

Зміст

Вступ	5
1. Наноматеріали та нанотехнології	6
1.1 Історія розвитку наноматеріалів	6
1.2 Причини розвитку наноматеріалознавства	6
1.3 Термінологія.....	7
1.4. Основні класифікації наноматеріалів	8
1.5.Основні типи структур наноматеріалів	10
1.6. Фізичні причини специфіки наноматеріалів.....	11
2. Дисперсні системи	14
2.1. Характеристики дисперсних систем.....	14
2.2. Класифікація дисперсних систем.....	15
2.3. Ліюфільні системи.....	15
2.4. Ліюфобні системи (золі)	16
2.5. Золі металів та оксидів.....	16
2.6. Поверхнево-активні речовини.....	16
3. Міцела.....	18
3.1. Будова колоїдної міцели	18
3.2. Критична концентрація міцелоутворення.....	19
3.3. Міцелярні наноструктури	19
3.4. Формування кластерів в емульсіях	20
3.5. Синтез у зворотніх міцелах	20
3.6. Організація і самоорганізація колоїдних структур	20
3.7. Міцелярна організація нанокластерів.....	21
3.8. Електрична будова міцели.....	22
4. Подвійний електричний шар	23
4.1. Механізми утворення подвійного електричного шару (ПЕШ).....	23
4.2. Теорії будови подвійного електричного шару	23
4.3. Характеристичні потенціали подвійного електричного шару.....	24
4.4. Електрокінетичні явища	25
4.5. Фактори , що впливають на ПЕШ.....	26
4.6. Подвійний електричний шар на межі розділу оксид / електроліт	26
4.7. Межа розділу напівпровідник / електроліт	28
4.8. Електродний потенціал	31
4.9. Методи вимірювання електродного потенціалу.....	33
4.10. Поляризаційні ефекти в системі напівпровідник / електроліт.....	34
4.11. Розподіл гальванічного-потенціалу в ОПЗ, шарі Гельмгольца, шарі Гуї для системи НП / електроліт	35
4.12.Кінетика електродних процесів в системі НП/ електроліт.....	36
4.1.3. Поверхневі центри кислотного типу	37
5. Стійкість дисперсних ситем	39
5.1. Класифікація дисперсних систем по агрегативній стійкості	39
5.2. Коагуляція ліюфобних колоїдів	40
5.3. Механізм і кінетика коагуляції золів електролітами	41
5.4. Взаємна коагуляція золів	43

5.5. Старіння золів і пептизація.....	43
5.6. Узагальнена теорія агрегативної стійкості дисперсних систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО).....	43
5.7. Кінетична стійкість золів. Седиментація	46
5.8. Седиментаційний аналіз	47
5.9. Електрокінетичні явища	49
5.10. Очищення колоїдних систем	50
6. Термодинаміка поверхні та поверхні розділу фаз.....	52
6.1. Хімічний потенціал	52
6.2. Вільна енергія Гібса і вільна енергія Гельмгольца	52
6.3. Термодинаміка поверхні.....	54
6.4. Термодинаміка процесу фазутворення.....	57
6.5. Поверхневий натяг	60
6.6. Термодинаміка криволінійної поверхні	63
6.7. Рівняння Гіббса-Гельмгольца для поверхневої енергії. Повна поверхнева енергія	64
7. Поверхневі явища і адсорбція.....	66
7.1. Поверхнева енергія. Адсорбція.....	66
7.2. Адсорбція на межі розчин – пара.....	67
7.3. Адсорбція на межі розділу тверде тіло – газ	69
7.4. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра	70
7.5. Теорія полімолекулярної адсорбції Поляні	71
7.6. Рівняння Фрейндліха.....	72
7.7. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин	73
7.8. Адсорбція з розчинів електролітів.....	73
8. Зародкоутворення.....	75
8.1. Нуклеація.....	75
8.2. Гомогенне ізотропне зародкоутворення	75
8.3. Критичний розмір і склад ізотропного зародка.....	77
8.4. Гомогенне анізотропне зародкоутворення.....	78
8.5. Гетерогенне зародкоутворення	81
8.6. Електрохімічне зародкоутворення.....	83
8.7. Особливості формування нової фази.....	83
8.8. Швидкість гомогенного зародкоутворення	84
8.9. Швидкість гетерогенного зародкоутворення	87
8.10. Швидкість зародкоутворення при електрокристалізації металів	88
9. Отримання нанодисперсних матеріалів	90
9.1.Класифікація методів отримання нанодисперсних матеріалів	90
9.2. Вибір стратегії синтезу	90
9.2.1. Диспергування (Top-down Strategy)	90
9.2.2. Конденсація (Botton-Up Strategy).....	91
9.3. Технології синтезу наноматеріалів	91
Класифікація методів отримання нанопорошків.....	92
9.4. Фізичне осадження з газової фази	93
9.4.1. Термічне випаровування.....	94
9.4.2. Вибухове випаровування	97
9.4.3. Випаровування в потоці інертного газу (левітаційно-потоківий метод)	98
9.5. Розпилення розплаву.....	99
9.5.1. Електрогідродинамічне розпилення	99
9.5.2. Ударне розпилення.....	100

