

# НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

## ЛЕКЦИЯ 2

Размерные эффекты. Причины и различные проявления размерных эффектов.

- Определение размерных эффектов*
- Поверхностные свойства малых частиц*
- Повышенная летучесть и растворимость наноразмерных кристаллов.*
- Зависимости температур плавления и фазовых переходов от размера частиц.*
- Изменение физико-химических свойств при уменьшенее размера частиц.*
- Слабые и сильные размерные эффекты.*

# 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! В результате размерных эффектов у веществ появляются новые ценные качества.

# Поверхностные свойства и термодинамика малых частиц

Изменение энергии Гиббса при образовании  $N$  частиц радиуса  $r$  равно:

$$\Delta G = N \cdot \left[ \frac{4\pi}{3V_m} r^3 (\mu_2 - \mu_1) + 4\pi r^2 \sigma - \beta kT \right]$$

Изменение объемной энергии,  
 $\Delta G \sim V$ , движущая сила процесса  
 $\Delta\mu < 0$

Дополнительное слагаемое,  
 выражающее вклад избыточной  
 энтропии частиц  $\Delta G_2 = T\Delta S$

Избыточная поверхностная  
 энергия  $\Delta G = \sigma S$

Лиофильные системы:  $4\pi r^2 \sigma \leq \beta kT$  Для образования частицы достаточно энергии теплового движения

Лиофобные системы:  $4\pi r^2 \sigma > \beta kT$

$r_c = \frac{2V_m}{\Delta\mu}$  Существует энергетический барьер и критический размер

$$\Delta G \approx N \cdot \left[ \frac{4\pi}{3V_m} r^3 (\mu_2 - \mu_1) + 4\pi r^2 \sigma \right]$$

## Закон Томсона (Кельвина). Повышенное равновесное давление над каплей жидкости.

- Химический потенциал вещества в газе

$$\mu(gas) = \mu(gas)^0 + RT \ln \frac{p(r)}{p_0}$$

- Химический потенциал вещества в жидкой фазе

$$\mu(liquid) = \mu(liquid)^0 + \frac{2\sigma}{r} V_m$$

- Из условия равновесия между каплей и паром следует

$$p(r) = p_0 \exp \left[ \frac{2\sigma V_m}{rRT} \right]$$

# Уравнение Гиббса-Фрейндлиха-Оствальда. Повышенная растворимость веществ.

- Химический потенциал вещества в растворе

$$\begin{aligned}\mu(sol) &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln a_- \approx \\ &\approx \mu(sol)^0 + RT \ln(c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})\end{aligned}$$

- Химический потенциал вещества в кристаллической фазе

$$\mu(cryst) = \mu(cryst)^0 + \sigma A$$

- Выражение для повышенной растворимости

$$c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} = \exp\left[\frac{\mu(cryst)^0 - \mu(sol)^0}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\sigma A}{RT}\right] = \text{ПП} \cdot \exp\left[\frac{4\sigma V_m}{LRT}\right]$$

# Термодинамический подход к описанию размерных эффектов.

## 1. Однокомпонентные 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  $\sigma$  – 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

# Что такое размер частицы?

Определение характерного размера частицы произвольной формы предложено А.И.Русановым для трехмерных систем:

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

где  $V$  – объем частицы;  $S$  – ее поверхность.

Для кубика – это размер ребра ( $a$ ); для сферы – ее диаметр ( $D$ );

Для двумерных систем (тонкой пластины)

$$L \approx 2V/S,$$

$L$  – толщина пластины ( $D$ )

Для одномерных систем (бесконечной нити/тонкого цилиндра)

$$L \approx 4V/S$$

$L$  – диаметр нити ( $D$ )

В общем случае  $L \approx \alpha V/S$  ( $2 < \alpha < 6$ ) – зависит от формы частиц

Величина удельной мольной поверхности ( $S$ ) связана обратно-пропорциональной зависимостью с размером частиц (3D-частицы)

$$S = 4V_m/L,$$

где  $V_m$  – мольный объем.

# Зависимость температуры плавления $T_m$ от размера частиц $L$

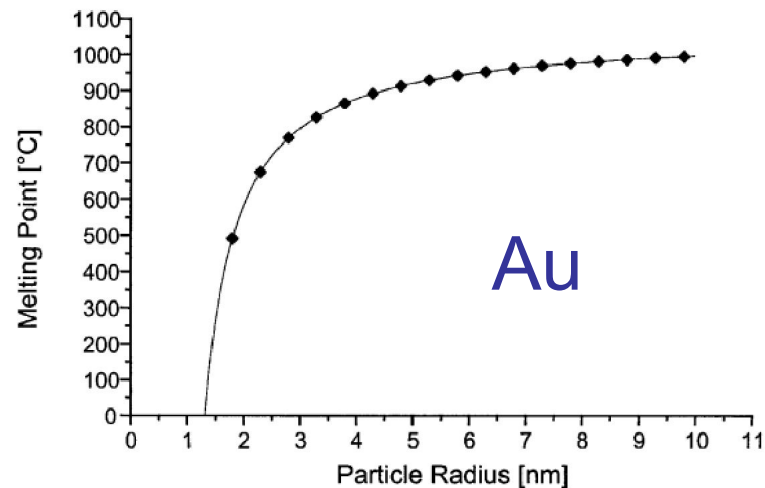
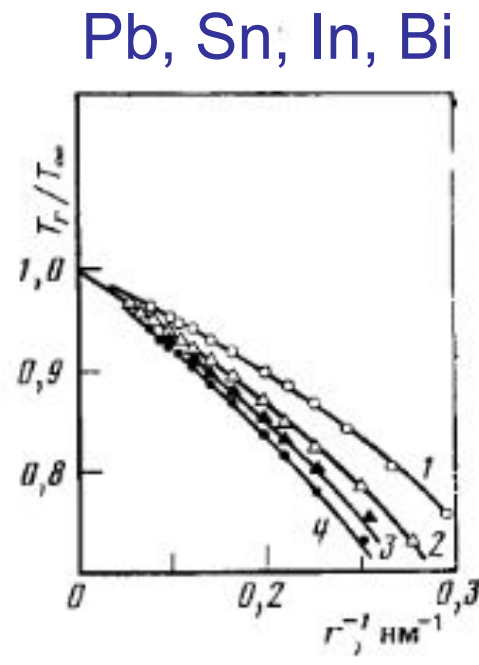
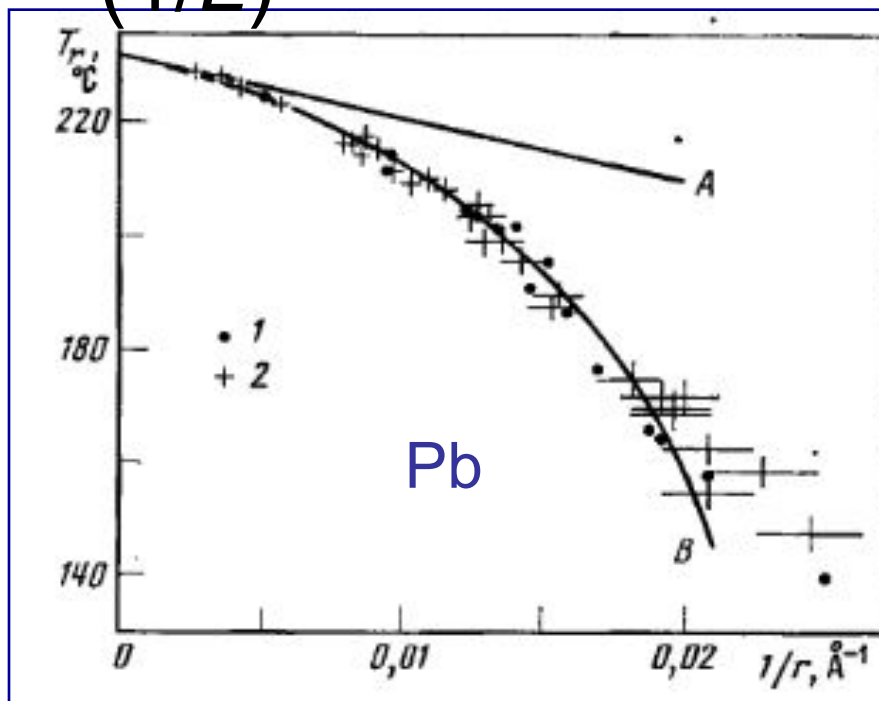


FIGURE 2.6 Relation between the size of gold particles and their melting point.

$$\frac{T_t}{T_t^0} = 1 - 4 \cdot (\gamma_\alpha V_\alpha - \gamma_\beta V_\beta) / H_t \cdot (1/L)$$





