

ПРИРОДА И РОЛЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИЯ И ВДАЛИ ОТ НЕГО

© 2008 г. В. И. Вигдорович¹, Л. Е. Цыганкова²

¹ Тамбовский государственный технический университет, ул. Мичуринская 112а, 392000 Тамбов, Россия

² Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 12.07.2008 г.

Аннотация. Рассмотрена классификация наноразмерных частиц по характеру проявления наноразмерного эффекта. Предложен подход к объяснению возникновения новых процессов, запрещенных в условиях взаимодействия массивных образцов, при реагировании наночастиц. Показана возможность резкого изменения констант скоростей реакций в условиях диспергирования до наноразмеров реагирующих веществ как результат изменения ΔS^* , ΔH^* и трансмиссионного коэффициента.

Ключевые слова: наноматериалы, наноэффекты, химическое равновесие, диспергирование, скорость реакции, отсутствие равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование технологии получения и наноразмерных свойств наноструктурированных материалов, начатое, по существу, не более 30 лет назад, проводится чрезвычайно интенсивно. Это касается практически всех многочисленных классов подобных объектов [1—6]. Систематически публикуются обширные обстоятельные обзоры, касающиеся проблемы получения, изучения свойств и применение наноматериалов [7—12]. К сожалению, подавляющее количество публикации принадлежит зарубежным исследователям, число отечественных авторов весьма ограничено.

Одним из наиболее важных вопросов, определяющих возможности практического использования наноматериалов, являются наличие и условия реализации наноразмерных эффектов. Существующие данные подобного рода весьма ограничены и не имеют единой теоретической трактовки. Согласно [11], скачкообразное изменение свойств таких материалов возможно в нанометровом диапазоне от 1 до 100 нм. Различные типы взаимодействий: электрон — электронные, электрон — фононные, фонон — фононные значимы на разных расстояниях при постоянстве природы вещества. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах частиц. Таким образом, не может быть фундаментального размера наночастиц как для одного (при разных условиях), так и для разных веществ (при постоянных давлении и температуре).

КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Из самых общих соображений все наноструктурированные материалы или образующие их частицы можно разделить на три группы:

1. Наноструктурированные частицы, не проявляющие наноразмерного эффекта.

В таком случае функции размер — свойство или размер — эффект имеют единый вид зависимости без каких-либо характеристических изломов.

2. Наночастицы, проявляющие опосредованный размерный эффект, определяемый исключительно стерическим фактором.

С эти связаны, в частности, процессы интеркаляции, разработка зондов и наконечников атомных силовых микроскопов.

3. Нанообразования, эффект существенного изменения термодинамического и кинетического влияния которых на физико-химические процессы обусловлен исключительно размерным фактором.

Последний случай в [1] рассматривается в двух вариантах:

1. Внутренний эффект, обусловленный специфическими изменениями в поверхностных (объемных) свойствах нанообъектов.

2. Внешний — как ответ на постороннее раздражение. Однако, первый случай невозможно

зафиксировать без участия внешнего раздражителя, в связи с чем он может рассматриваться только в модельном теоретическом варианте.

Конечно, возможны различные промежуточные формы, касающиеся второго и третьего типов представленной классификации.

Примером коллоидно-химического размерного эффекта служит зависимость поверхностного натяжения σ от радиуса кривизны межфазной поверхности [13], когда работает уравнение Толмена

$$\sigma_r/\sigma_0 = 1/(1 + 2d/r). \quad (1)$$

В (1) σ_r и σ_0 — соответственно поверхностное натяжение при радиусах кривизны r и $r \rightarrow \infty$ (плоская поверхность), d — толщина слоя между поверхностями натяжения и эквимольной с $\Gamma = 0$ и $d \approx 1$ нм.