9.5.3. Контактне охолодження за допомогою водоохолоджуючого диску, або барабану .	100
9.6. Іонно-плазмові методи	102
9.6.1. Катодне і магнетронне розпилення	102
9.6.2. Іонно-променеве розпилення	103
9.6.3. Іонно-променеве перемішування	104
9.6.4. Іонна імплантація	104
9.6.5. Іонне осадження	105
9.6.6. Лазерна абляція.....	107
9.6.7. Математичне моделювання процесів лазерної абляції.....	108
9.7. Механічне подрібнення	112
9.7.1. Особливості механосинтезу	112
9.7.2. Ультразвукове диспергування макроскопічних частинок в розчинах	113
9.7.3. Подрібнення з застосуванням млинів.....	114
9.7.4. Метод протиточного помолу.....	114
9.7.5. Механохімічний синтез нанокompозитів і наночасток	115
9.8. Хімічне осадження з газової фази.....	118
9.9. Технології високоенергетичного синтезу	119
9.9.1. Детонаційний синтез	119
9.9.2. Плазмохімічний синтез	120
9.10. Технології осадження з розчинів	122
9.10.1. Осадження з колоїдних розчинів	123
9.10.2. Методи отримання ліофобних колоїдних розчинів	125
9.11. Золь-гель технологія	126
9.11.1. Золь-гель процес: загальні поняття	126
9.11.2. Золь-гель методи	126
9.11.3. Типи гелів.....	127
9.11.4. Золь-гель процес: етапність.....	127
9.11.5. Вплив рН на структуроутворення гелю	128
9.11.6. Старіння та визрівання гелю	129
9.11.7. Фактори впливу на перебіг процесу	130
9.11.8. Гель-золь процес.....	131
9.11.9. Вплив перенасичення на перебіг процесу.....	131
9.11.10. Пептизація гелів.....	132
9.11.11. Старіння гелю	132
9.12. Отримання НЧ TiO_2	133
9.12.1. Огляд методів отримання TiO_2	133
9.12.2. Методика золь-гель синтезу НЧ TiO_2	134
9.12.3. Модель перебігу процесу отримання НЧ TiO_2	134
9.13. Розклад нестабільних сполук	137
9.14. Відновні процеси	138
10. Вуглецеві наноструктури	139
10.1. Будова фуллеренових наноструктур	139
10.2. Властивості вуглецевих наноматеріалів	143
10.2.1. Експериментальні значення модуля пружності ВНТ	144
10.2.2. Механічні властивості наноматеріалів.....	145
10.3. Способи отримання ВНТ	148
10.3.1. Дуговий спосіб.....	148
10.3.2. Лазерне випаровування графіту.....	152
10.3.3. Синтез ВНМ з вуглецевмісних газів.....	153

10.3.4. Механізм росту вуглецевих наноструктур.....	158
10.3.5. Утворення фуллеренів за допомогою газофазного синтезу	162
10.4. Електронні властивості ВНТ	166
10.4.1. Електропровідність ВНТ	166
10.4.2. Польова електронна емісія ВНТ	167
10.5. Нанопристорі на основі ВНТ.....	168
10.5.1. Діод	168
10.5.2. Польовий транзистор	169
10.5.3. Холодні катоди на основі ВНТ	171
Висновки	173
Список використаних джерел	Ошибка! Закладка не определена.