# Экспериментальные фазовые диаграммы,

представленные для различных систем в координатах

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

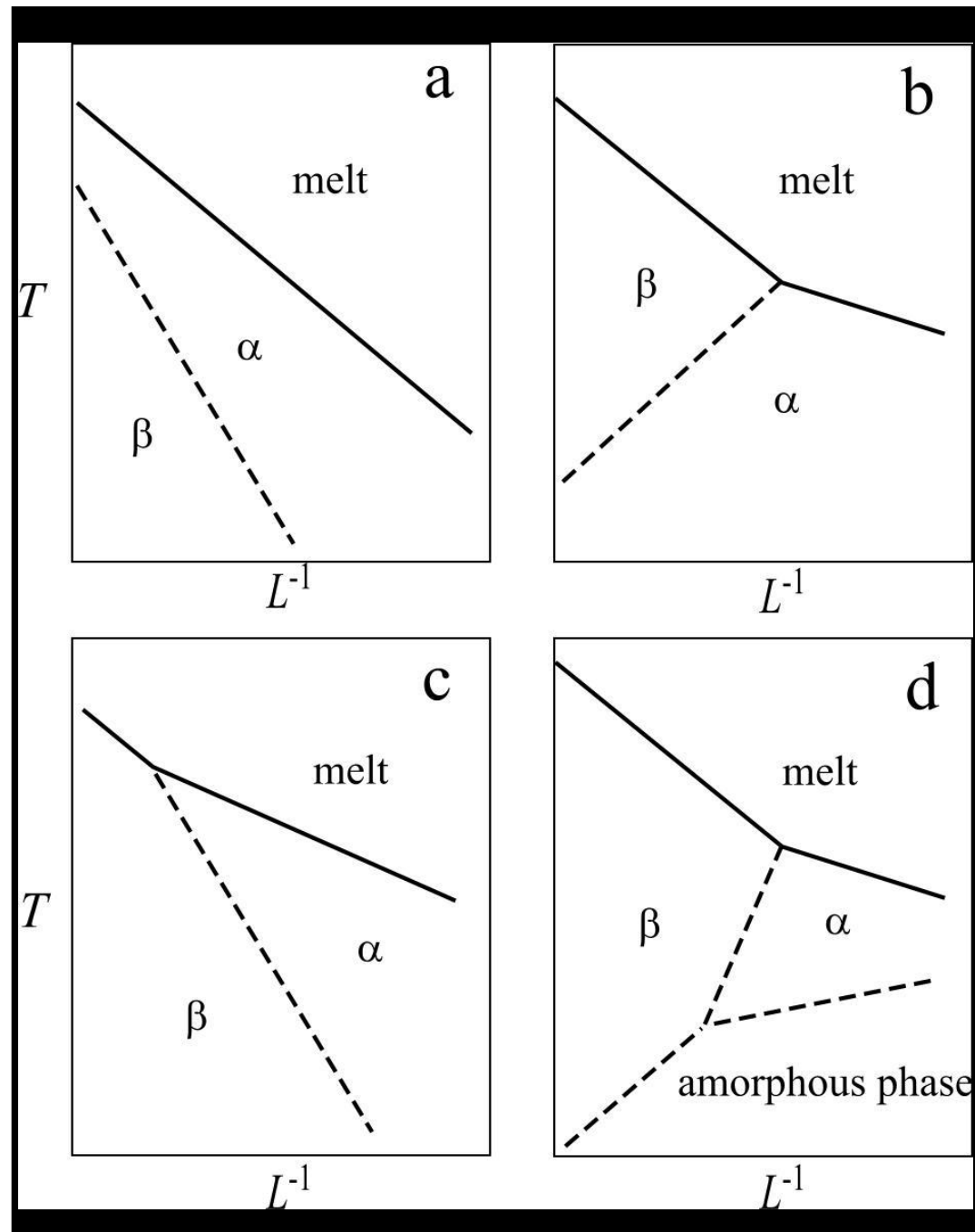
Б.Я.Пинес (1950-60 гг.)

Ю.Ф.Комник (1970-е)

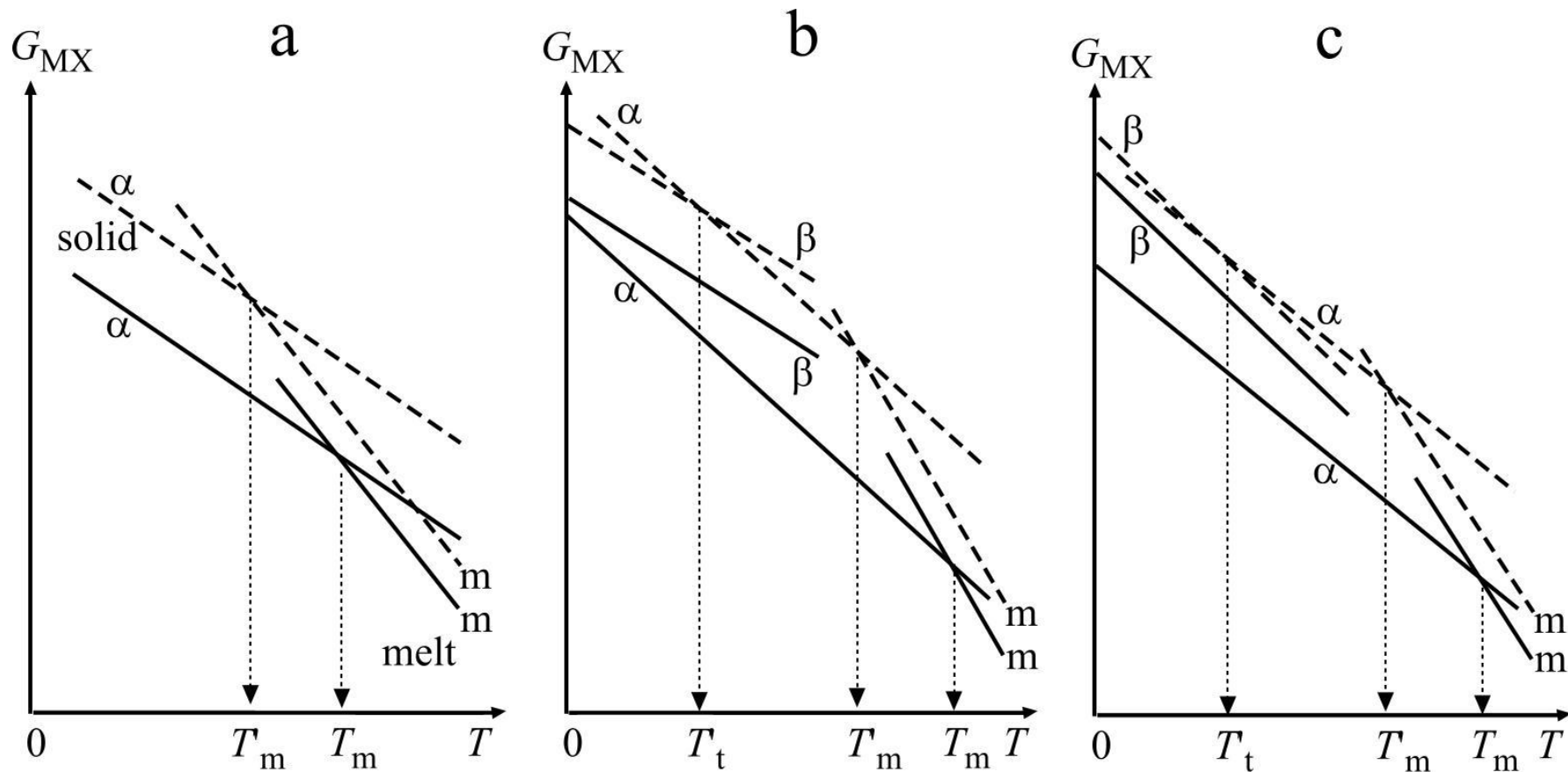
- температура плавления уменьшается

- температуры фазовых переходов могут  $\downarrow$  и  $\uparrow$

- 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

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

$$N_{\text{поверхность}} \sim N_{\text{объем}}^{2/3} \quad S_{\text{уд}} \sim 6/(\rho L)$$

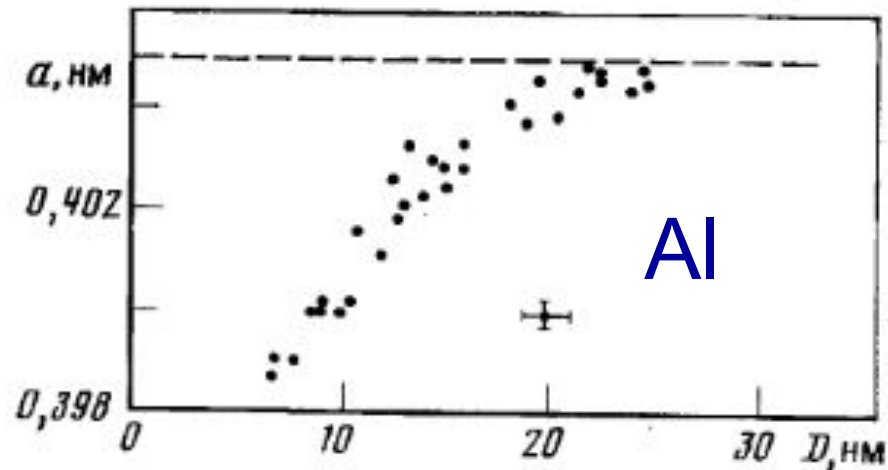
L (a=0.3 нм)	$N_0$ [см <sup>-3</sup> ]	$N_S$ [см <sup>-3</sup> ]	$N_S/N_0$	$S_{\text{уд}}$ [м <sup>2</sup> /г]
1 см	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{15}$	$2.9 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$
1 мкм	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{19}$	0.0003	$\sim 1$
100 нм	$3.7 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{20}$	0.003	$\sim 10$
10 нм	$3.6 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{21}$	0.031	$\sim 100$
1 нм	$2.6 \cdot 10^{22}$	$1.1 \cdot 10^{22}$	0.42	$\sim 1000$

