

УДК 541.16

ПРИРОДА И РОЛЬ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ КАК ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 2008 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: 21.10.2008 г.

Аннотация. Рассмотрена природа наноразмерных эффектов, их роль в кинетике и сдвиге равновесия химических процессов, в том числе и фазовых превращений интерметаллидов. Оценено влияние ΔS^* — и ΔH^* — активации, трансмиссионного эффекта и температуры на величину константы скорости.

Ключевые слова: наноразмерный эффект, кластер, кристалл, дефектная решетка, константа равновесия, энтропия активации, энтальпия активации, константа скорости.

Выяснение наличия и природы наноразмерных эффектов (НРЭ) нанообъектов является фундаментальной теоретической и прикладной задачей. Отметим, что под НРЭ мы понимаем резкое изменение термодинамических или кинетических характеристик процессов с участием частиц наноразмеров (в пределах 1—100 нм). Схематично зависимость «Свойство = f (размера)» показана на рис. 1, где r — эффективный радиус частиц или, в общем случае, их одно — или многомерный параметр. В данном случае рассматриваются нанобразованные, имеющие единую величину r или их некая достаточно узкая фракция.

Кривая 1 рис. 1 характеризует уменьшение по абсолютной величине рассматриваемого свойства или параметра процесса с участием наночастиц, в результате он становится термодинамически воз-

можным. Иначе говоря, на участке CD $\Delta G > 0$ и самопроизвольное протекание процесса невозможно. В области AB — картина обратная ($\Delta G < 0$). Переход в области величин r участка CB может быть резким, тогда отрезок CB перпендикулярен оси абсцисс, либо он существенно растянут по r , в силу чего угол $\alpha < 90^\circ$. Чем меньше α (назовем его критерием скорости перехода к наноразмерности), тем слабее выражен наноразмерный эффект. При его отсутствии $\alpha = 0$, а AB становится продолжением CD (кривая 1, рис. 1). Знание вида кривой $ABCD$ важно для создания новых процессов, либо резкого увеличения скорости протекания существующих. Последнее, в частности, будет иметь место, если рассматриваемым свойством является величина энергии активации E_a в изотермических условиях, учитывая, что для активированных процессов зависимость от нее константы скорости (K_c) подчиняется, в первом приближении, уравнению Аррениуса:

$$K_c = \rho \exp(-E_a/RT). \quad (1)$$

В (1) ρ — предэкспоненциальный множитель, остальные обозначения — общепринятые. Правда, открытым остается вопрос — будет ли выполняться уравнение (1) при переходе от кинетики с участием вещества в молекулярном состоянии (истинные растворы, гомогенные системы) к взаимодействию наночастиц как, например, неких кластеров? А также справедливо ли оно, если процесс протекает с участием наночастиц в гетерогенном

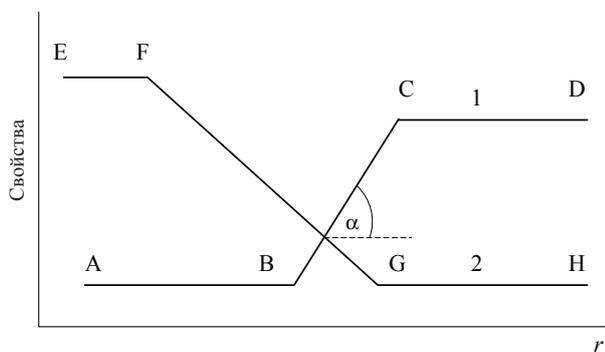


Рис. 1. Схематическая зависимость в координатах «свойство, r ».

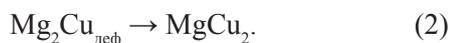
процессе? Кроме того, не ясно, не является ли в наноразмерном процессе ρ функцией T , E_a и r ?

При реализации кривой 2 рис. 1 картина обратная. Такой вид зависимости часто представляет практический интерес, в частности в экологии, например, при подавлении негативных процессов, ведущих к образованию высокоядовитых веществ. В принципе, подобная картина важна при подавлении любых нежелательных побочных реакций. Нужно при этом учесть, что наличие наноразмерного эффекта может избирательно проявляться при протекании различных процессов. Причина этого явления будет вскрыта ниже.

Мы здесь не касаемся наноразмерных эффектов применительно к физическим характеристикам. Их изменению посвящено большое количество обзоров [1—6] и монографий [7]. Вместе с тем отметим, что последнее часто связано со стерическими факторами (интерколорирование, допирование) [8]. Или совмещенными со стерическими собственно наноразмерными (оптические, магнитные) свойствами. Например, для зондов и наконечников атомных силовых микроскопов целесообразно использовать углеродные нанотрубки, учитывая их размер (стерический фактор) и резко повышенную величину модуля упругости (наноразмерный эффект). Классификация наночастиц по уровню и характеру наноразмерного эффекта предложена в [9].