Рассмотрим другой пример. Согласно уравнения Юнга применительно к смачиванию

$$\cos \theta_0 = (\sigma_{\tau/\Gamma} - \sigma_{\tau/\text{ж}})/\sigma_{\text{ж}},$$

т.е. $\cos \theta_0 \neq f(r)$. Но $\sigma_{\text{ж}} = f(r)$, где r — радиус кривизны и тогда

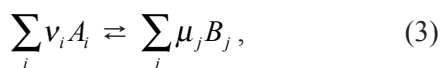
$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \alpha/r\sigma, \quad (2)$$

В (2) α — избыток свободной энергии на единицу длины контактной линии. Однако (1) и (2) — гиперболические функции, никак не объясняющие скачкообразный или достаточно резкий наноразмерный эффект. В доказательство наличия такого эффекта приведем следующее: в слое воды толщиной 2—3 молекулы (до 0,3 нм) слабее выражен автопротолиз, чем в толстом слое H_2O [14]. Такой слой менее подвижен и слабее сольватирует ионы за счет гидрофильности самой поверхности [14]. В его присутствии подавлено протекание парциальных электродных реакций, в частности, на Fe.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ

Повышение физико-химической активности и реакционной способности ультрадисперсных систем обычно связывают с возрастанием вклада поверхностной энергии, энергии дефектов и теплоты фазовых переходов [15].

Для реакции



$$\Delta G = -kT \ln K_p \quad (4)$$

и

$$\Delta G^0 = \sum_j \mu_j G_{B_j}^0 - \sum_i \nu_i G_{A_i}^0 = G_{\text{кон}}^0 - G_{\text{нач}}^0.$$

Пусть в массивном образце $\Delta G^0 > 0$ (т. е. самопроизвольный процесс невозможен). Со снижением радиуса частиц от массива (условие ∞) до R концентрация вакансий определяется выражением [5]

$$C_R = C_\infty \exp[(2\sigma/R)(\Delta V/kT)], \quad (5)$$

где ΔV — изменение объема при замене атома в решетке вакансией, k — константа Больцмана, остальные обозначения определены ранее, либо общепринятые.

При $R < 10$ нм вклад роста концентрации вакансий весьма существен [15], а R в них играет роль температуры, как термодинамического параметра. Согласно [15], при диспергировании

$$\delta G_i = (2M\sigma/\rho_i) \cdot N_A \cdot R_i - kT(C_R - C_\infty), \quad (6)$$

где σ — поверхностное натяжение, M — молярная масса, ρ — плотность, C_R — плотность вакансий на атом по (5), N_A — число Авогадро.

$$\Delta G = \Delta G^0 + \sum_j \mu_j \delta G_j - \sum_i \nu_i \delta G_i \quad (7)$$

и

$$G_{\text{кон}}^0 < G_{\text{исх}}^0,$$

т.е. $\Delta G^0 < 0$ и наблюдается скачок, обуславливающий самопроизвольное протекания (3) вправо.

Таким образом, диспергирование — причина появления новых процессов, запрещенных для массивных образований. Как следует из [15], сочетание (6) с (7) и их продукта (4) позволяет выяснить связь константы равновесия с дисперсностью

$$K_p = K_{p,\infty} \left\{ \frac{2}{N_A} \left[\sum_i \nu_i \frac{\sigma_i M_i}{\rho_i R_i} - \sum_j \mu_j \frac{\sigma_j M_j}{\rho_j R_j} \right] \frac{1}{kT} \right\} - \\ - \sum_i \nu_i (C_{R,i} - C_{\infty,i}) + \sum_j \mu_j (C_{R,j} - C_{\infty,j})$$

Индекс ∞ , как и ранее, относится к массивной фазе.

Согласно оценкам [15], для наночастиц с $R < 100$ нм δG_i находится в пределах $10 \div 100$ кДж/моль, т.е. такой энергетический барьер преодолевает реакция типа (3) самопроизвольно при диспергировании реагентов.