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

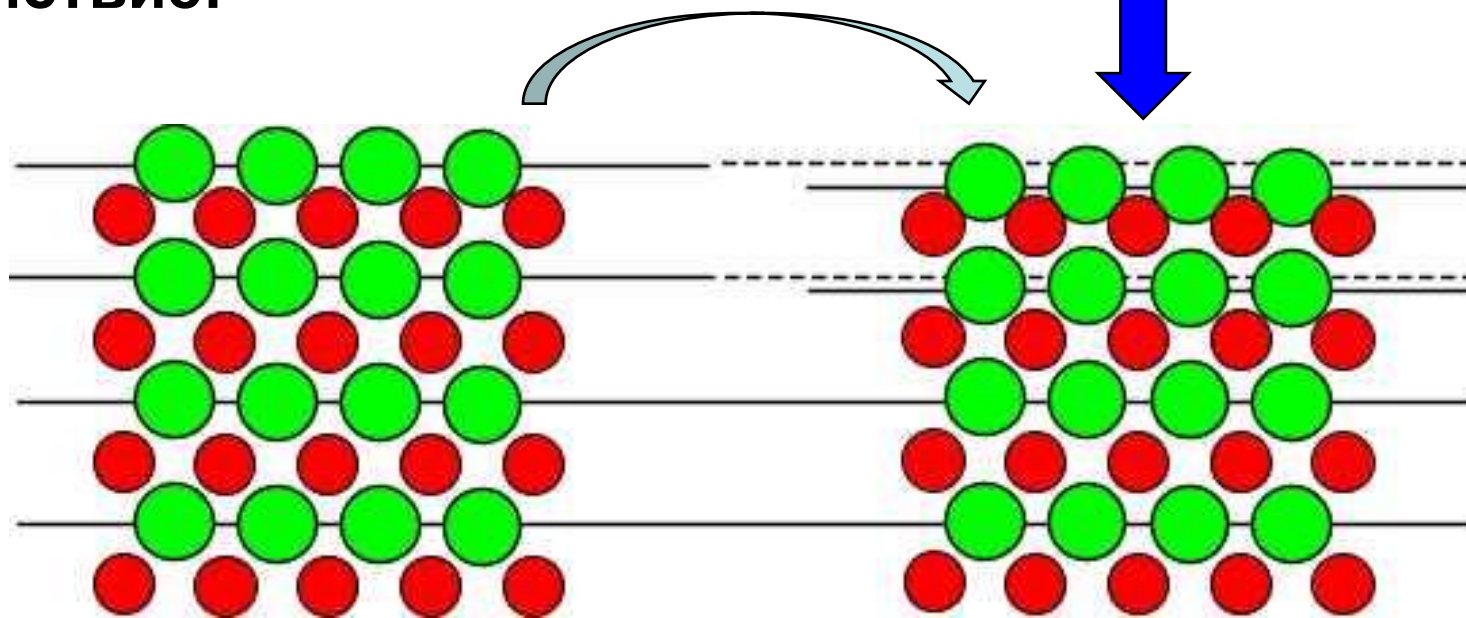
$$n_{\text{атомов}} = N \cdot V$$

R (a = 0.3 нм)	$N_0$ [см <sup>-3</sup> ]	$n_{\text{атомов}}$ [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

Зависимость  
параметра  
кристаллической  
решетки от размера  
частиц



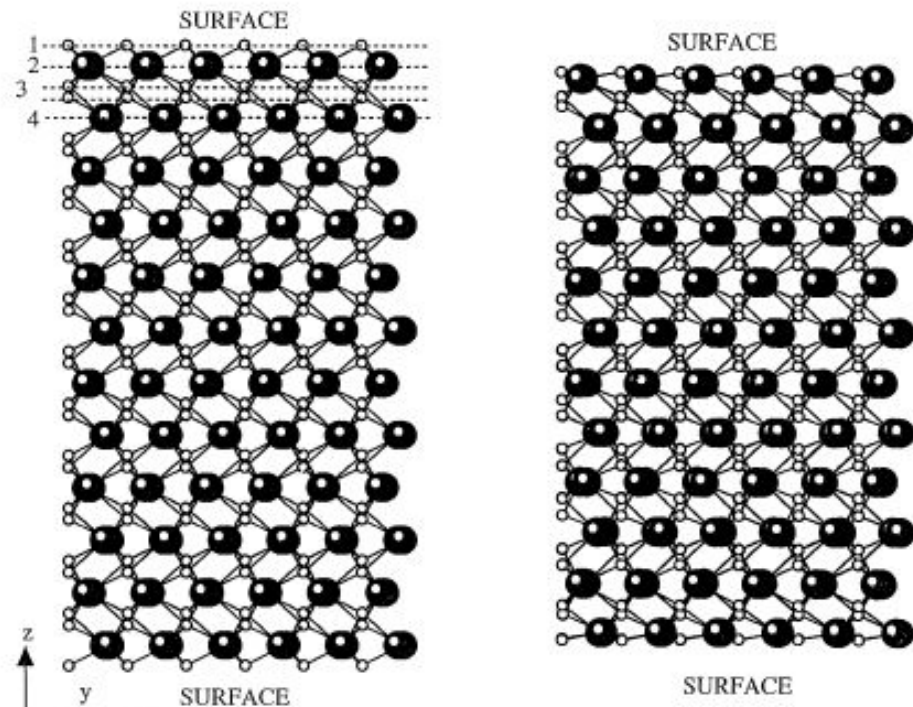
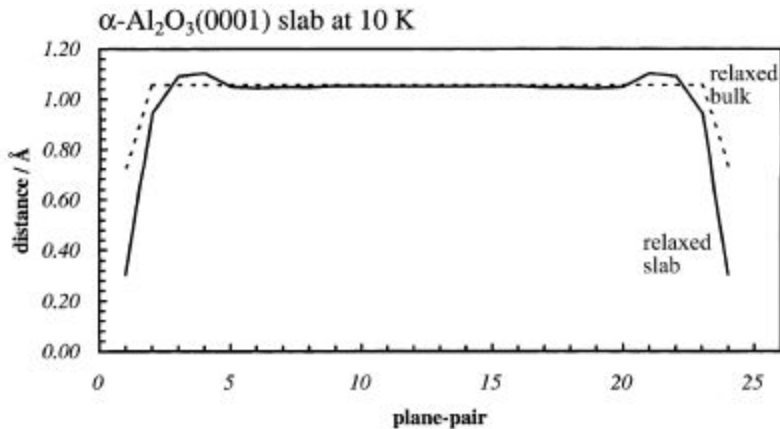
Поверхность оказывает на кристалл сжимающее действие!



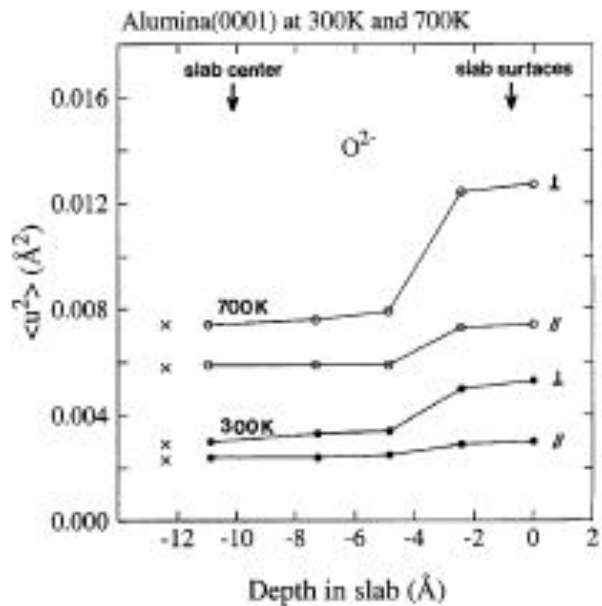
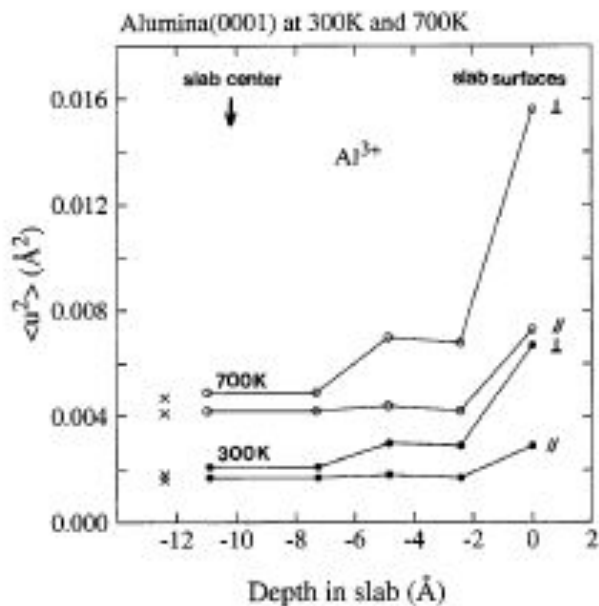
Идеальные положения атомов

