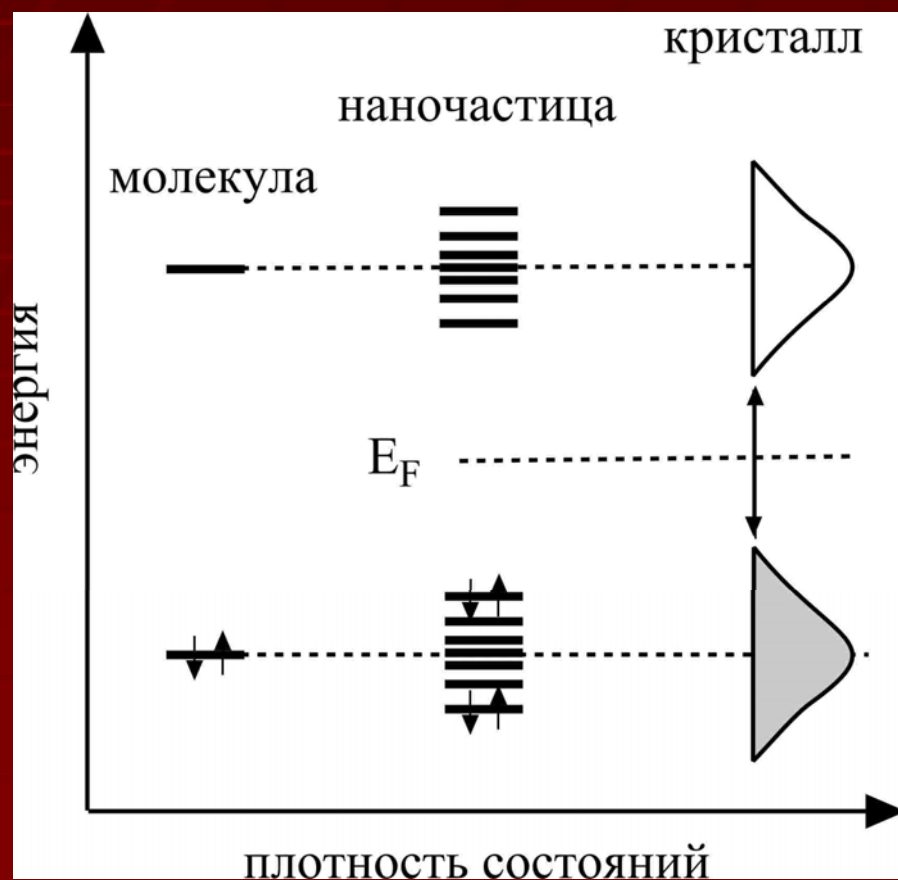
- 2. Фазовые размерные эффекты (размерные эффекты II рода), которые невозможно объяснить вкладом поверхности; они определяются всем коллективом атомов в системе - наиболее интересны!

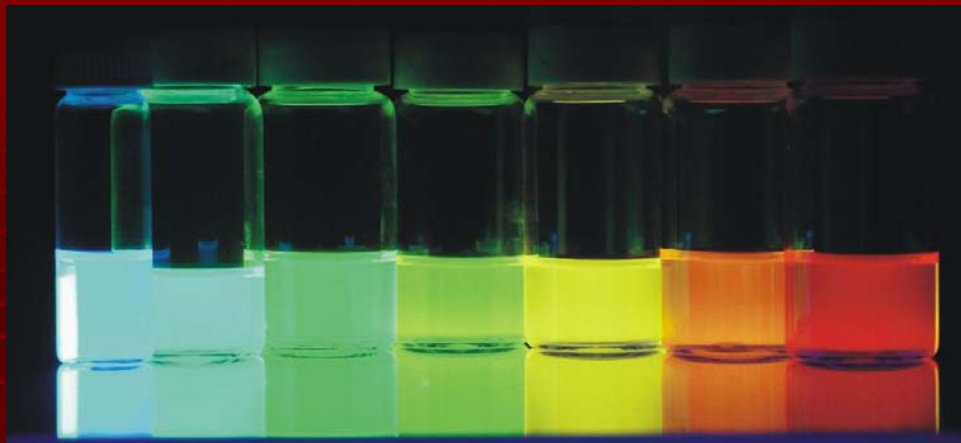
Наблюдаются только в наночастицах и наносистемах

Нанокластеры (размер - менее 1-3 нм)

Метод получения	Осаждение из газовой фазы (Physical Vapour Deposition PVD)
Кристаллическая структура	Икосаэдр, додекаэдр, фуллерены, пк, оцк, гцк, в зависимости от размера
Электронные свойства	Новые электронные уровни (квантовые точки) – положение зависит от размера частицы
Нанокластеры ионных солей	Частицы могут быть заряженными

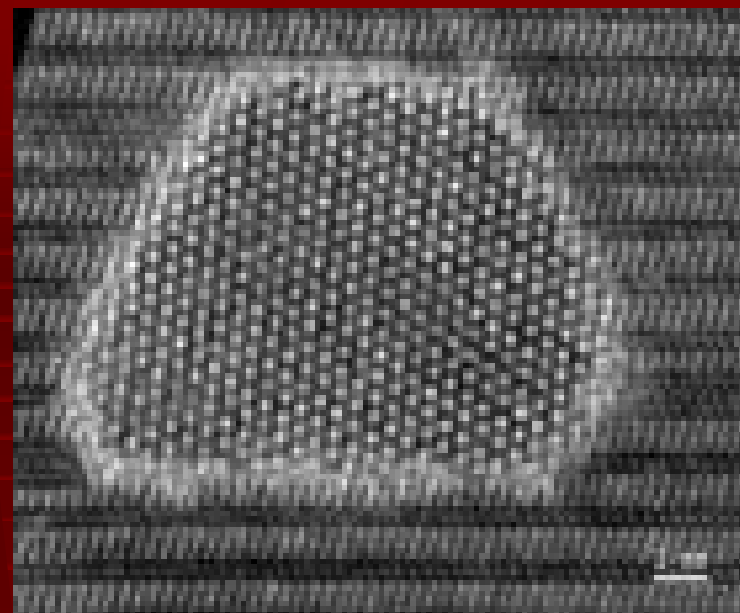
Нанокластеры: квантовые точки и заряженные кластеры ионных соединений



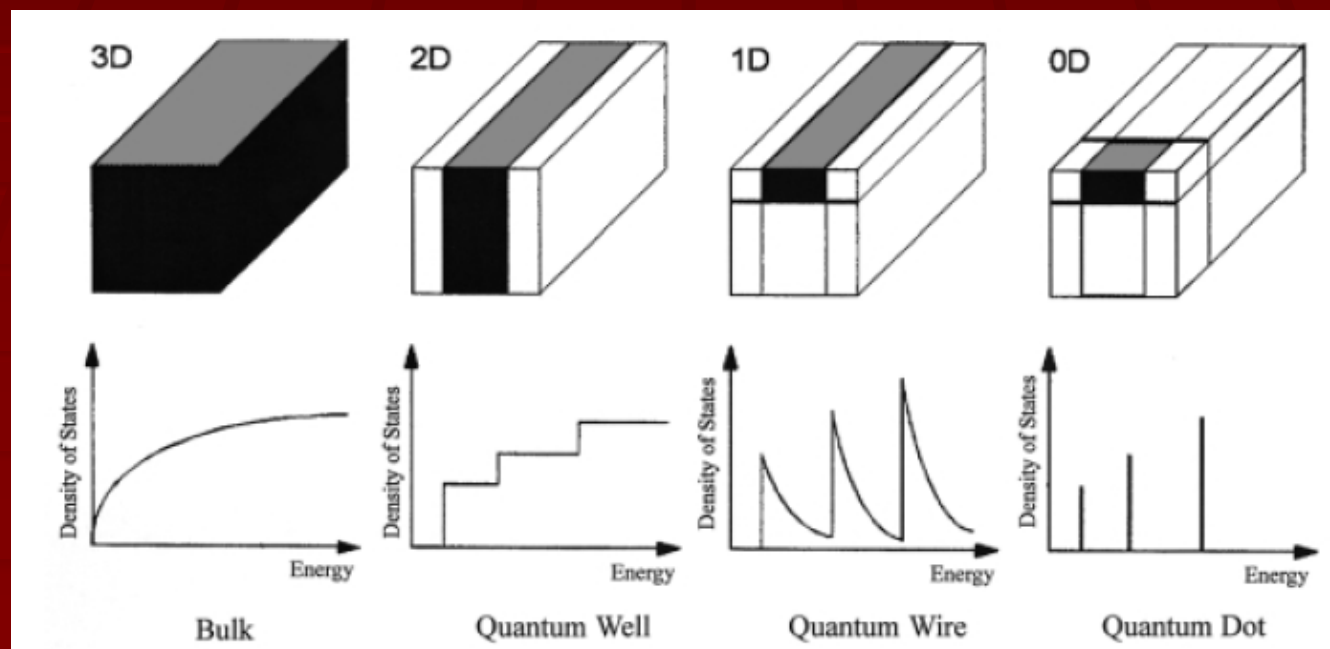


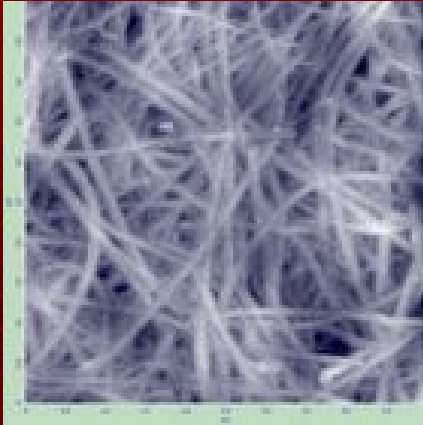
2.3 \longrightarrow 5.5
Size (nanometers)