Вместе с тем, K_p — термодинамическая величина, не определяющая кинетические характеристики процесса. Таким образом, рассмотренный подход годится для интерпретации условия

возможен $\rightleftharpoons$ невозможен,

но в среде «возможен» он ничего не говорит о влиянии диспергирования на скорость процесса.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УСЛОВИЯХ, УДАЛЕННЫХ ОТ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСИЯ

В этом случае речь идет о константах скоростей K_c химических реакций, которые, согласно уравнения Аррениуса, при прочих равных условиях, определяются величиной энергии активации

$$d \ln K_c = (E_a / RT^2) dT \text{ или } K_c = \rho \exp(-E_a / RT).$$

Таким образом, если энергия активации процесса многократно снижается с диспергированием, то соответственно возрастает константа скорости ($T = \text{const}$). Вместе с тем, в силу энергетической неоднородности поверхности твердой фазы (ПТФ) [16] влияние различий в энергетике адсорбционных центров (АЦ) столь велико, что на единой ПТФ, но на разных АЦ существенно различаются механизмы ионизации металлов [17] и реакции выделения водорода [18]. Тогда, в первом приближении, если на наноразмерных частицах концентрируются преимущественно АЦ с наибольшей энергетической активностью, то протекающие на них процессы могут существенно ускоряться, либо, напротив, замедляться в зависимости от характера протекающих взаимодействий. Если менее активные, то картина будет обратной. В отсутствие подобного концентрирования АЦ наноразмерный эффект отсутствует. Этот вывод весьма важен, т.к. АЦ активны по отношению к реагентам вполне определенной природы и, следовательно, адсорбционной способности. Изменение природы реагирующих частиц может при постоянстве структуры и адсорбционной способности адсорбента привести к появлению или, напротив, устранению наноразмерного эффекта.

Для интерпретации возможных эффектов используем подходы теории абсолютных скоростей реакции, связывающей константы скоростей со структурой вещества и его теплотами активации [19, 20]. Согласно постулата Эйринга, скорость химической реакции равна скорости перехода активного комплекса (АК) через потенциальный барьер. Для упрощения без снижения информативности, рассмотрим, как обычно принято, некоторый конечный интервал δ вдоль координаты реакции, включающий потенциальный барьер. Пусть $\tau = \bar{u} / \delta$, где τ и $\bar{u}$ — соответственно среднее время жизни и скорость прохождения АК через его вершину. Согласно [19, 20], число актов удельных взаимодействий, т. е. скорость (v) реакции, равны:

$$v = C_{AB^*} / \tau;$$

$$v = \chi C_{AB^*} \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}. \quad (8)$$

C_{AB^*} — концентрация АК; χ — трансмиссионный коэффициент, меньший или равный 1. Учтем, что для прямого направления реакции типа (3) при $v_i = \mu_i = 1$

$$v = K_c C_A C_B. \quad (9)$$

Для простейшего процесса образования активного комплекса



v также описывается (9).

Тогда

$$K_c = \chi [C_{AB^*} / (C_A C_B)] \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}, \quad (10)$$

m^* — приведенная масса реагирующих частиц.

Вблизи состояния равновесия

$$K_c = \chi [C_{AB^*,p} / (C_{A,p} C_{B,p})] \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \quad (11)$$

Константа равновесия процесса (9a), согласно статистической термодинамики, равна [19, 20]:

$$K_p = (f_{AB^*} / f_A f_B) \exp(-E_0 / RT),$$

где E_0 — энергия активации при абсолютном нуле, f_i — статистическая сумма состояний i -той частицы. Не вдаваясь в детали, изложенные детально в [19, 20], имеем уравнение:

$$K_p = (f_{AB^*} / f_A f_B) (2\pi m^* kT)^{1/2} (\delta / h) \exp(-E_0 / RT),$$

которое можно упростить

$$K_p = (2\pi m^* kT)^{1/2} (\delta / h) K^*. \quad (12)$$

В (12) K^* — свободная энергия активации, h — постоянная Планка

Выразив δ из (12)

$$\delta = (K_p h) / (2\pi m^* kT)^{1/2} K^*$$

и подставив в (10), получим:

$$K = [\chi (kT / h) (f_{AB^*} / f_A f_B) \exp(-E_0 / RT)]. \quad (13)$$

В случае изобарно-изотермического процесса K^* может быть легко найдена. С этой целью учтем наличие зависимостей:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*,$$

$$-\Delta G^* = RT \ln K_p^*,$$

где верхний индекс указывает, что рассматриваются члены последних уравнений применительно к процессу активации.