Реальная поверхность

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



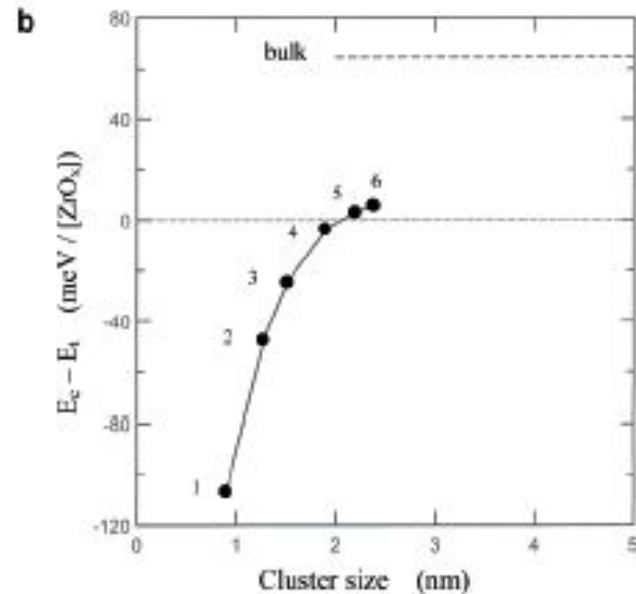
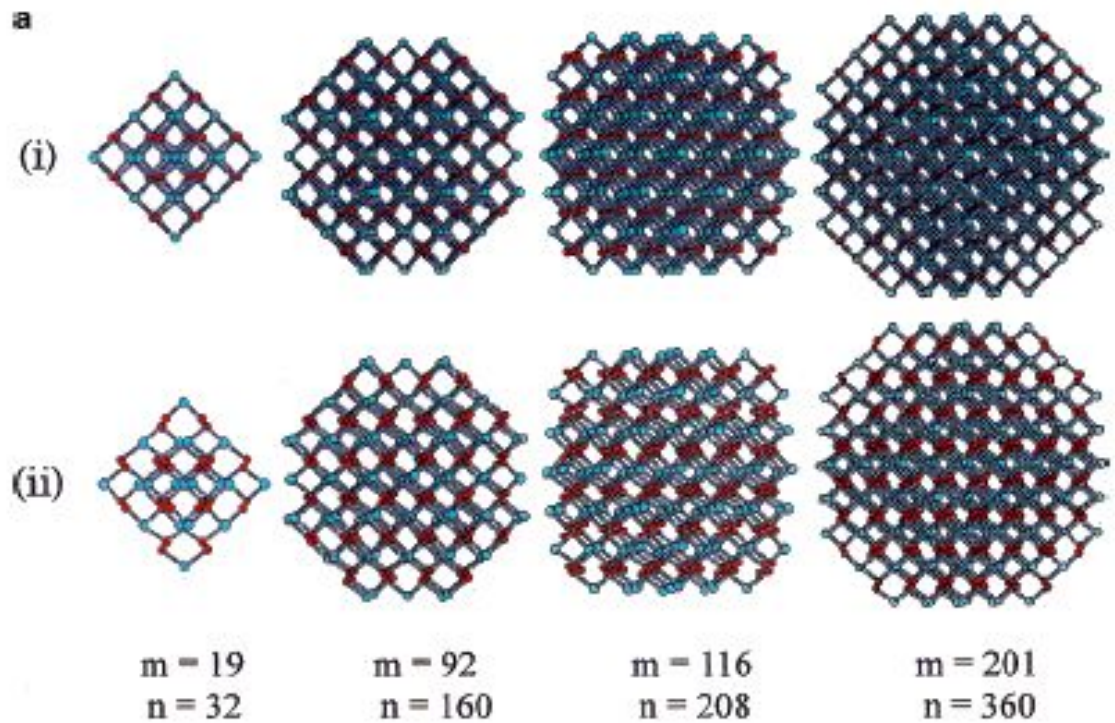
Заметное изменение  
структуры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  
~ 5 атомных слоев



(b)  
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  slab structure.

# 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!

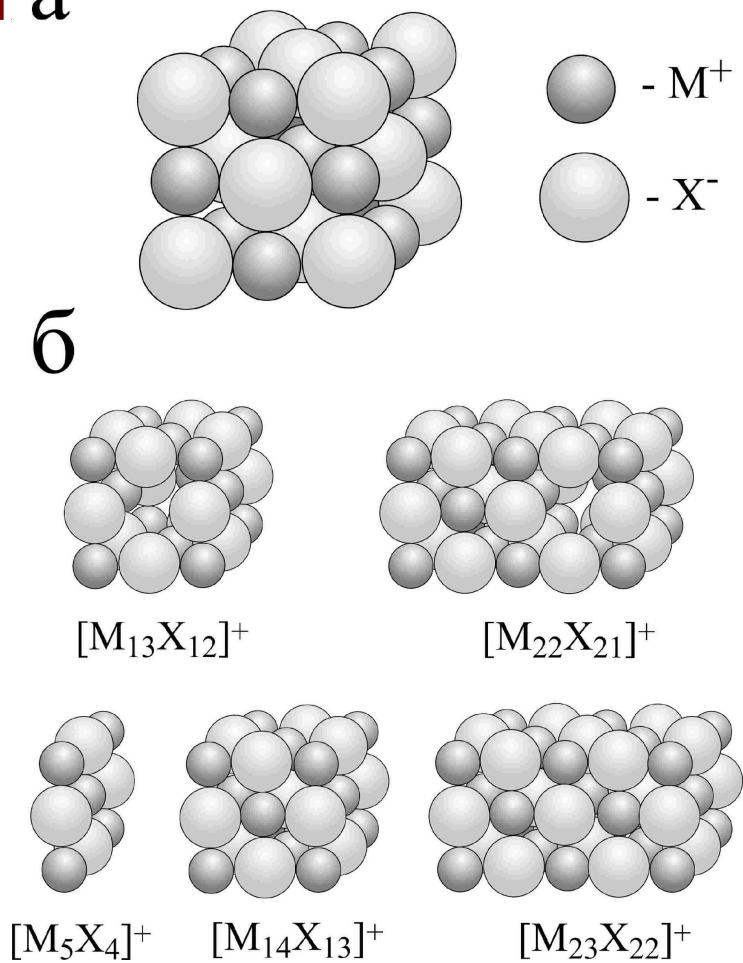
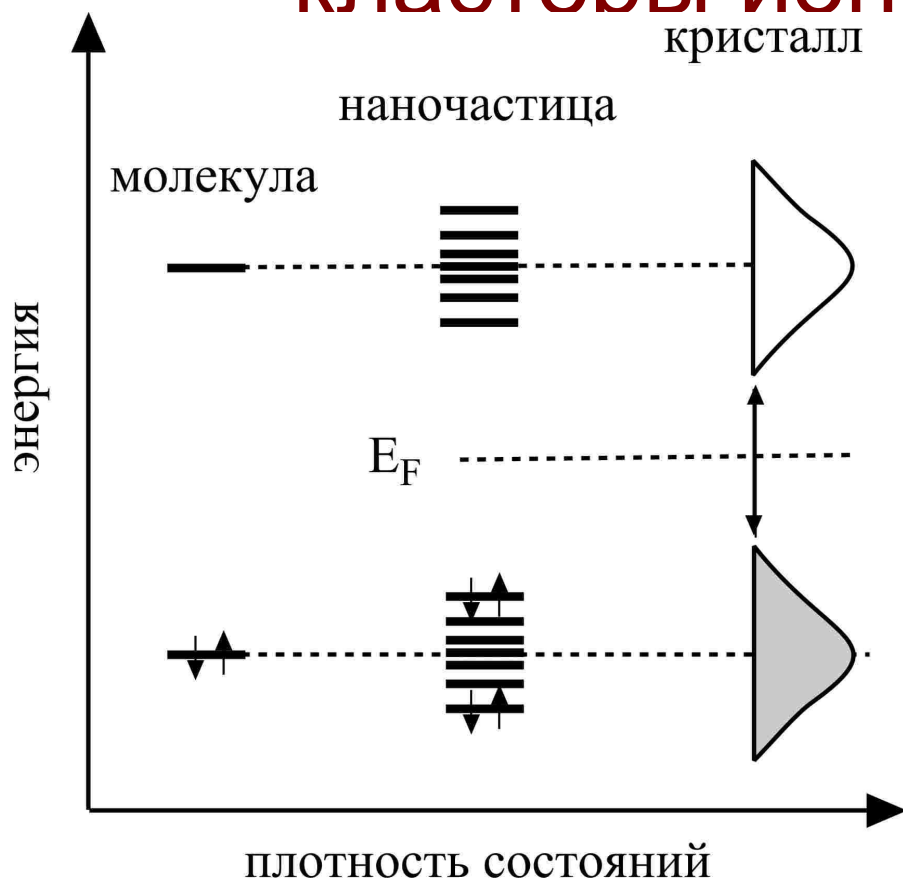
Наблюдаются только в наночастицах и наносистемах

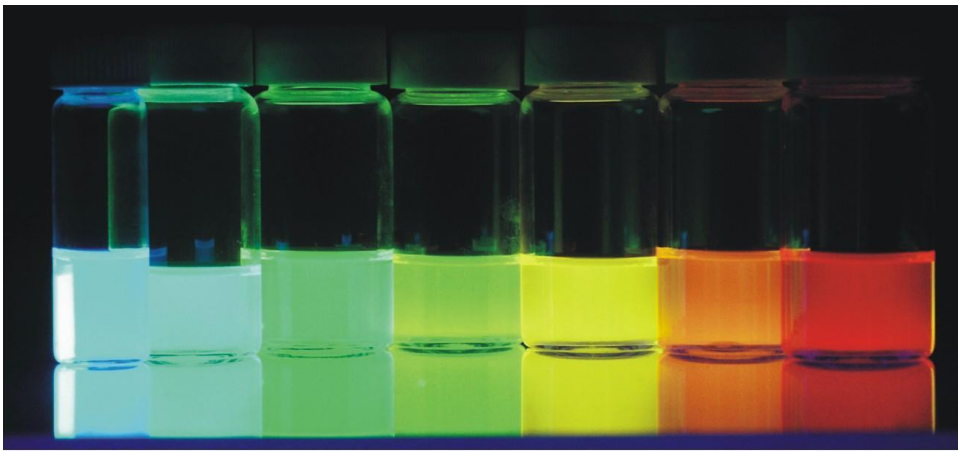


# Нанокластеры (размер - менее 1-3 нм)

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

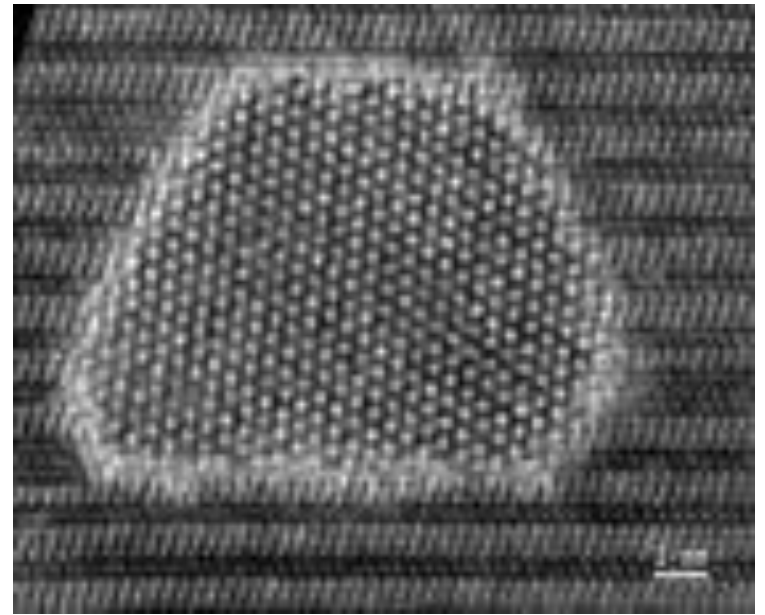
# Нанокластеры: квантовые точки и заряженные кластеры ионного кристалла