Вступ

Початок XXI століття ознаменувався революційним початком розвитку нанотехнологій і наноматеріалів. Наноматеріали вже використовуються у всіх країнах світу, в найбільш важливих областях людської діяльності (промисловості, обороні, інформаційній сфері, радіоелектроніці, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині).

Аналіз зростання інвестицій, кількості публікацій з даної тематики, темпів впровадження фундаментальних і пошукових розробок, дозволяє зробити висновок про те, що в найближчих 20 років використання нанотехнологій і наноматеріалів буде одним з визначальних чинників наукового, промислового, економічного і оборонного розвитку держав. Деякі експерти навіть передбачають, що XXI століття буде століттям нанотехнологій (по аналогії з тим як XIX століття називали століттям пари, а XX століття - століттям атома і комп'ютера).

Такі перспективи вимагають оперативного впровадження в освітні програми дисциплін, необхідних для підготовки фахівців, здатних ефективно і на сучасному рівні вирішувати фундаментальні і прикладні завдання в області наноматеріалів і нанотехнологій.

Даний курс ставить перед собою мету сформуванню та закріплення міцних теоретичних знань студентів про структуру і властивості наноматеріалів, технології їх отримання, обробку та методи дослідження.

1. Наноматеріали та нанотехнології

Розробку нових матеріалів та технології їх отримання відносять до «ключових» аспектів основи економічної потужності і наукового потенціалу держави. Одним з пріоритетних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є наноматеріали і нанотехнології.

До наноматеріалів відносять дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм, і які володіють якісно новими властивостями, функціональними і експлуатаційними характеристиками.

До нанотехнологій можна віднести технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

Основні складові науки про наноматеріали:

- фундаментальні дослідження властивостей матеріалів на наномасштабному рівні;
- розвиток нанотехнологій як для цілеспрямованого створення наноматеріалів та пошуку і використання природних об'єктів з наноструктурними елементами;
- створення готових виробів з використанням наноматеріалів та інтеграція наноматеріалів і нанотехнологій в різні галузі промисловості і науки;
- розвиток засобів і методів дослідження структури і властивостей наноматеріалів
- розвиток методів контролю виробів і напівфабрикатів для нанотехнологій.

1.1 Історія розвитку наноматеріалів

У сучасному науково-методичному плані на можливість створення нових матеріалів шляхом збірки малорозмірних об'єктів (атомів, молекул або їх груп) вказав нобелівський лауреат Р. Фейнман в 1959 р. Термін «нанотехнологія» вперше запропонував японець Н. Танігучі в 1974 р.

На можливість створення матеріалів з розмірами зерен менше 100 нм, які повинні володіти багатьма цікавими і корисними властивостями в порівнянні з традиційними мікроструктурними матеріалами, вказав німецький учений Г. Глейтер в 1981 р. Німецький учений і незалежно від нього російський учений І.Д. Морохов ввели в наукову літературу уявлення про нанокристали. Пізніше Г. Глейтер ввів в науку терміни: нанокристалічні, наноструктурні, нанофазні та нанокомпозитні матеріали.

1.2 Причини розвитку наноматеріалознавства

- прагнення до мініатюризації виробів;
- унікальні властивості матеріалів в наноструктурному стані;
- необхідність розробки і впровадження нових матеріалів з якісно і кількісно новими властивостями;
- розвиток нових технологічних прийомів і методів самоорганізації;

- практичне впровадження сучасних приладів дослідження і контролю наноматеріалів (зондова мікроскопія, ретгенівські методи, нанотвердість);
- розвиток і впровадження нових технологій (іонно-плазмові технології обробки поверхні і створення тонких шарів і плівок, технологій, що є послідовністю процесів літографії, гальваніки, технологій отримання і формування нанопорошків, тощо).