© Copyright 2004, Benoit Dubertret

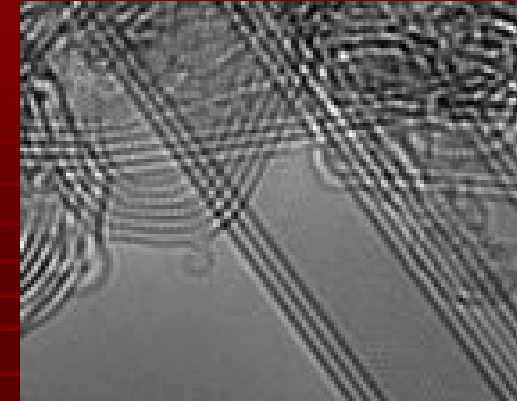


Нанокластеры: квантовые точки





Нанотрубки

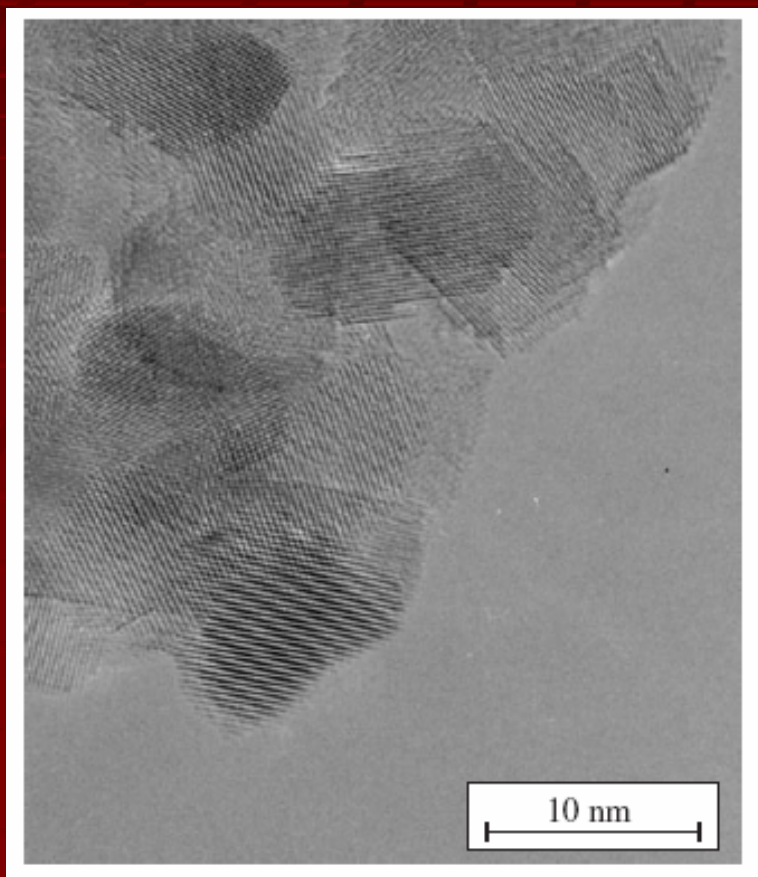


и

Метод получения	Химическое осаждение из газовой фазы на катализаторах (Chemical Vapour Deposition PVD)
Структура	Моно- и многослойные нанотрубки, волокна
Электронные свойства	Новые электронные уровни (квантовые точки) – положение зависит от диаметра трубки
Химические свойства	Возможность интеркаляции самых различных агентов

Нанокерамика

– Плотная или пористая керамика с размером зерен менее 100 нм



Нанокерамика CaF_2

Размерные эффекты:

- изменение кристаллической структуры
- высокие коэффициенты диффузии
- сверхпластичность + отсутствие дислокаций (высокая прочность)
- высокая реакционная способность

Получение наночастиц механической активацией

Эффекты:

- измельчение до размеров ~ 20 нм;
- рост удельной поверхности
- при длительной активации обратный эффект - уменьшение удельной поверхности, рост кристаллитов
- не удастся получить наночастицы веществ с $T_{пл} < 1000\text{C}$

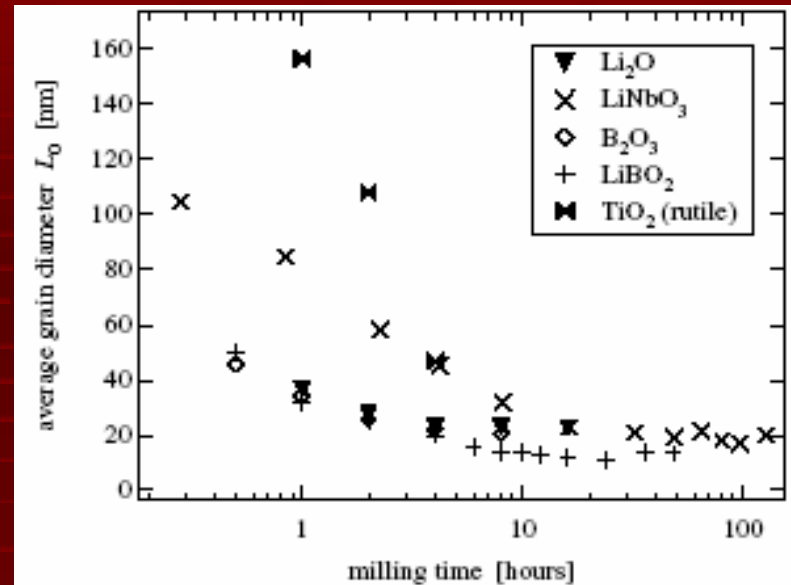
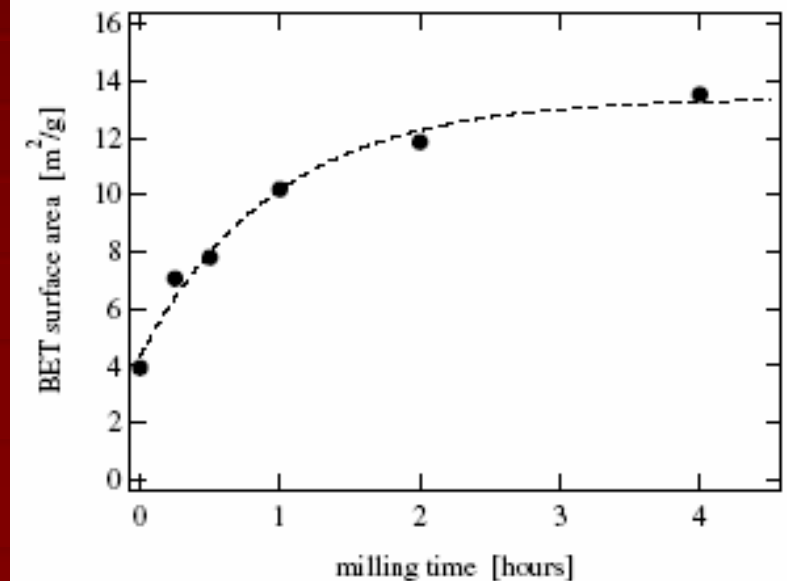
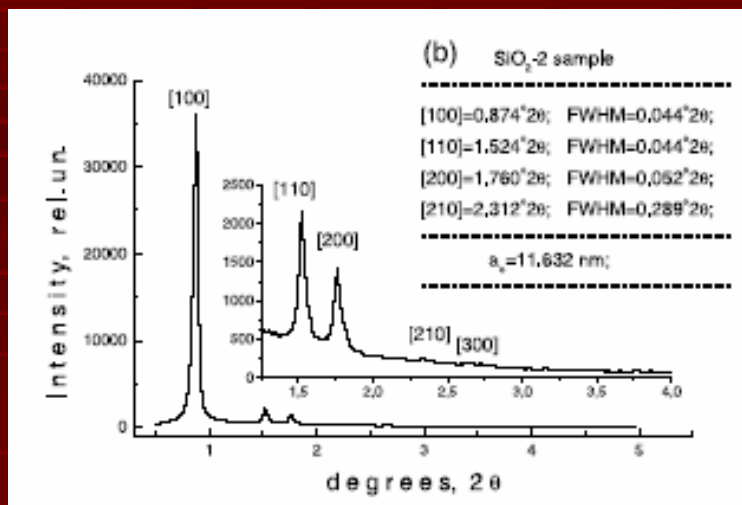


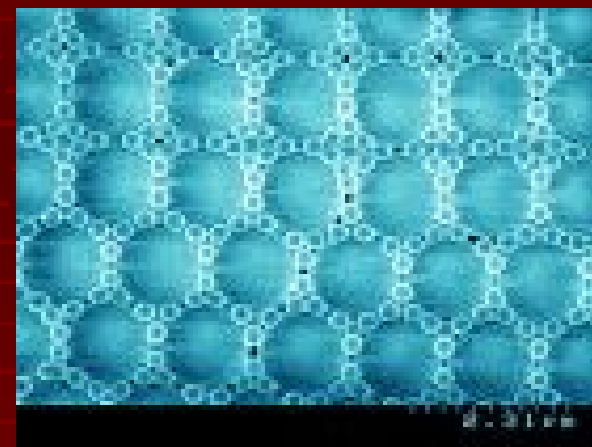
Figure 5. Average grain size versus milling time for some oxide ceramic ball milling, after [73, 87, 88].