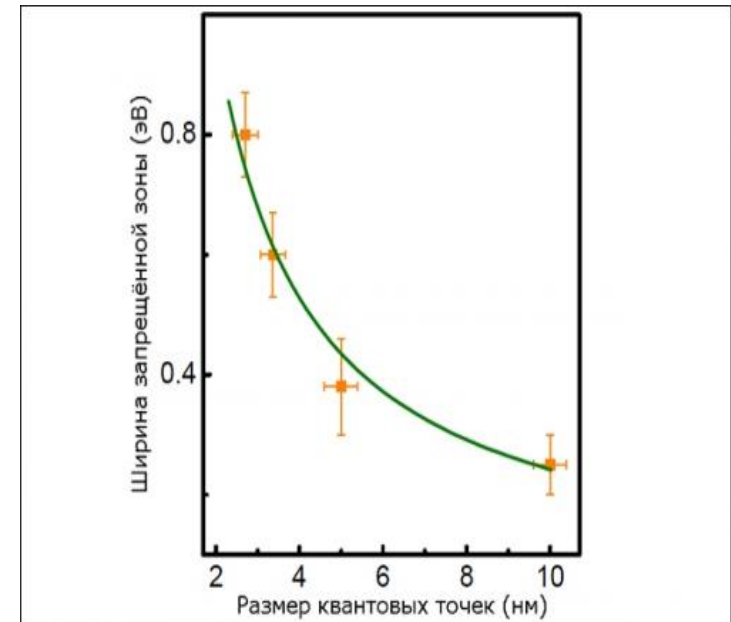
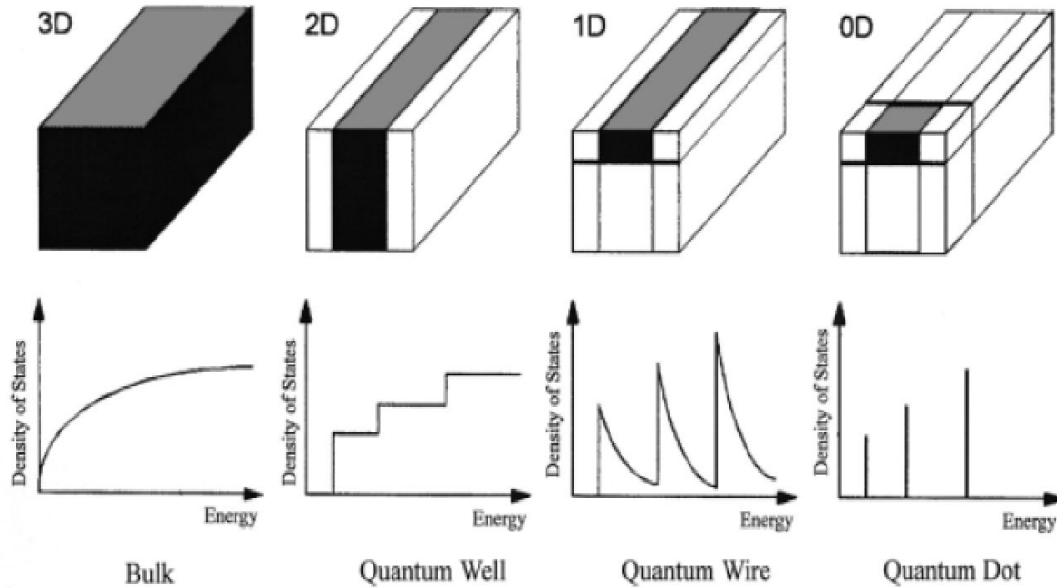


2.3  $\longrightarrow$  5.5  
Size (nanometers)

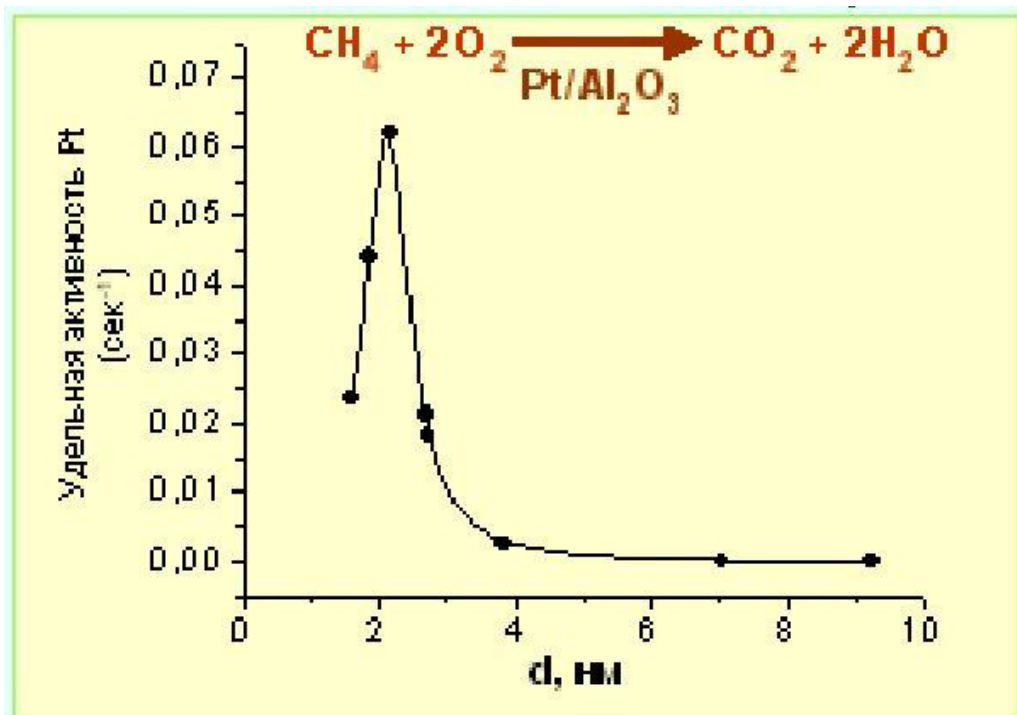
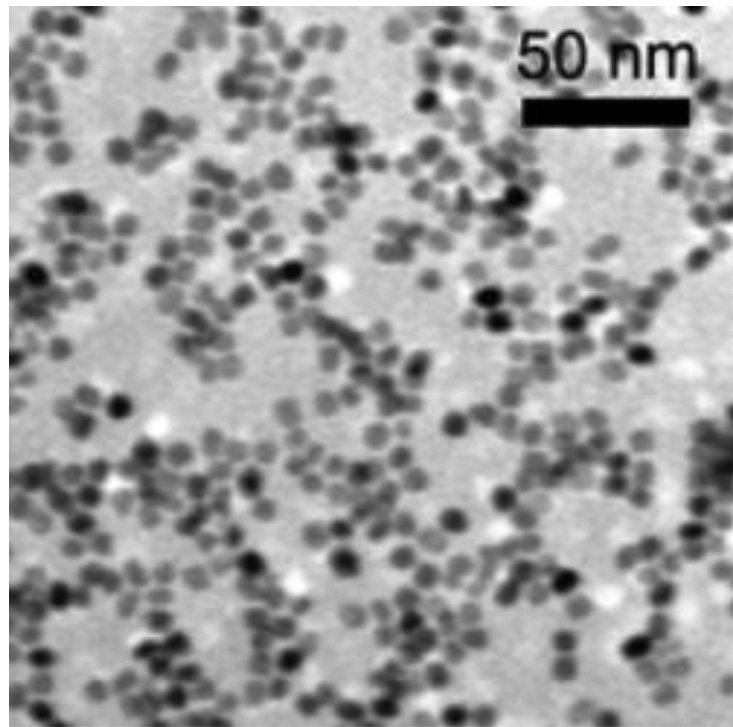
© Copyright 2004, Benoit Dubertret



# Нанокластеры: квантовые точки

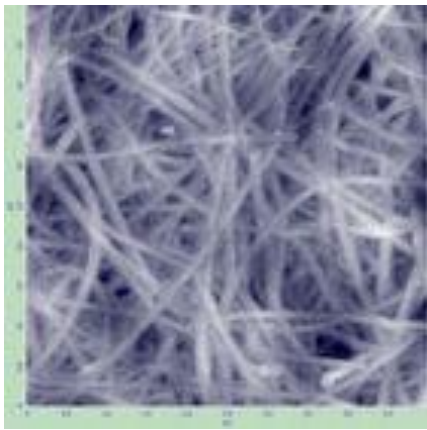


# Нанокластеры: высокая каталитическая активность

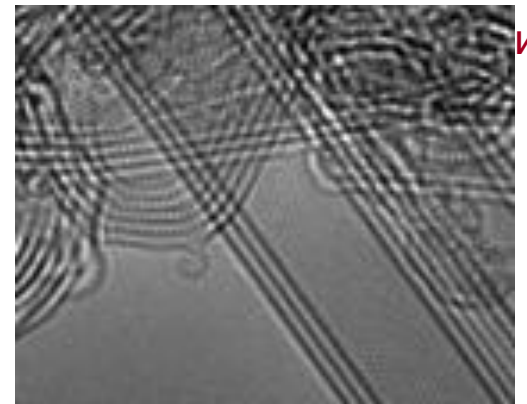


*В.И. Бухтияров, ИК СО РАН*

Наночастицы металлов обладают повышенной каталитической активностью, что объясняется повышенной концентрацией дефектных мест в нанокристаллах. При уменьшении размера каталитическая активность падает вследствие квантового размерного эффекта.