Розвиток фундаментальних і прикладних уявлень про наноматеріали і нанотехнології вже найближчими роками може привести до кардинальних змін в багатьох сферах людської діяльності: у матеріалознавстві, енергетиці, електроніці, інформатиці, машинобудуванні, медицині, сільському господарстві, екології. Разом з комп'ютерно-інформаційними технологіями і біотехнологією, нанотехнології є фундаментом науково-технічної революції в XXI столітті.

1.3 Термінологія

Найпростіший підхід пов'язаний з геометричними розмірами структури матеріалів. Згідно такого підходу матеріали з характерним розміром мікроструктури від 1 до 100 нм називають наноструктурними (або нанофазними, нанокристалічними, супрамолекулярними, тощо).

Вибір нанодіапазону розмірів визначається :

- існуванням розмірних ефектів і кристалітів з характерними розмірами для різних фізичних явищ. Нижня межа вважається пов'язаною з нижньою межею симетрії нанокристалічного матеріалу, для кристалів з ОЦК і ГЦК ґратками такий критичний розмір дорівнює трьом координаційним сферам, що, наприклад, для випадку заліза складає близько 0,5 нм, а для нікелю - близько 0,6 нм. Величина верхньої межі обумовлена тим, що помітні зміни фізичних властивостей матеріалів починаються при розмірі зерен нижче 100 нм.



- впливом поверхонь розділу фаз в наноматеріалах на їх фізичні властивості; Відповідно, розмір зерен (D) в наноматеріалах визначається в інтервалі декількох нанометрів, тобто в інтервалі, коли об'ємна частка поверхонь розділу в загальному об'ємі матеріалу складає приблизно $dV \geq 50\%$. Ця частка приблизно оцінюється із співвідношення $dV \sim \frac{3l}{D}$, де l - ширина приграничної області. При значенні l близько 1 нм 50% поверхні розділу досягається при $D = 6$ нм.
- найбільшим розміром одного із структурних елементів, що повинен бути рівний або менший за характерний розмір певного фізичного явища (для міцністних властивостей – розмір бездефектного кристалу, для магнітних властивостей – розмір однодоменного кристалу, для електропровідності – довжина вільного пробігу електронів).

1.4. Основні класифікації наноматеріалів

Відповідно до приведеної термінології наноматеріали можна розділити на чотири основні категорії.

Перша категорія включає матеріали у вигляді твердих тіл, розміри яких в одному, двох або трьох просторових координатах не перевищують 100 нм. До таких матеріалів можна віднести нанорозмірні частки (нанопорошки), нанодріт і нановолокна, дуже тонкі плівки (завтовшки до 100 нм), нанотрубки, тощо. Такі матеріали можуть містити від одного структурного елементу або кристаліту (для часток порошку) до декількох шарів (для плівки). У зв'язку з цим першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малим числом структурних елементів або наноматеріали у вигляді нановиробів.

Друга категорія включає матеріали у вигляді малорозмірних виробів з характеризуючим розміром в зразковому діапазоні 1 мкм - 1 мм (дріт, плівка, фольга). Такі матеріали містять значне число структурних елементів і їх можна класифікувати як наноматеріалів з великим числом структурних елементів (кристалітів) або наноматеріали у вигляді мікровиробів.

Третя категорія є масивними (або об'ємними) наноматеріалами з розмірами в макродіапазоні (більше декількох мм). Такі матеріали складаються з дуже великого числа нанорозмірних елементів (кристалітів) і фактично є полікристалічними матеріалами з розміром зерна 1-100 нм. У свою чергу третю категорію наноматеріалів можна розділити на два класи.

- У перший клас входять однофазні (однорідні) матеріали, структура і хімічний склад яких змінюється за об'ємом матеріалу лише на атомному рівні. Їх структура, як правило, знаходиться в стані далекому від рівноваги. До таких матеріалів відносяться, скло, гель, пересичені тверді розчини, тощо.
- До другого класу можна віднести мікроструктурно-неоднорідні матеріали, які складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) з різною структурою і складом. Це багатофазні матеріали, наприклад, на основі складних металевих сплавів. Друга і третя категорії наноматеріалів підпадають під вузькі визначення нанокристалічних або нанофазних матеріалів [5-8].