Мезопористые материалы (МММ: MCM-41, SBA-16)

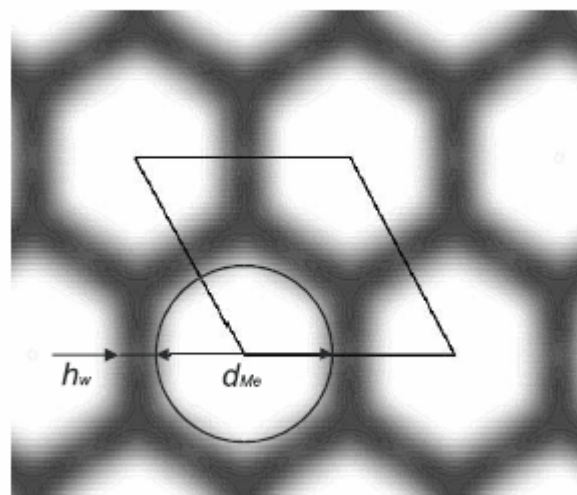


Синтез:
осаждение из
раствора с
поверхностно-
активной
добавкой

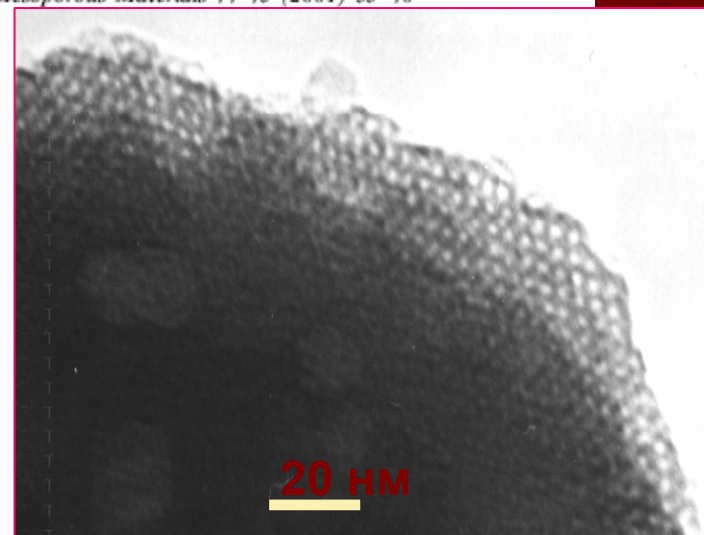


Упорядоченные
поры, параметр
«решетки» -
~ 2 -10 нм в
зависимости от
ПАВ

V.B. Fenelonov et al. / Microporous and Mesoporous Materials 44-45 (2001) 33-40



(a)



(b)

Время жизни наночастиц

Осаждение из газовой фазы (охлаждение струй, CVD)

Синтез из жидкой фазы (золь-гель, закалка)

Твердофазный синтез (разложение прекурсоров, механическая активация)



D [см ² /с]	t [с]
10 ⁻¹ -10 ⁻²	10 ⁻¹³ -10 ⁻¹²
10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶	10 ⁻¹⁰ -10 ⁻⁸
10 ⁻¹⁰ -10 ⁻²⁰	10 ⁻⁴ -10 ⁴

Нужно решать проблему стабильности наноматериалов!

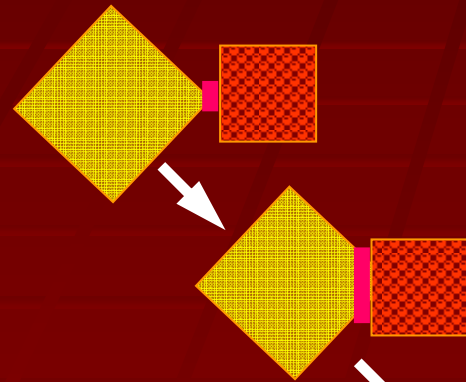
Размерные эффекты в гетерогенных системах. Спекание композита. Эффект самодиспергирования.

$$G = G^0_{MX} + G^0_A + \sigma_{MX} S_{MX} + \sigma_A S_A + \sigma_{MX-A} S_{MX-A} + G^{str}$$

$$dG/dS_{MX-A} = \sigma_{MX} \cdot (dS_{MX}/dS_{MX-A}) + \sigma_A \cdot (dS_A/dS_{MX-A}) + \sigma_{MX} + \sigma_A - \sigma_a < 0$$

$dG/dS_{MX-A} > 0$
укрупнение частиц

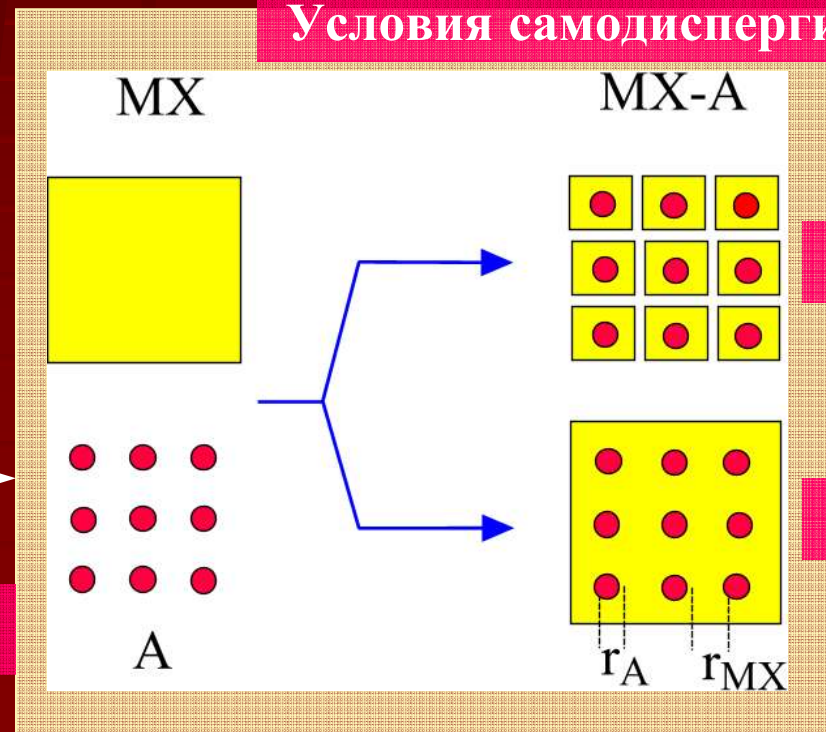
$dG/dS_{MX-A} < 0$ образование границ зерен
термодинамически выгодно



Припекание

Полное смачивание,
растекание

Условия самодиспергирования:

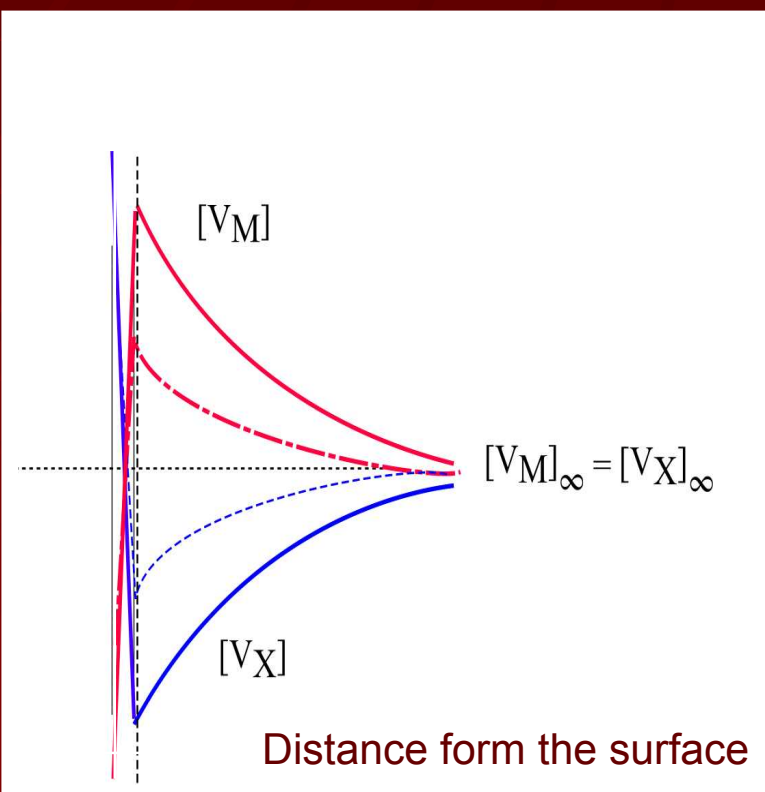


$$\sigma_a > 2\sigma_{MX}$$

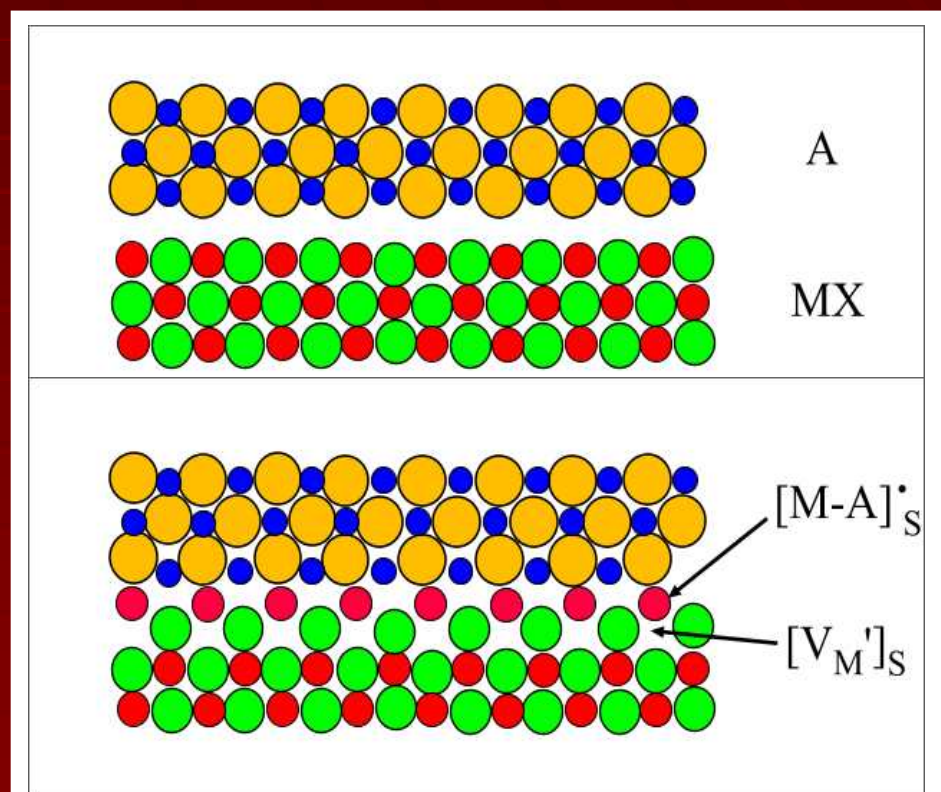
$$\sigma_a > \sigma_{MX}$$

«Слабые» размерные эффекты. Ионный перенос в микрокомпозитах

Дефекты на границе раздела фаз МХ-А. Модель пространственного заряда

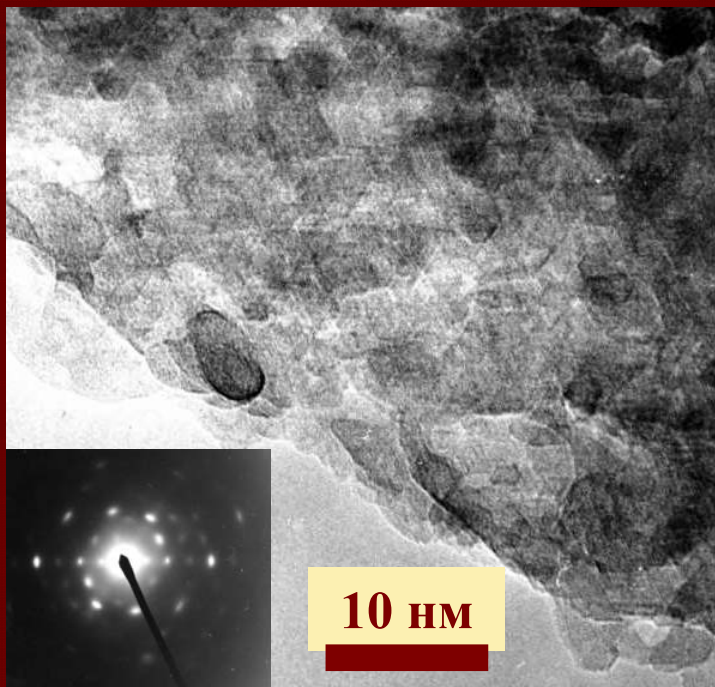


Образование дефектов на границе раздела МХ-А

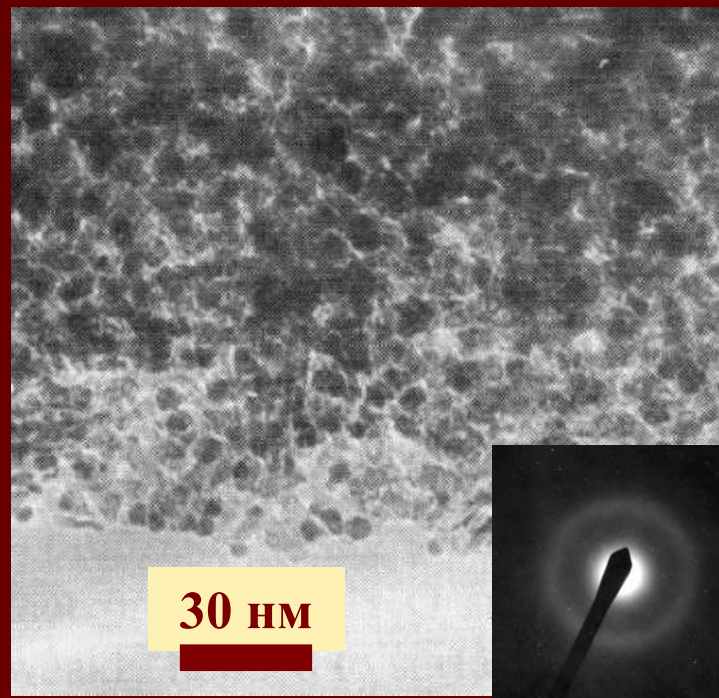


Пример: композиты $AgCl-Al_2O_3$,
по свойствам близки к поликристаллам

Сильные размерные эффекты: Наноконпозиты, полученные при самодиспергировании



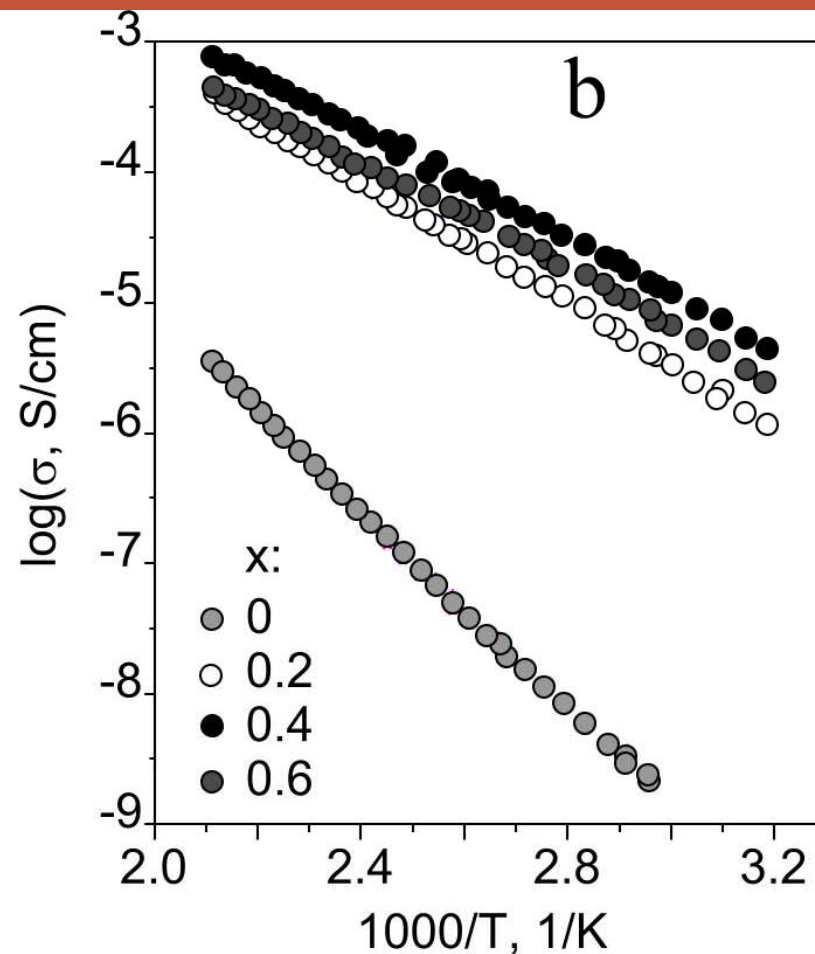
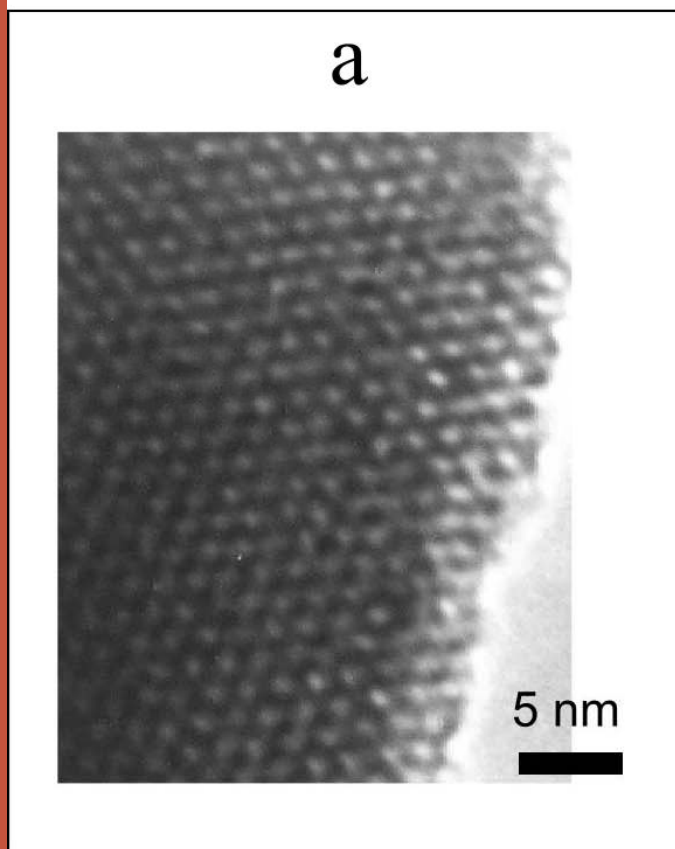
Эпитаксиальный контакт между Li_2SO_4 и Al_2O_3 через прослойку алюмината лития