Перейдем к рассмотрению наноразмерных процессов, невозможных в одних условиях и протекающих самопроизвольно в других. Фазовая диаграмма системы Mg – Cu включает интерметаллические соединения Mg_2Cu и $MgCu_2$ (рис. 2 [10]). Ранее [11] было показано, что при обработке порошка Mg_2Cu раствором HCl в жидкую фазу переходит исключительно магний в виде Mg^{2+} .

Ионы меди (11) не удастся обнаружить в растворе качественными реакциями с $K_4Fe(CN)_6$ и дитиодиэтилкрбаманом натрия (чувствительность не хуже 0,04 мкг/мл). Не появляются они и в кислоте при растворении интерметаллида Mg_2Cu в качестве вращающегося дискового электрода (1500 об/мин) при введении в систему комплексообразователей. Рентгеноструктурный анализ обработанного 0,1M HCl порошка [11] показал, что в результате избирательного растворения магния, как более электрохимически активного компонента, происходит фазовый переход:



Одновременно в продуктах взаимодействия появляется металлическая медь, хотя исходный

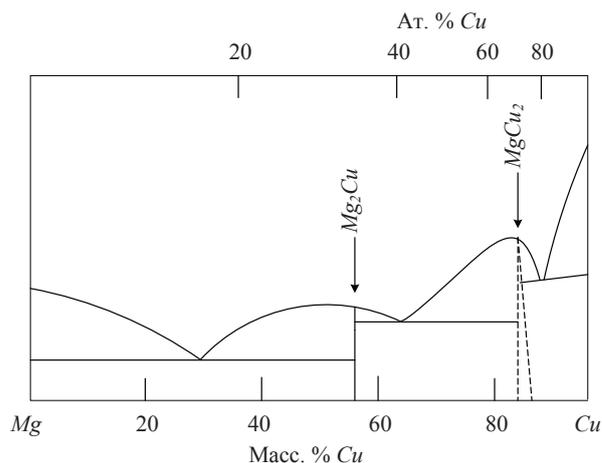
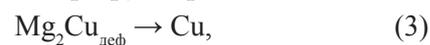
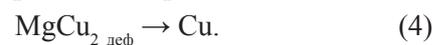


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Mg – Cu.

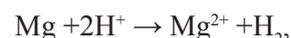
порошок представляет собой практически исключительно Mg_2Cu . В этих экспериментах остается неясным, металлическая медь появляется в результате твердофазной перегруппировки:



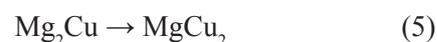
или за счет протекания процесса:



Реакция (4) является, по-видимому, более предпочтительной. Индекс «деф» указывает, что перегруппировывается дефектная кристаллическая решетка (КР). Естественно, что определенный уровень дефектности КР имел место и в исходной фазе. Однако с избирательным окислением магния, например, по реакции:



вместо его атомов в КР возникают дополнительные вакансии. Очевидно, что при комнатной температуре самопроизвольный переход по уравнению:



невозможен, так как иначе бы фаза Mg_2Cu просто не существовала, т.е. для реакции (5) $\Delta G > 0$ (6). В случае же (2) $\Delta G < 0$ (7). Таким образом, по мере увеличения концентрации вакансии ΔG реакции (2) снижается по некоторому закону, и при определенном их количестве, в расчете на отдельную ячейку кристаллической решетки, реализуется неравенство (7). С учетом дополнительных затрат энергии на зародышеобразование процесс (2) протекает при уровне дефектности несколько более высоком, чем требуется для достижения соотношения $\Delta G = 0$.

Следует отметить, что подобная фазовая перегруппировка не является каким-то частным случа-

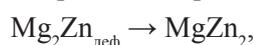
ем. Сходная картина имеет место и в случае избирательного окисления In до In^{3+} и выходом иона из интерметаллида In_2Bi в раствор с последующим протеканием реакции:



что также было показано посредством рентгеноструктурного анализа [11]. Однако последующие переходы:



наблюдать не удалось. Конечно, подобные фазовые превращения интерметаллидов протекают не всегда. Например, не происходит реакции:



хотя оба интерметаллида существуют в системе Mg–Zn [12]. Невозможность последней перегруппировки обусловлена, прежде всего тем, что интерметаллид растворяется равномерно, т.е. соотношение компонентов в исходном сплаве и в растворе одинаково, и $Mg_2Zn_{\text{деф}}$ практически не возникает. Если же такая фаза и появляется в первые моменты окисления сплава за счет некоторого повышения концентрации вакансии по сравнению с исходной структурой, то подобный уровень дефектности КР оказывается недостаточным для обращения знака ΔG .