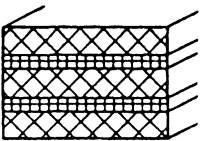
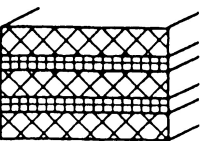
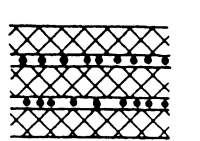
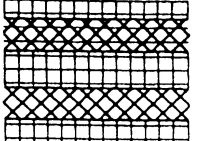
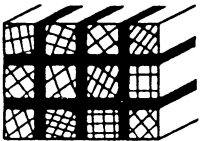
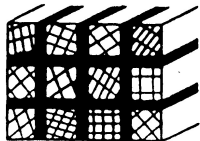
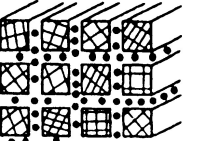
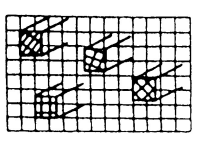
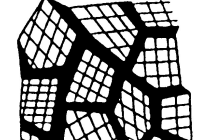
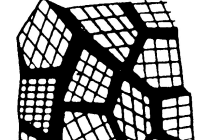
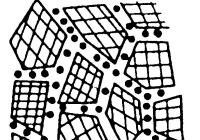
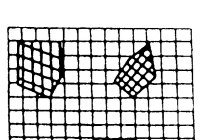
До четвертої категорії відносяться композиційні матеріали, що містять в своєму складі компоненти з наноматеріалів. При цьому як компоненти можуть бути наноматеріали, віднесені до першої категорії (композити з наночастками і нановолокнами, вироби із зміненою іонною імплантацією, поверхневим шаром або тонкою плівкою) і другої категорії (наприклад, композити зміцнені волокнами і частками з наноструктурою, матеріали з модифікованим наноструктурним поверхневим шаром або покриттям). Можна виділити також композиційні матеріали із складним використанням наноконпонентів.



1.5. Основні типи структур наноматеріалів

Властивості наноматеріалів в значній мірі визначаються характером розподілу, формою і хімічним складом кристалітів (нанорозмірних елементів), з яких вони складаються. У зв'язку з цим доцільно класифікувати структури наноматеріалів по цих ознаках. За формою кристалітів наноматеріали можна розділити на шаруваті (пластинчасті), волокнисті (стовпчасті) і рівновісні. Товщина шару, діаметр волокна і розмір зерна при цьому набувають значень порядку менш ніж 100 нм. Виходячи з особливостей хімічного складу кристалітів і їх границь, наноматеріали поділяють на чотири групи.

- До першої відносять такі матеріали, в яких хімічний склад кристалітів і границь розділу фаз є однаковий. Їх називають також однофазними. Прикладами таких матеріалів є чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою і шаруваті полікристалічні полімери.
- До другої групи відносять матеріали, в яких склад кристалітів відрізняється, але границі є ідентичними по своєму хімічному складу.
- Третя група включає наноматеріали, в яких як кристаліти, так і границі мають різний хімічний склад.
- До четвертої групи відносять наноматеріали, в яких нанорозмірні одиниці (частки, волокна) розподілені в матриці, що має інший хімічний склад. До цієї групи відносяться зокрема дисперсно-зміцнені матеріали.

Характер розподілення	Кристалітний			Матричний
	склад кристалітів і границь однаковий	склад кристалітів різний, границь - однаковий	склад і кристалітів і границь різний	кристаліти розподілені в матриці іншого складу
Форма кристалітів:				
Шарувата				
Волокниста				
Рівновісна				