Спекание при 360-650°C, рентгеноаморфный AgI

- ◆ Средний размер частиц обеих фаз $\sim 2 \div 5$ нм
- ◆ Равномерное распределение частиц обеих фаз по объему
- ◆ Узкое распределение частиц по размерам

Наноккомпозиты $\text{LiClO}_4\text{-SiO}_2$ на основе мезопористой матрицы MCM-41



Мезоструктура

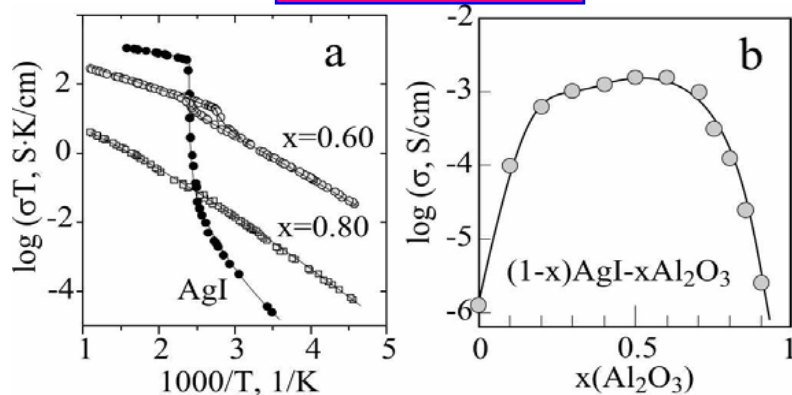
Ионная проводимость

Транспортные и термодинамические свойства ионных солей в нанокompозитах

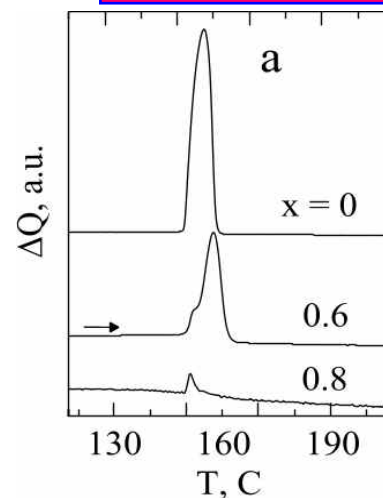
Ионная проводимость

Термодинамические свойства

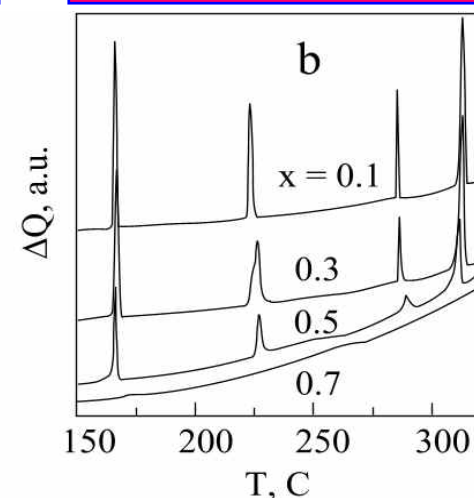
AgI - Al₂O₃



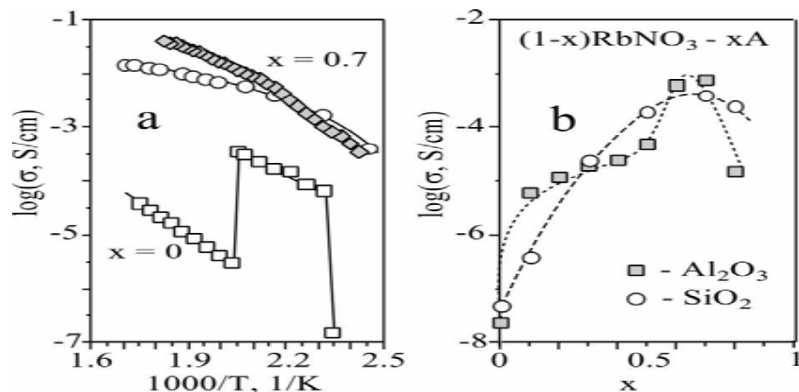
AgI - Al₂O₃



RbNO₃ - Al₂O₃

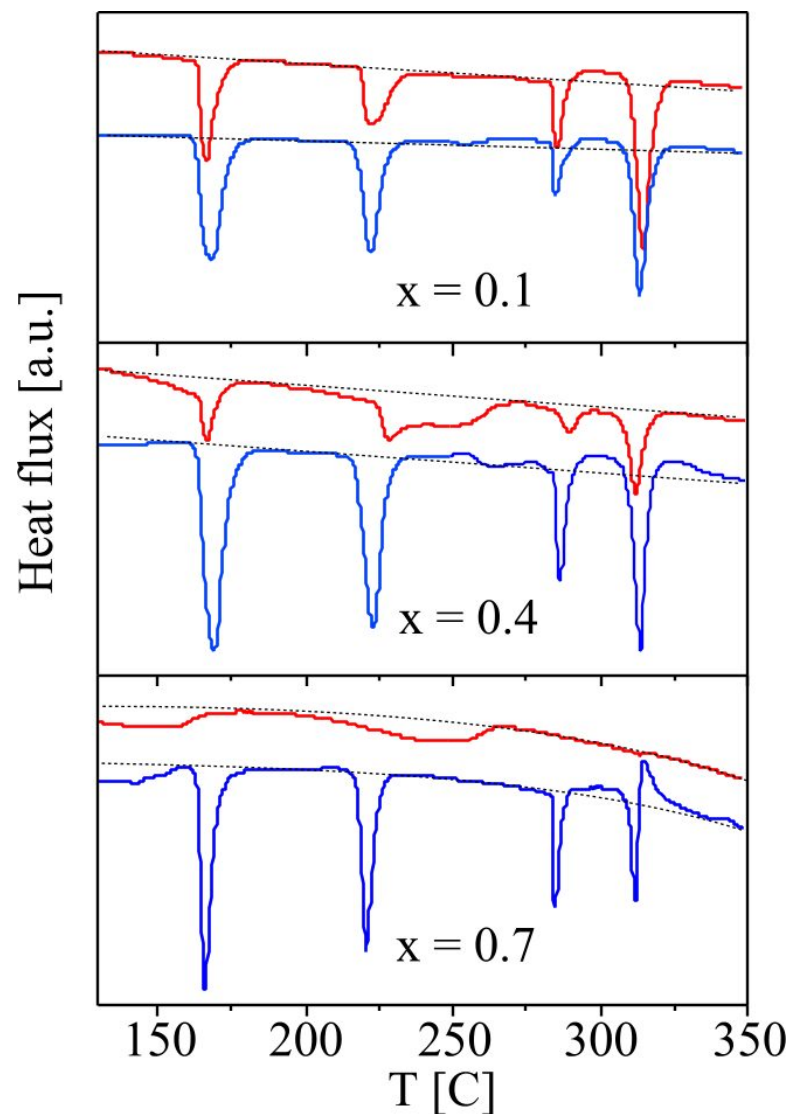


RbNO₃ - A (A = Al₂O₃, SiO₂)

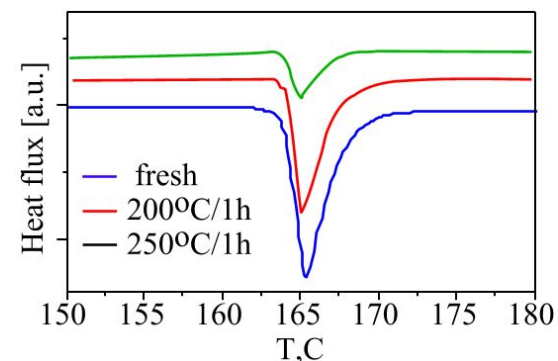
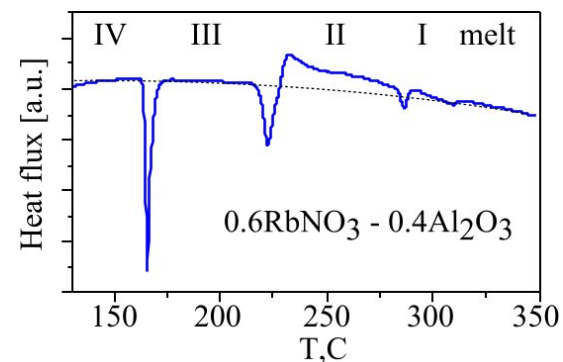


Аналогичные эффекты наблюдаются в системах MX-A, где $M=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{HSO}_4^-$.