Наличие подобных изменений ΔG нуждается в физическом и термодинамическом обосновании. С этой целью постулируем, что возникновение дефектной кристаллической решетки происходит на сравнительно небольшую глубину по нормали от границы раздела фаз (ГРФ) «интерметаллид-раствор». Иначе говоря, толщина образующегося нанодфектного кристаллического слоя не превышает 100 нм, т.е. порядка 500 атомных слоев. Конечно, уровень дефектности снижается по мере удаления от ГРФ, в силу малого коэффициента диффузии компонентов при высокой приведенной температуре эксперимента ($T_{\text{пл}}/T_{\text{экс}}$), но характер такой зоны на данном этапе не имеет принципиального значения. Важно лишь, чтобы ΔG понижалось по определенному закону $-\Delta G = f(\text{концентрация вакансий})$.

Согласно [13], поверхностная энергия является функцией дисперсности частиц, наличия дефектов и фазовых превращений. В свою очередь связь концентрации вакансии с размером частиц передается зависимостью:

$$C_R = C_\infty = \exp[(2\sigma/R)(\Delta V/kT)], \quad (9)$$

где C_R и C_∞ — соответственно средние концентрации вакансий в частице радиуса R и в массивном образце, σ — поверхностное натяжение, ΔV — изменение объема при замене атома магния вакансий. Остальные обозначения общепринятые. При этом величина R играет роль термодинамического параметра, аналогичного температуре. Применительно к рассматриваемым условиям в роли R выступает толщина нанодфектного слоя, а в качестве массивного образца — исходный уровень дефектности интерметаллида. Тогда выражение (9) можно записать в виде:

$$C_L = C_0 \exp[(2\sigma_L/R)(\Delta V/kT)], \quad (10)$$

где σ_L — поверхностное натяжение в слое, удаленном на расстояние L от ГРФ. Величина L также играет роль термодинамического параметра. Так как скорость избирательного растворения интерметаллида в 0,1 М HCl достаточно высока, то есть разность $C_L - C_0$ весьма значима.

При образовании нанодфектного поверхностного слоя растет и его поверхностная энергия (ПЭ), под которой в рассматриваемом случае следует понимать энергию слоя, отдаленного от ГРФ на величину L . Конечно, ПЭ слоя зависит от L , но, в целом, она стремится к некоторой предельной величине, при которой становится возможной самопроизвольная реакция типа (2).

В результате фазовой перегруппировки образуется новый интерметаллид, обогащенный более стойким в данной среде компонентом, и начинается новый цикл. Число таких циклов равно числу стабильных при температуре превращения интерметаллических фаз в системе независимо от того, являются они дальтонидами или бертолидами. В последнем цикле фазовое превращение приводит всегда к образованию стабильной фазы компонента, более стойкого в агрессивной среде. Вместе с тем, подобная фаза может возникать и в предшествующих циклах в соответствии с величиной ΔG соответствующей реакции.

Рост поверхностной энергии в процессе избирательного растворения бинарной или в общем случае многокомпонентной фазы можно, видимо, представить в виде зависимости:

$$\partial G = \Delta G_1 + kT(C_L - C_0),$$

где $C_L - C_0$ — некоторая функция ΔC . Обозначим через ΔG^0 — изменение свободной энергии процесса (5), величина которой больше нуля. Тогда

$$\Delta G = \Delta G^0 - \partial G.$$

То есть

$$\Delta G = \Delta G^0 - [\Delta G_1 + kT(C_L - C_0)].$$

Очевидно, что при протекании самопроизвольного фазового перехода по реакциям (2) и (8):

$$\Delta G^0 < [\Delta G_1 + kT(C_L - C_0)].$$

Тогда константа равновесия K_{p_i} соответствующего процесса может быть передана зависимостью:

$$K_{p,L} = K_{p,0} \exp\{[-\Delta G_1 + kT(C_L - C_0)]/RT\},$$

где

$$K_{p,0} = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

Таким образом, именно рост энергии элементарных объемов, определяемых размерами ячейки кристаллической решетки (величина L_1), находящейся на расстоянии L от ГРФ, и площадью, соответствующей сечению, параллельному ГРФ, определяет возможность поверхностных нанопревращений. Можно принять элементарные ячейки дефектной кристаллической решетки за кластеры — то есть за те реакционноспособные образования, которые ведут к твердофазным перегруппировкам. Следует отметить, что подобные образования можно рассматривать как кристаллические, так и как аморфные системы. Скорее всего, это некоторое промежуточное состояние, характеризующееся повышенной величиной энтропии, нежели исходная ячейка кристаллической решетки (ИЯКР) интерметаллида. Иначе говоря, ΔS перехода от ИЯКР к образованию, названному кластером, всегда больше нуля.