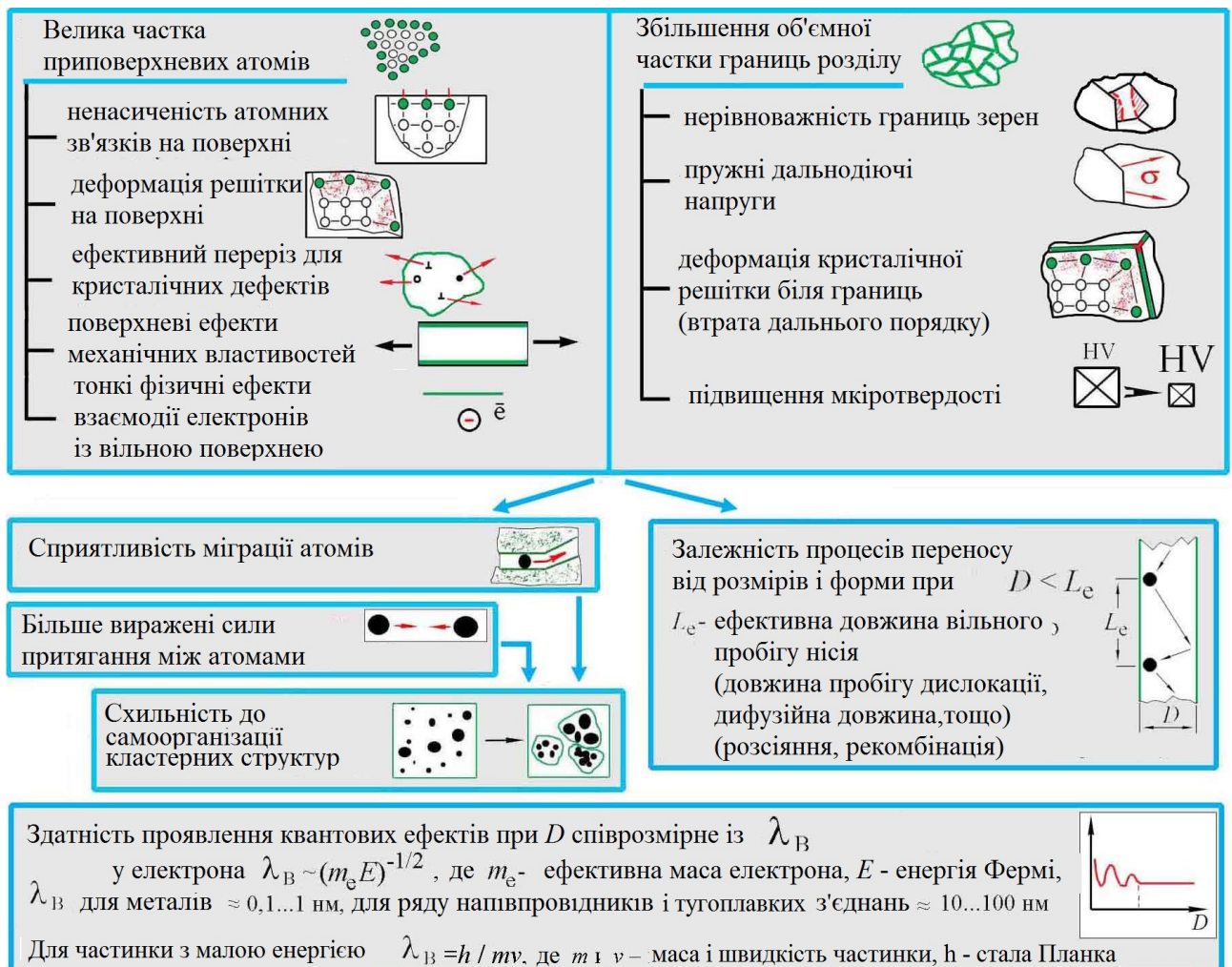
1.6. Фізичні причини специфіки наноматеріалів

Найбільші зміни властивостей наноматеріалів і наночасток настають в діапазоні розмірів кристалітів порядку 10-100 нм.

Для наночасток частка атомів, що знаходяться в тонкому поверхневому шарі (його товщину приймають як правило порядку 1 нм), в порівнянні з мезо- і мікрочастками помітно зростає. Дійсно, частка приповерхневих атомів буде пропорційна відношенню площі поверхні частки S до її об'єму V . Якщо позначити характерний розмір частки (кристаліту) як D , то: $S/V \sim D^2/D^3 \sim 1/D$.

В поверхневих атомах, на відмінну від тих, що знаходяться в об'ємі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами.