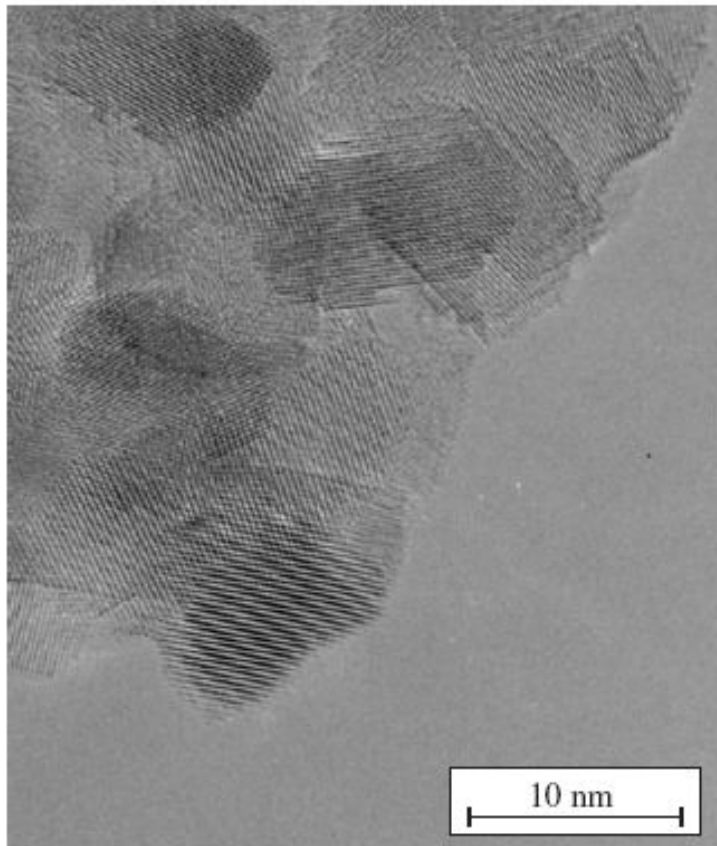
# Нанотрубки



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  $\text{CaF}_2$

Размерные эффекты:

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

# Получение наночастиц методом механической активации

Эффекты:

- измельчение до размеров  $\sim 20$  нм;
- рост удельной поверхности
- при длительной активации обратный эффект - уменьшение удельной поверхности, рост кристаллитов
- не удается получить наночастицы веществ с  $T_{пл} < 100$  °С

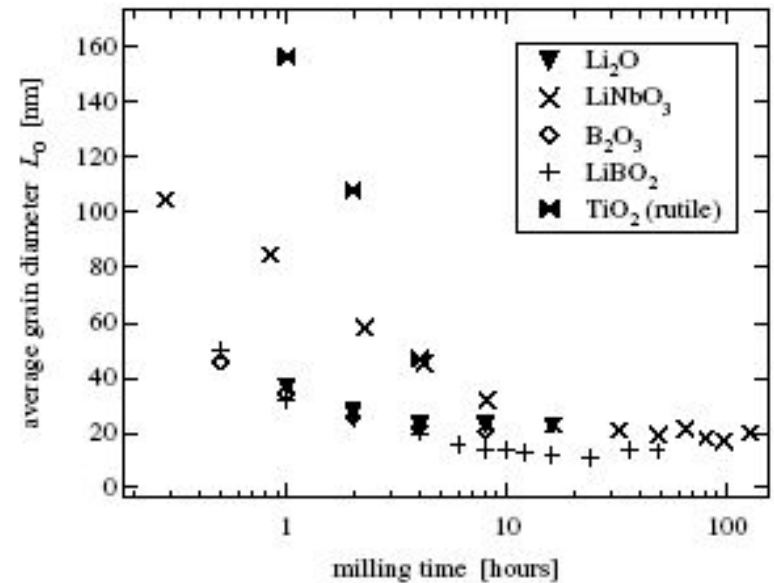
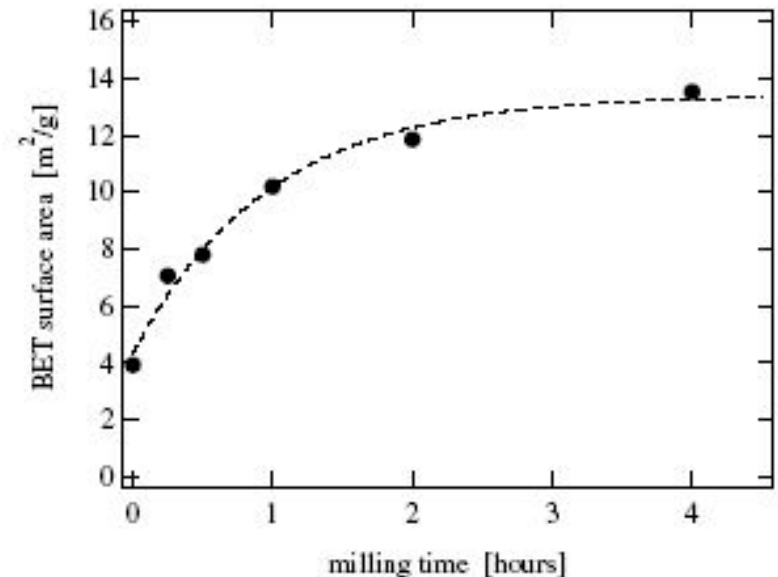
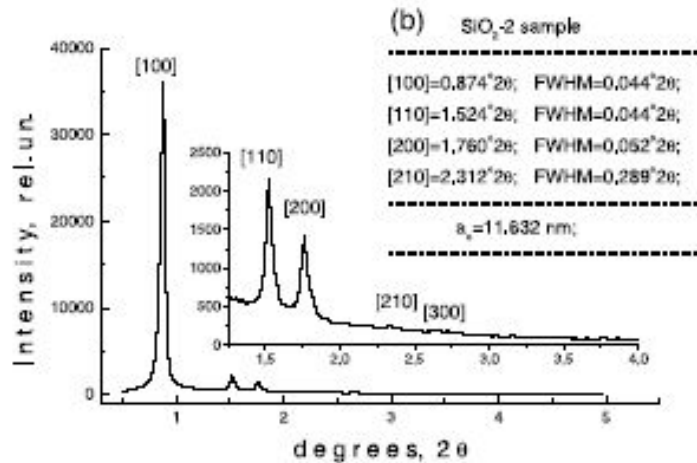


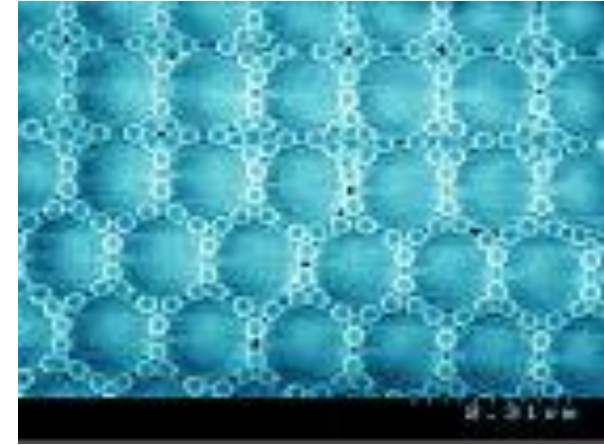
Figure 5. Average grain size versus milling time for some oxide ceramic ball milling, after [73, 87, 88].



# Мезопористые материалы (MMM: MCM-41, SBA-16)

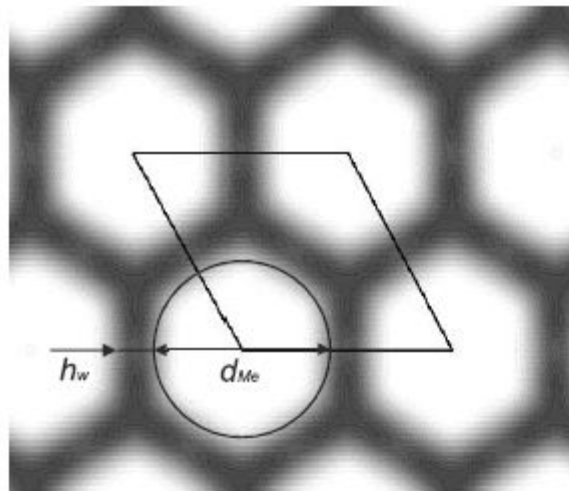


Синтез:  
осаждение из  
раствора с  
поверхностно-  
активной  
добавкой

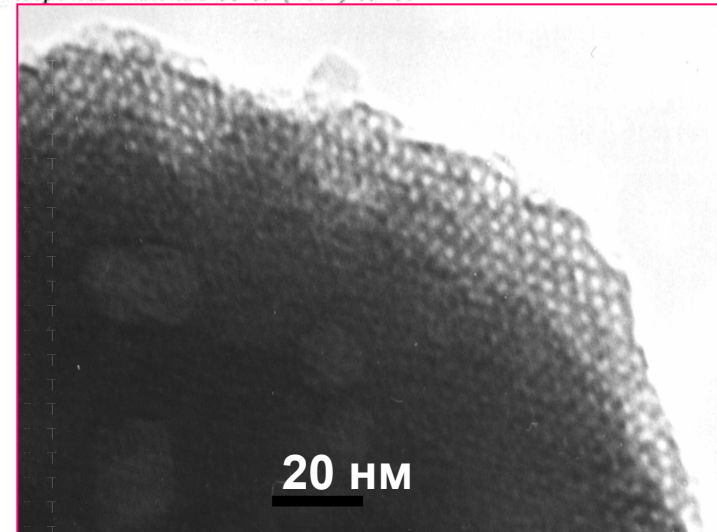


*V.B. Fenelonov et al. / Microporous and Mesoporous Materials 44-45 (2001) 33-40*

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



(a)



(b)