Жидкофазное и твердофазное растекание в системе $\text{RbNO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$: эксперимент *in situ*



164°C 219°C 274°C 315°C
IV \rightleftharpoons III \rightleftharpoons II \rightleftharpoons I \rightleftharpoons melt

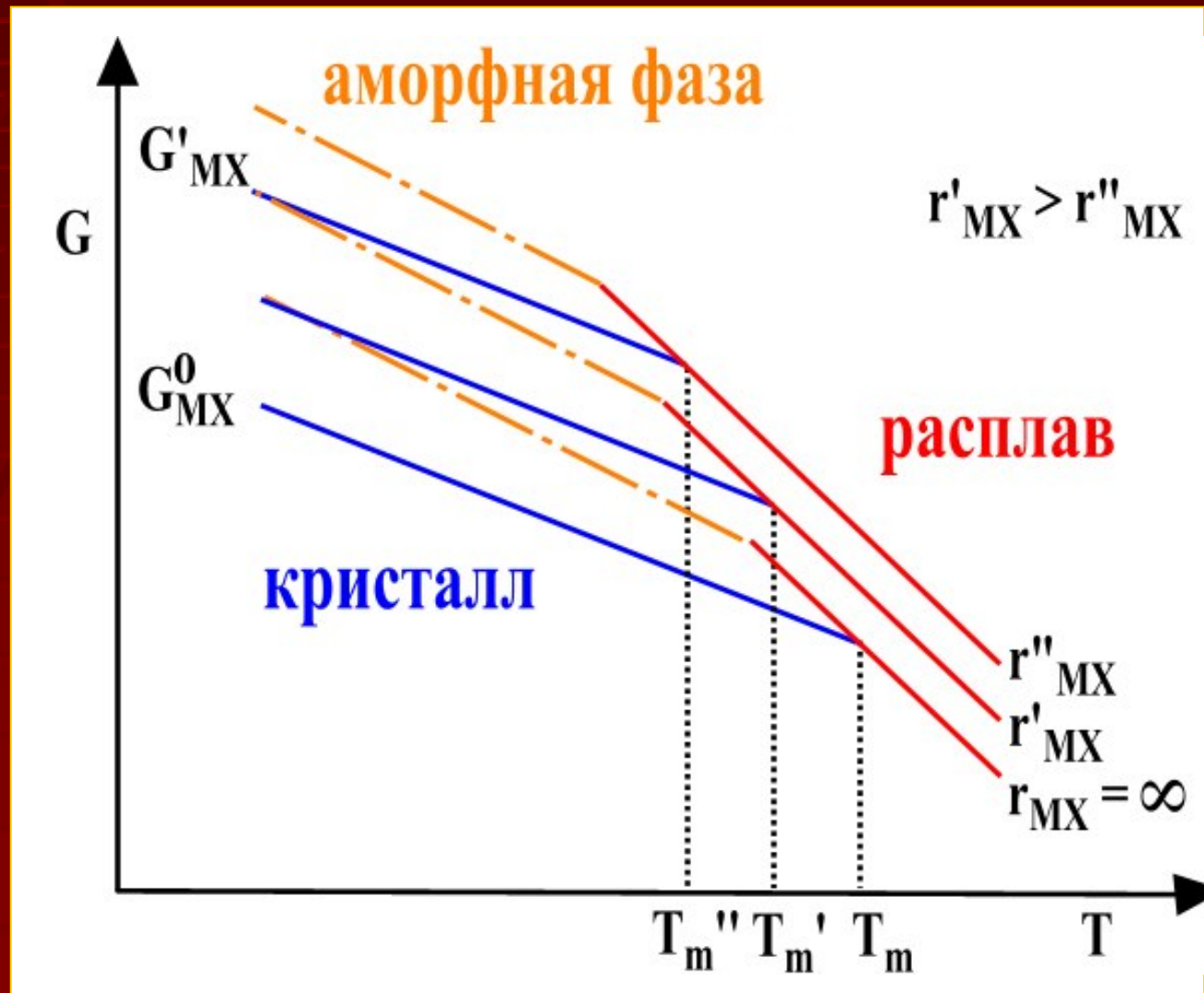


**В результате
твёрдофазного спекания
образуется аморфная фаза!**

Почему образуется аморфная фаза?

После спекания:

$$G = (G_A^0 + \sigma_{MX-A} S_{MX-A} / 2) + (G_{MX}^0 + \sigma_{MX-A} S_{MX-A} / 2 + G^{str})$$



$$S_{MX-A} \sim 1/r_A$$

$$r_A \approx r_{MX}$$

$$\sigma_{ТВ} \approx \sigma_{Ж}$$

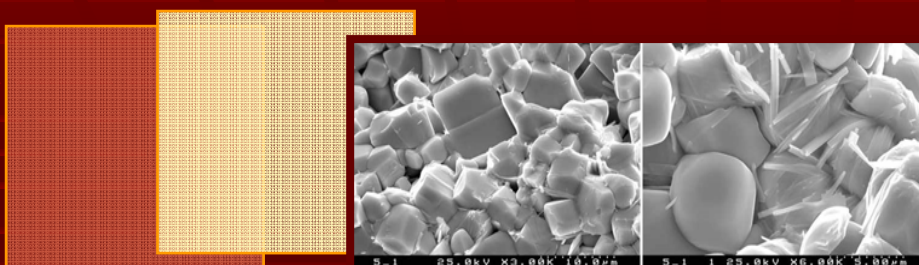
$$\Delta T_m \sim 1/r_{MX}$$

Переход из
твёрдой фазы
в аморфную
термодина-
мически
выгоден

L, нм

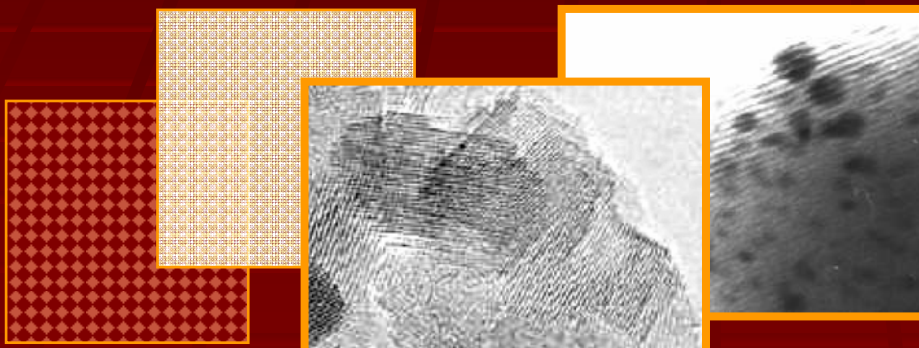


Смеси и (микро)композиты



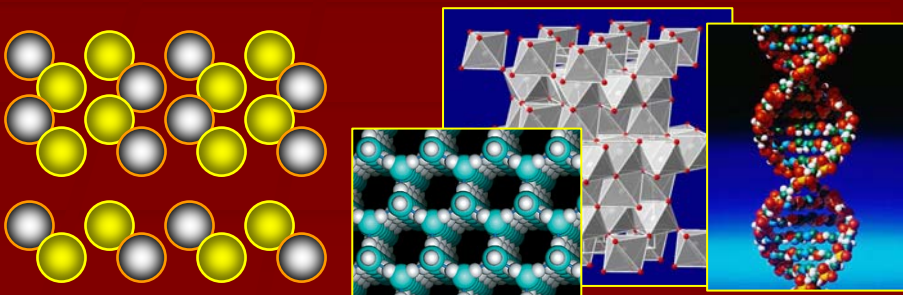
10

Наногетерогенные системы



1

Гомогенные системы



Наногетерогенные материалы:

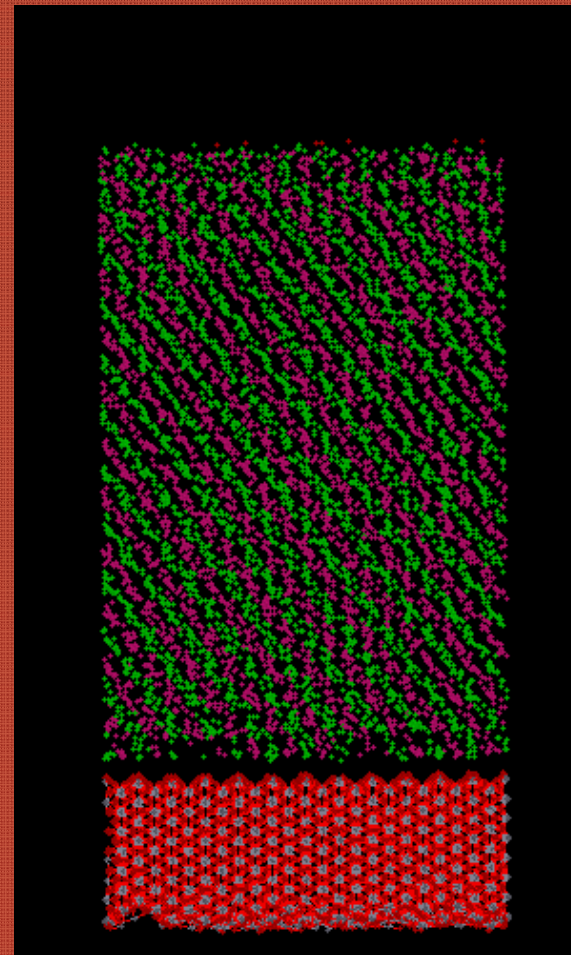
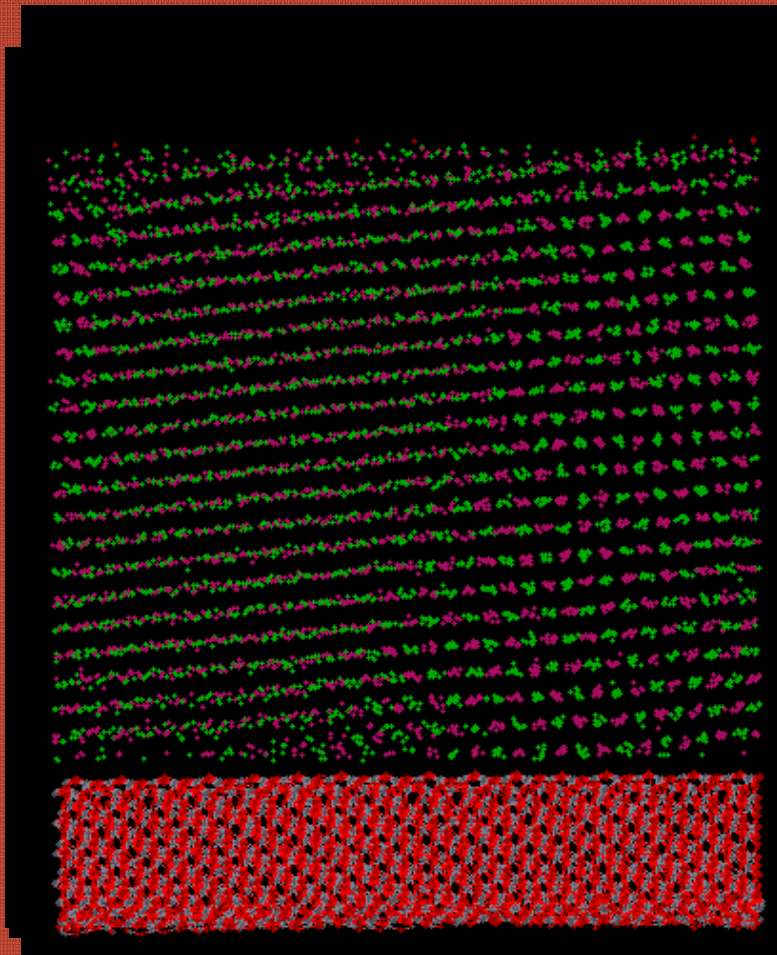
системы с
характерным
размером
компонентов ~10 нм:

- нанокompозиты

- наногетерогенные
твердые растворы

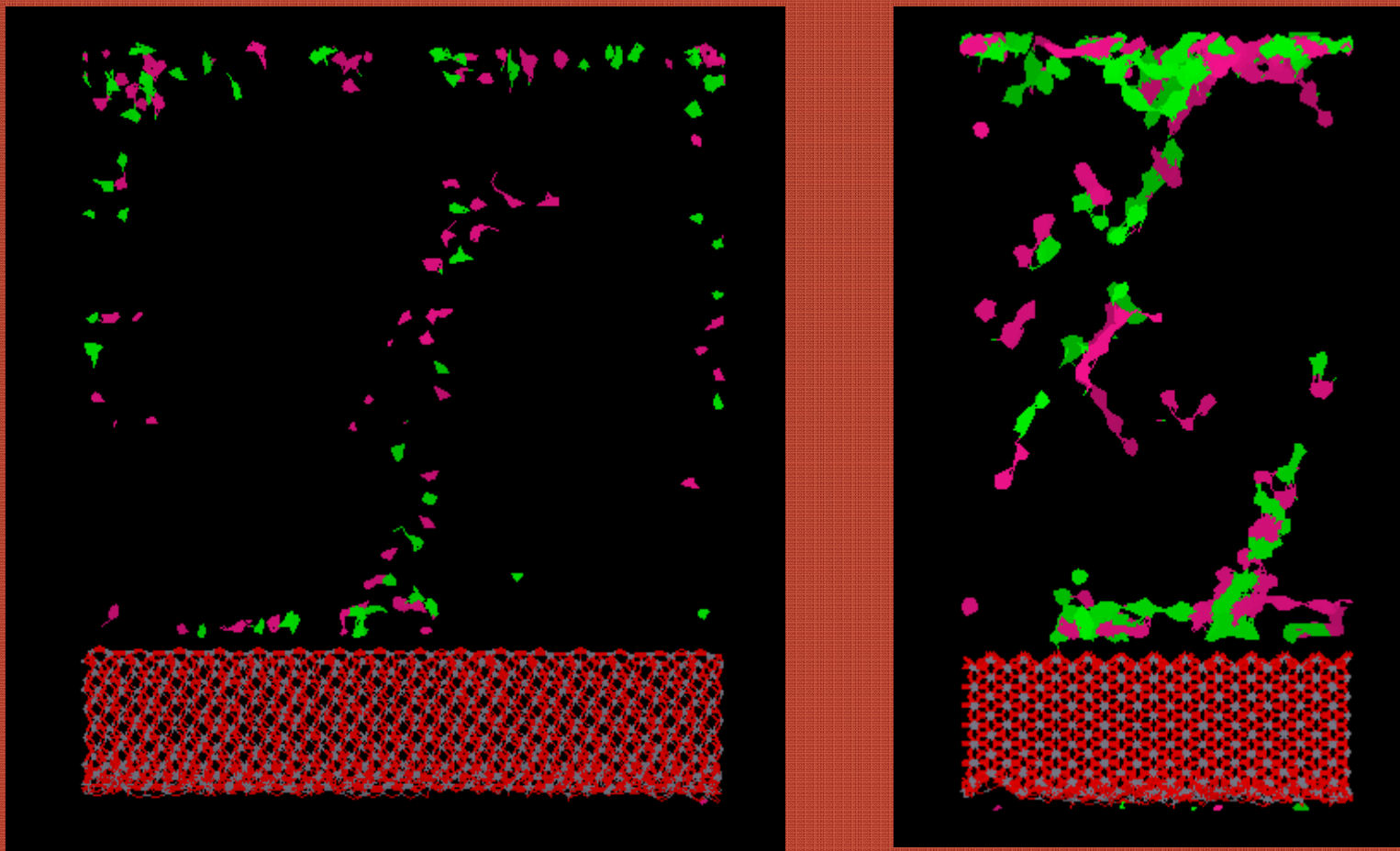
свойства не являются
суммой свойств
индивидуальных
компонентов и
определяются
межфазным
взаимодействием

Компьютерное моделирование нанокompозита CsCl-Al₂O₃ методом молекулярной динамики



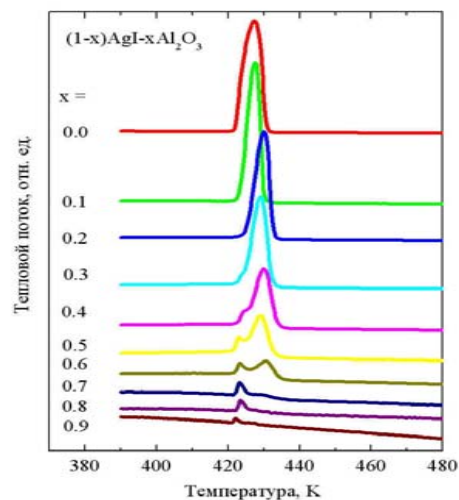
В результате образуются разориентированные домены, разделенные малоугловыми границами

Механизм диффузии ионов: вдоль интерфейса и малоугловых границ

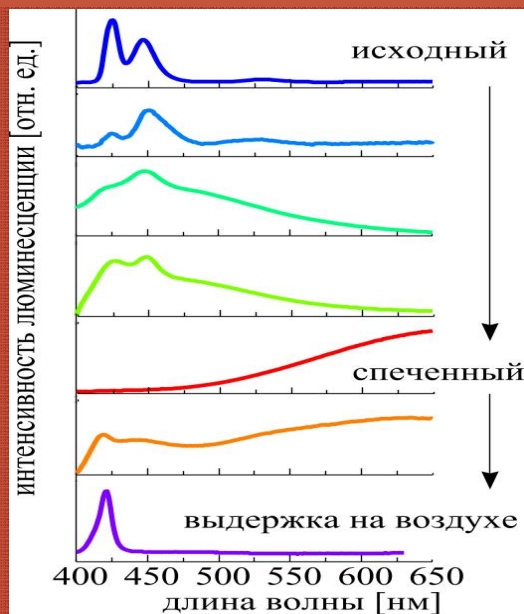


При $T = 0.7T_{пл}$ $D \sim 10^{-6}$ см²/с, что сравнимо с коэффициентом диффузии жидкостей!