Здесь мы вплотную подошли к анализу влияния возникающих нанообразований на константу скорости протекающих химических превращений в гомогенных и гетерогенных системах, в том числе и в рассмотренных фазовых превращениях. Ранее [14] нами рассмотрена связь константы скорости соответствующих процессов, протекающих с системами, достаточно удаленными от состояния равновесия ($\Delta H < 0$). Предварительно отметим, что образование нанообъектов, подобных рассмотренным выше кластерам, ведет не только к повышению ΔS^* активации, но и изменению энтальпии активации ΔH^* . Причем, если ΔH^* растет, но процессы связанные, в частности, с диффузией по поверхности, должны замедляться (типа реакции Тафеля удаления адсорбированного водорода):



При обратном изменении величины ΔH^* , напротив, константа скорости процесса возрастет. Сложнее решается вопрос относительно энергетической

неоднородности активных центров подобных поверхностных кластеров. Если пренебречь этим эффектом, то выражение для зависимости константы скорости процесса имеет вид:

$$K_c = \chi \frac{K_B T}{h} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/R}, \quad (11)$$

где χ — трансмиссионный коэффициент, K_B , h , T — константы Больцмана и Планка и температура по шкале Кельвина. Если $\chi = const$ и $T = const$, то изменения K в случае наноразмерных образований будет определяться вкладом предпоследнего и последнего сомножителя уравнения (11).

При $e^{\Delta S/R} \approx e^{-\Delta H/R}$ величина константы скорости останется постоянной, а наноразмерный эффект отсутствует.

$$\text{Когда } e^{\Delta S/R} \gg e^{-\Delta H/R}, \quad (12)$$

наблюдается четкий эффект резкого возрастания величины K_C . При обращении неравенства картина будет обратной.

Если ΔS^* и ΔH^* по мере уменьшения r остаются практически постоянными, то K_C будет линейно изменяться с величиной трансмиссионного эффекта и температуры. При этом влияние температуры на величину K_C в области невысоких ее значений (0—100° С) сравнительно невелико и не является наноразмерным эффектом, хотя может быть и принято за него. Изменения χ , возможное в пределах четырех порядков (10⁻⁴—1), также не обусловлено наличием НРЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Гранты: №08-03-97516 а-р; № 08-08-12034.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутягин П. Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031—1043.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915—931.
3. Бучаченко А. Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419—437.
4. Ралдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазной поверхности // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123—156.
5. Ремпель А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474—500.
6. Головин Ю. Н. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроразмерах, тонких приповерхностных слоях и пленках // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 12. С. 2113—2141.

7. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. М.: Университет, 2006. 336 с.

8. *Чайка М. Ю.* Автореферат диссертации кандидата химических наук. Воронеж, 2008. 24 с.

9. *Вигдорович В. И.* Электрохимия наноматериалов и технологии на их основе // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 2. С. 85—94.

10. *Вигдорович В. И.* Механизм растворения магнелиевых сплавов. Диссертация кандидата химических наук. Воронеж, 1965. 157 с.

11. *Маришаков И. К., Угай Я. А., Вигдорович В. И., Вавресюк И. В.* Фазовые превращения интерметаллических соединений под действием растворов электролитов // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 2. С. 254—258.

12. *Хансен М.* Структуры бинарных сплавов. М.: -Л.: Научно-техн. издательство литература по черной и цветной металлургии. 1941. С. 839.

13. *Лидоренко Н. С., Чижик С. П., Гладких Н. П., Григорьева Л. К., Куклин Р. Н.* О роли размерных факторов в сдвиге химического равновесия. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114—1116.

14. *Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е.* Природа наноразмерных эффектов наноматериалов. // Материалы IV Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. Воронеж. 2008. Т. 1. С. 71—78.

Вигдорович В.И. — д.х.н., профессор кафедры «Химия» Тамбовского государственного университета, заслуженный деятель науки и техники РФ; e-mail: vist21@mail.ru

Цыганкова Л.Е. — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университет им. Г.Р. Державина; e-mail: vist21@mail.ru

Vigdorovich V.I. — doctor of chemical science, professor, professor of chair «Chemistry» of Tambov State Technical University; e-mail: vist21@mail.ru

Tsygankova L.T. — doctor of chemical science, professor, head of chair of Analytical and Inorganic Chemistry of Tambov G.R. Derzhavin State Technical University; e-mail: vist21@mail.ru