Тогда

$$K_p^* = e^{\Delta S^* / R} - e^{\Delta H^* / RT} \quad (14)$$

и окончательно для оценки константы скорости, сочетая (14) с уравнением (13), имеем

$$K = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}.$$

При постоянстве предэкспоненциального множителя и, следовательно, трансмиссионного коэффициента, рост константы скорости реакции определяется величиной экспоненты $e^{(\Delta S^* - \Delta H^*/T)/R}$. Ее увеличение имеет место при $\Delta S^* > \Delta H^*/T$ и соответственно снижение — при обращении неравенства.

Пусть процесс протекает при изобарно-изотермических условиях, $\chi = \text{const}$ и $T = 293$ К. Очевидно, что рост ΔS^* повышает скорость соответствующих реакций, увеличение ΔH^* вызывает обратный эффект. В таблице приведены величины $\Delta \Delta S^*$ и $-\Delta \Delta H^*$, необходимые для увеличения констант скоростей реакции на несколько порядков ($\chi = \text{const}$).

Таблица. Влияние изменения ΔS^* и ΔH^* на величину константы скорости реакции при $\chi = \text{const}$ и $T = 293$ К

$\Delta \Delta S^*$, Дж/моль	$-\Delta \Delta H^*$, кДж/моль	Возрастание K_c , раз
19,1	0	10
38,2	0	100
57,3	0	1000
0	5,6	10
0	11,2	100
0	16,8	1000

Подобный подход позволяет оценить, при прочих равных условиях, и влияние температуры на K_c . Вместе с тем, нужно иметь в виду, что χ может меняться, по крайней мере, в пределах четырех порядков ($\chi \leq 1$). Таким образом, изменение ΔS^* , ΔH^* и трансмиссионного коэффициента могут явиться причиной проявления наноразмерного эффекта наночастиц или кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Университет, 2006. 336 с.
2. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.
3. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки (строение, свойства, применение). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 293 с.
4. *Харрис П.* Углеродные нанотрубки и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
5. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 208 с.
6. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, Логос, 2006. 376 с.
7. *Сергеев Г.Б.* // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915—933.
8. *Петрий О.А., Цирлина Г.А.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330—344.
9. *Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731—763.
10. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123—156.
11. *Ремпель А.А.* // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474—500.
12. *Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г.* // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с.
13. *Сумм Б.Д., Иванова Н.И.* // Вестник Московского университета. М.: Серия «Химия». 2001. Т. 42. № 5. С. 300—305.
14. *Стрекалов П.В.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 6. С. 565—581.
15. *Лидоренко Н.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 257. № 5. С. 1114—1116.
16. *Рогинский С.З.* Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1979. 416 с.
17. *Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 9. С. 1—7.
18. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1984. 519 с.
19. *Герасимов Я.И. и др.* Курс физической химии. М.: Химия. 1966. Т. 2. 656 с.
20. *Краснов К.С. и др.* Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Т. 2. 319 с.

Вигдорович В.И., д.х.н., профессор Тамбовского государственного технического университета.

Цыганкова Л.Е., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г. Р. Державина.

Vigdorovich Vladimir I., doctor of chemical science, professor, professor of chair «Chemistry» of Tambov State Technical University; e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova L. E., doctor of chemical science, professor, head of chair of Analytical and Inorganic Chemistry of Tambov G.R. Derzhavin State University; e-mail: vits21@mail.ru