# Время жизни наночастиц

Осаждение из газовой фазы (охлаждение струй, CVD)

Синтез из жидкой фазы (золь-гель, закалка)

$L \sim 10 \text{ нм}$

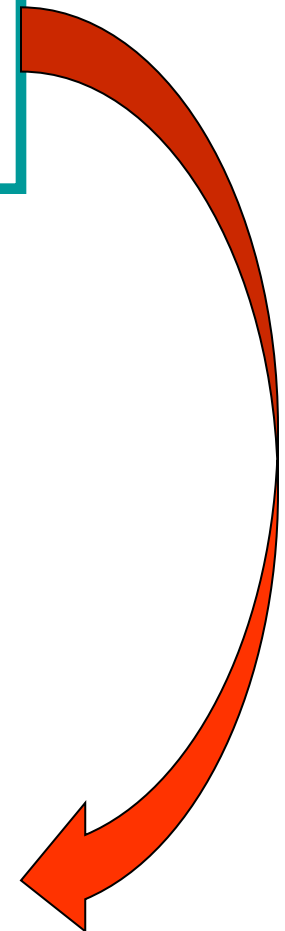
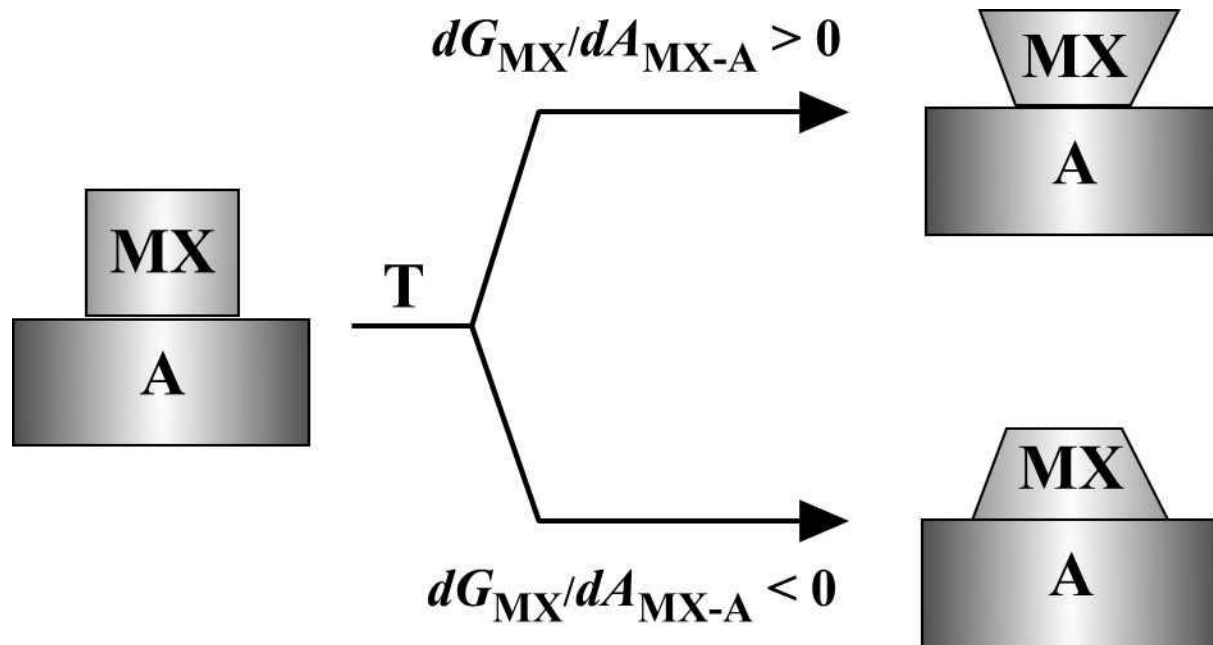
Твердофазный синтез (разложение прекурсоров, механическая активация)

$D \text{ [cm}^2/\text{c]}$	$t \text{ [c]}$
$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-13}-10^{-12}$
$10^{-4}-10^{-6}$	$10^{-10}-10^{-8}$
$10^{-10}-10^{-20}$	$10^{-4}-10^4$

Нужно решать проблему стабильности наноматериалов!  
Наиболее надежное решение – переход к  
**нанокомпозитам**

# Термодинамические условия стабильности композита.

- - При  $dG/dA_{MX-A} < 0$  процесс образования межфазного контакта является термодинамически выгодным. Этот случай представляется наиболее интересным для химии твердого тела, так как спекание сопровождается увеличением площади межфазного контакта  $A_{MX-A}$ .



# Термодинамические условия стабильности композита.

- Выражая величину  $\gamma_{MX-A}$  через свободную энергию адгезии,  $\gamma_a$ :

$$\gamma_a = \gamma_{MX} + \gamma_A - \gamma_{MX-A},$$

можно найти изменение энергии Гиббса композита при увеличении площади межфазного контакта на величину  $dA_{MX-A}$ :

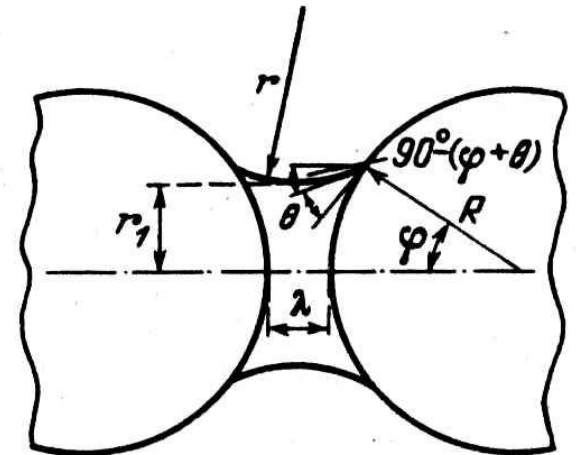
$$dG/dA_{MX-A} = \gamma_{MX} \cdot (dA_{MX}/dA_{MX-A}) + \gamma_A \cdot (dA_A/dA_{MX-A}) + \gamma_{MX} + \gamma_A - \gamma_a$$

- Механизм припекания, – образования и роста поверхности раздела фаз, подробно рассмотрен в работах Пинеса и Гегузина, из которых следует, что механизм и кинетика припекания будут различны, в двух случаях, которые определяются условиями

$$\gamma_a < 2 \cdot \gamma_{MX}$$

$$\gamma_a > 2 \cdot \gamma_{MX}$$

- В первом случае между двумя крупинками устанавливается перешеек, форма и размер которого определяются начальной морфологией частиц и абсолютными величинами  $\gamma_{MX}$ ,  $\gamma_A$  и  $\gamma_a$  (см. рисунок)



- Второй случай – условие полного растекания Гиббса-Смита (образование стабильных пленок)

# Термодинамические условия стабильности нанокompозита.

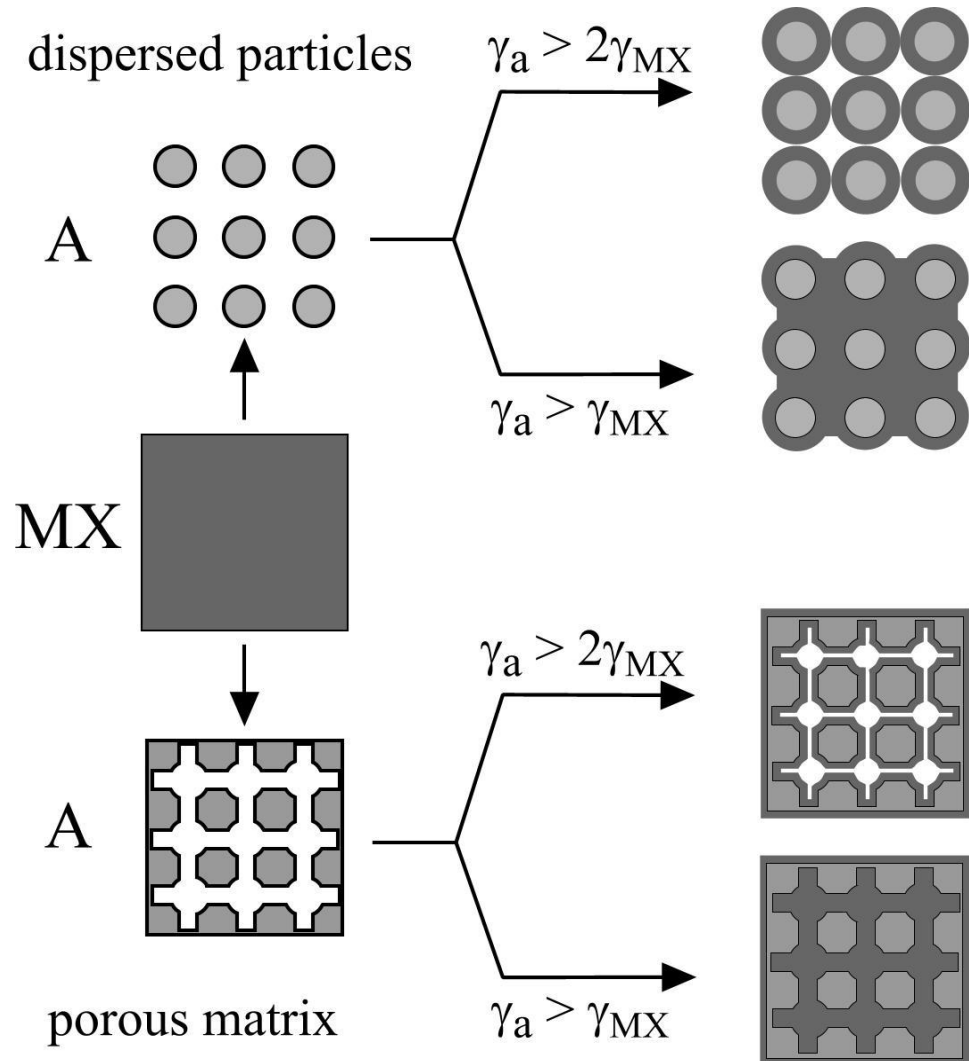
Условие полного растекания получается при