AgI - Al₂O₃

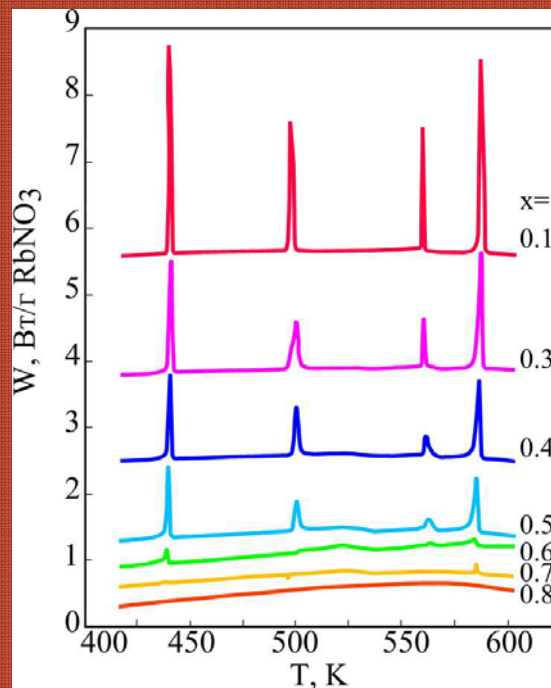


Спектры люминесценции

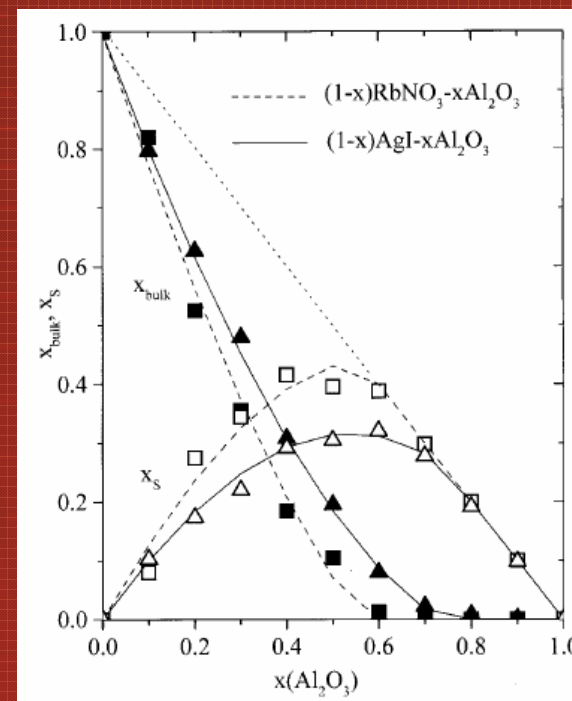


Термодинамические свойства ионных солей в нанокompозитах

RbNO₃ - Al₂O₃



В этих нанокompозитах стабилизируются аморфные фазы ионной соли



Оценка концентрации (f_s) и толщины (λ) аморфной фазы:

$$\lambda \sim 3 - 5 \text{ нм}$$

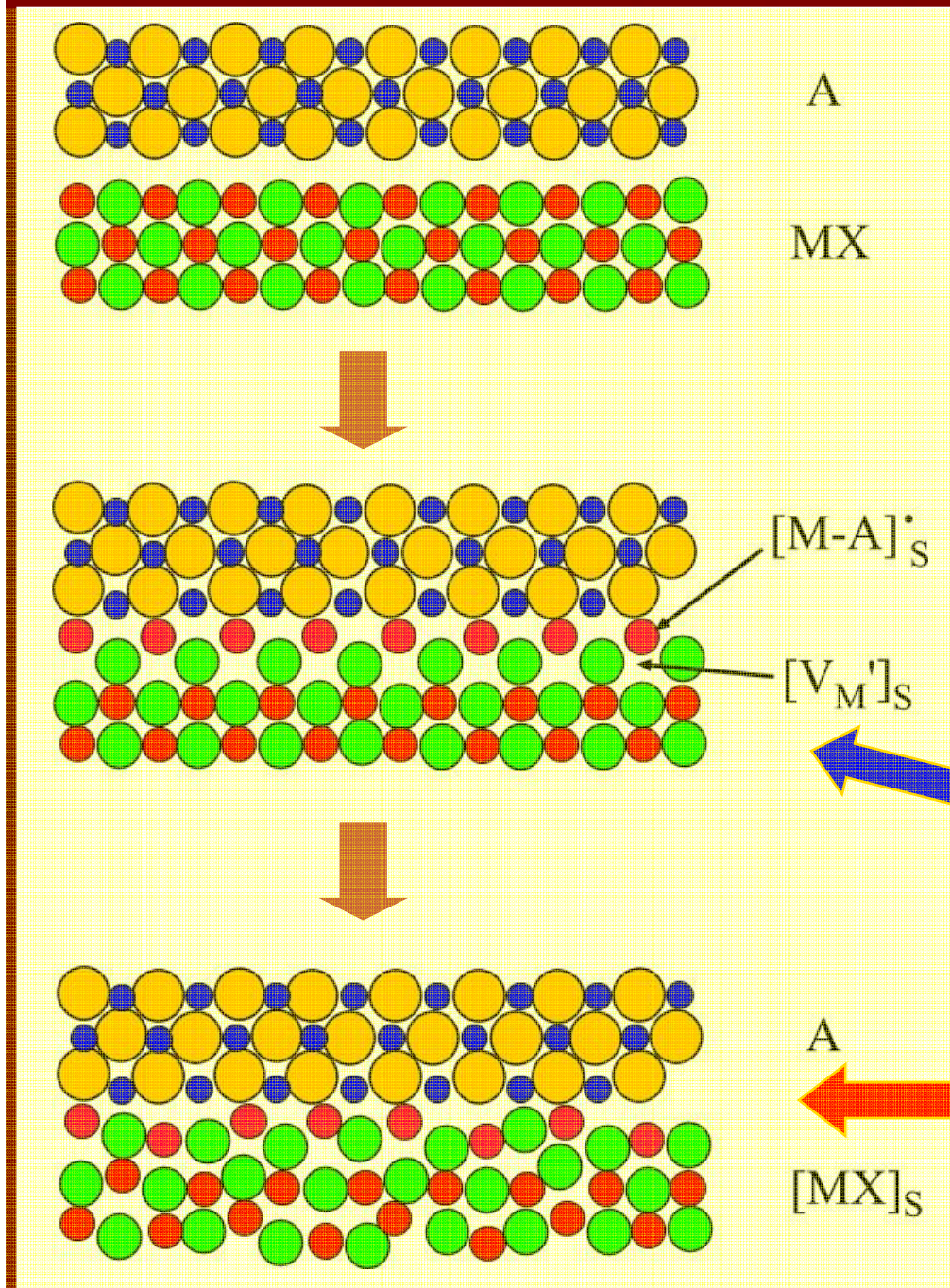
Химические причины самодиспергирования

Эффект гетерогенного допирования ионной соли MX оксидом Al_2O_3 усиливается в рядах :

CsX, RbX, KX, NaX, LiX
(X = NO_3^- , ClO_4^- , I $^-$)
LiF, LiCl, LiBr, LiI

«слабое» взаимодействие,
размерные эффекты I рода

«сильное» взаимодействие,
фазовый размерный эффект,
размерные эффекты II рода,
образование «неавтономных»
фаз



Выводы

Все размерные эффекты можно качественно разделить на два типа:

- **«слабые» размерные эффекты (I рода)**, обусловленные вкладом поверхности без существенного изменения свойств вещества;
- **«сильные» эффекты (размерные эффекты II рода)**, в результате которых изменяются все фундаментальные характеристики вещества. Эти эффекты наблюдаются исключительно в **наносистемах**;

Размерные эффекты в **гетерогенных системах** представляют особый интерес, т.к.

- эти системы при определенных условиях **термодинамически стабильны**
- они обладают **уникальными** свойствами
- эти свойства можно контролировать **изменением состояния поверхности** гетерогенного допанта