$$dG/dA_{MX-A} < 0; dA_A/dA_{MX-A} = -1; \\ dA_{MX}/dA_{MX-A} \approx 1,$$

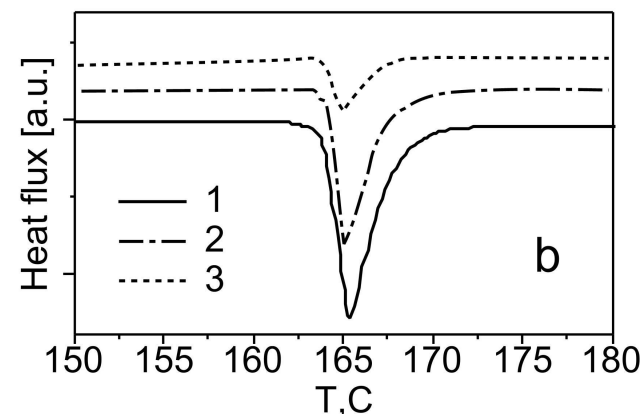
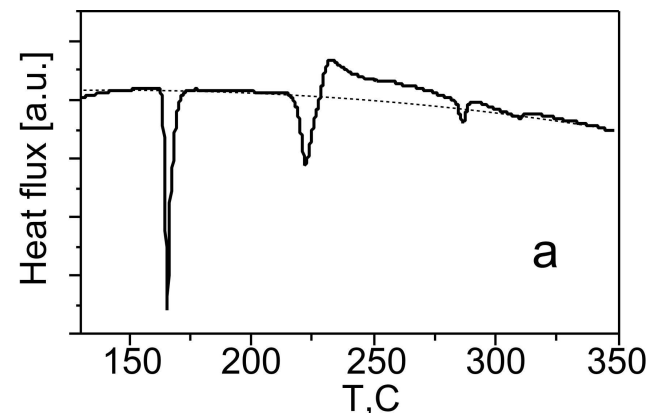
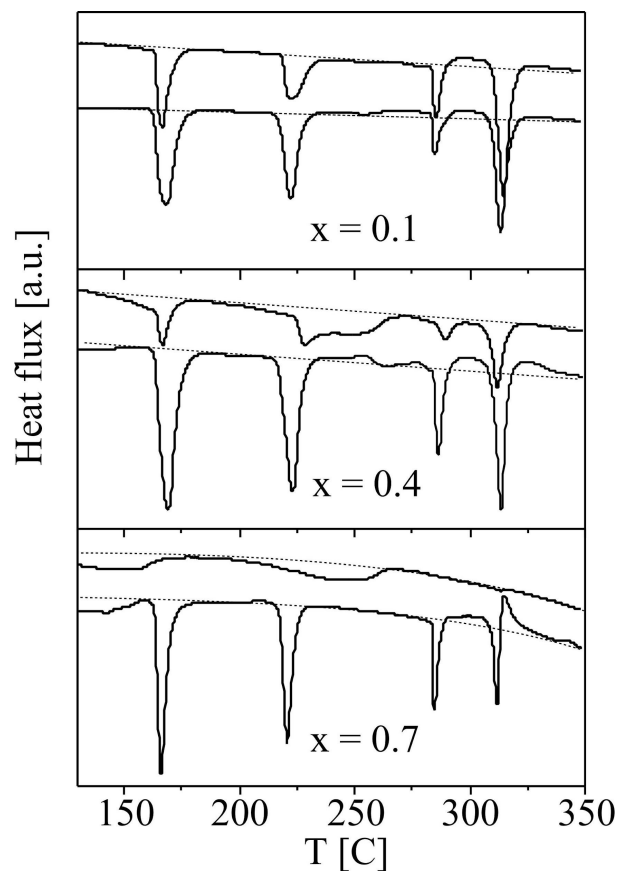
т.е. когда в процессе уменьшения свободной поверхности компонента А (подложки) образуется эквивалентное количество свободной поверхности компонента МХ (пленки);  
Однако, в общем случае вновь образованные свободные поверхности компонента МХ могут перекрываться. При этом условие растекания сводится к

$$\gamma_a > \gamma_{MX}$$

Это выражение будет справедливо и для случая растекания соли по порам. В этом случае роль размера частицы будет играть средний диаметр пор.



# Исследование эффекта самодиспергирования in situ



Исследование процесса образования нанокompозитов методом ДСК.

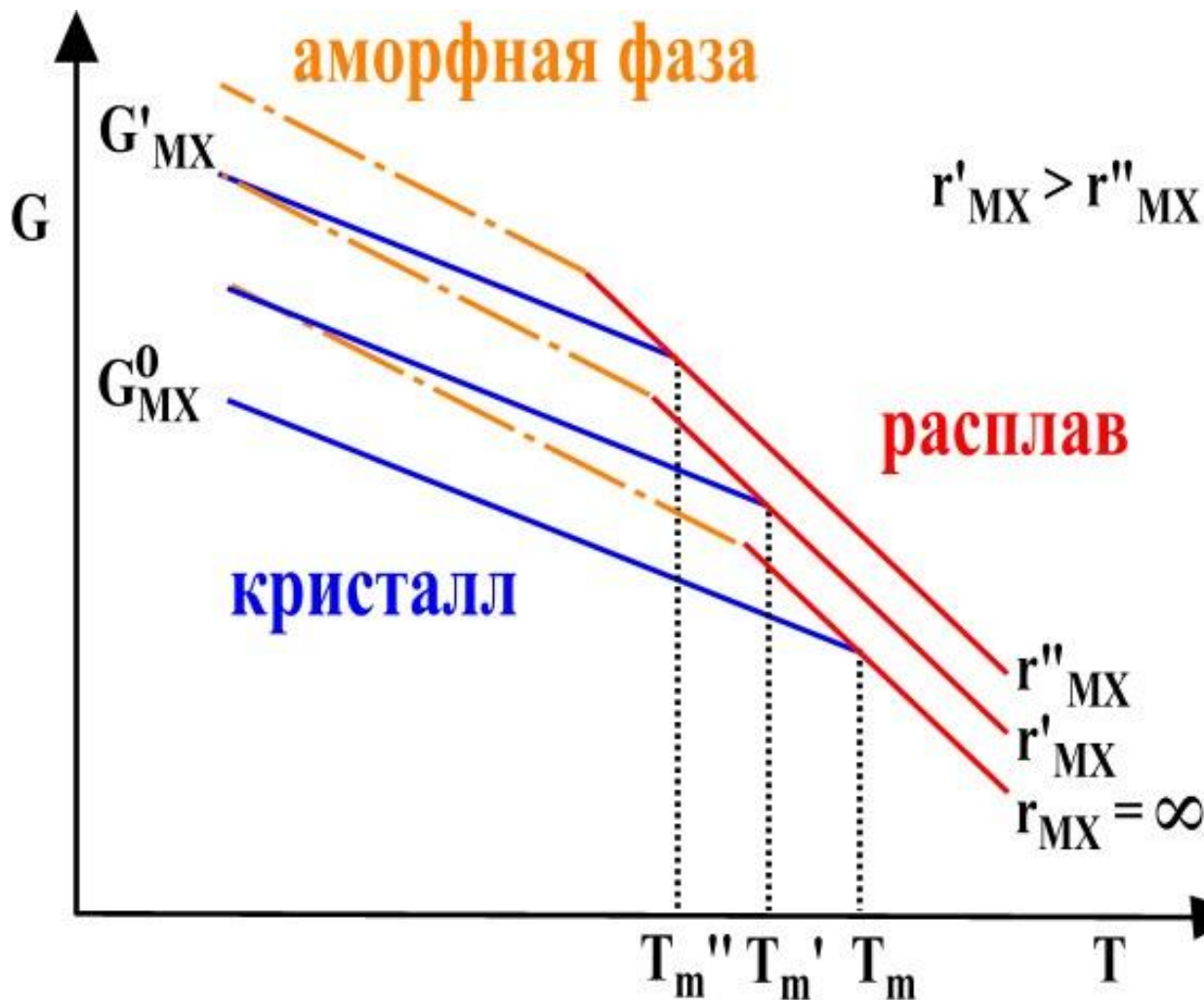
Слева: кривые ДСК композитов  $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ : нижняя кривая - исходные смеси, верхняя кривая - на втором нагреве.

Справа: верхний рисунок - кривая ДСК на первом нагреве смеси состава  $0.6\text{RbNO}_3 - 0.4\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной смешиванием в планетарной мельнице; нижний рисунок - кривые ДСК смеси  $0.6\text{RbNO}_3 - 0.4\text{Al}_2\text{O}_3$  без предварительного нагрева (1) и после прогрева в течение 1 час при  $200^\circ\text{C}$  (2) и  $250^\circ\text{C}$  (3).

# Почему образуется аморфная фаза?

После спекания:

$$G = (G^{\circ}_A + \gamma_{MX-A} A_{MX-A}/2) + (G^{\circ}_{MX} + \gamma_{MX-A} A_{MX-A}/2 + G_{упр})$$



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

$$L_A \approx L_{MX}$$

$$\gamma_{ТВ} \approx \gamma_{Ж}$$

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

- Переход из твердой фазы в аморфную термодинамически выгоден.
- Аморфизация соли – «сильный» размерный эффект

# Выводы

- ❑ Размерные эффекты – общее свойство всех веществ и материалов
- ❑ 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.
- ❑ «Слабые» размерные эффекты описываются в рамках термодинамического подхода с помощью уравнений типа Томсона-Кельвина.
- ❑ «Сильные» размерные эффекты наблюдаются в нанокластерах и нанокompозитах.
- ❑ Нанокompозиты можно получить методом самодиспергирования, при этом они будут термодинамически стабильны!