Для атомів, що знаходяться на виступах і уступах поверхні ненасиченість зв'язків ще вища. В результаті в приповерхневому шарі виникають сильні спотворення кристалічної решітки і навіть може відбуватися зміна типу ґратки.



Іншим аспектом, є той факт, що вільна поверхня є стоком нескінченної ємкості для точкових і лінійних кристалічних дефектів (в першу чергу вакансій і дислокацій). При малих розмірах часток цей ефект помітно зростає, що може призводити до виходу більшості структурних дефектів на поверхню і очищення матеріалу від дефектів

структури і хімічних домішок. Було встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням в порівнянні з внутрішніми об'ємами металевого матеріалу, що визначає виникнення ряду фізичних ефектів, наприклад, фізичної межі текучості.

Для наночасток весь матеріал працюватиме як приповерхневий шар, товщина якого оцінюється в діапазоні порядку 0,5-20 мкм. Можна також вказати на тонкі фізичні ефекти, що виявляються в специфічному характері взаємодії електронів з вільною поверхнею.

Причиною специфіки властивостей наноматеріалів є збільшення об'ємної частки границі розділу із зменшенням розміру зерен або кристалітів в наноматеріалах. При цьому можна виділити об'ємну частку наступних складових: границя розділу, границя зерен і потрійних стиків.

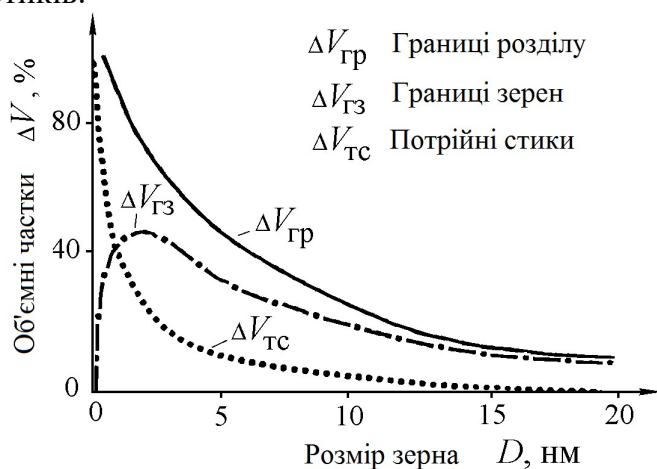


Рис.1.6. Залежність значень об'ємних часток розділу, границі зерен і потрійних стиків від розмірів зерен

Об'ємну частку межі розділу можна оцінити по формулі: $\Delta V_{Гр} = 1 - [(D-s)/D]^3$, де s - товщина границі розділу (порядку 1 нм), а D - характерний розмір зерна або кристаліту. Об'ємну частку границі зерен знаходимо по формулі: $\Delta V_{ГЗ} = [3s(D-s)^2]/D^3$.

Об'ємну частку потрійних стиків як різницю: $\Delta V_{ТС} = \Delta V_{Гр} - \Delta V_{ГЗ}$.

На рисунку представлені розраховані по цих формулах залежності об'ємних часток від розмірів зерен [6,7]. Із зменшенням розміру зерна від 1 мкм до 2 нм об'ємна частка міжзеренної компоненти (границь розділу) збільшується з 0,3 до 87,5 %.

Об'ємні частки міжзеренної і внутрішньозеренної компонент досягають свого значення (50%) при розмірі зерна порядку 5 нм. Після зменшення розміру зерна нижче 10 нм починає сильно зростати частка потрійних стиків. З цим пов'язують аномальне падіння твердості в цьому інтервалі розмірів зерен.

Комплексні експериментальні дослідження показали, що границі зерен носять нерівноважний характер, обумовлений присутністю зернограничних дефектів з високою щільністю. Ця нерівноважність характеризується надлишковою енергією границь зерен і наявністю далекодіючої пружної напруги; границі зерен мають впорядковану будову, а джерелами пружних полів виступають зернограничні дислокації і їх комплекси. Нерівноважність границь зерен викликає виникнення високої напруги і спотворення кристалічної решітки, зміну міжатомних відстаней і

появу значних зсувів атомів, аж до втрати далекого порядку. Результатом є значне підвищення мікротвердості.

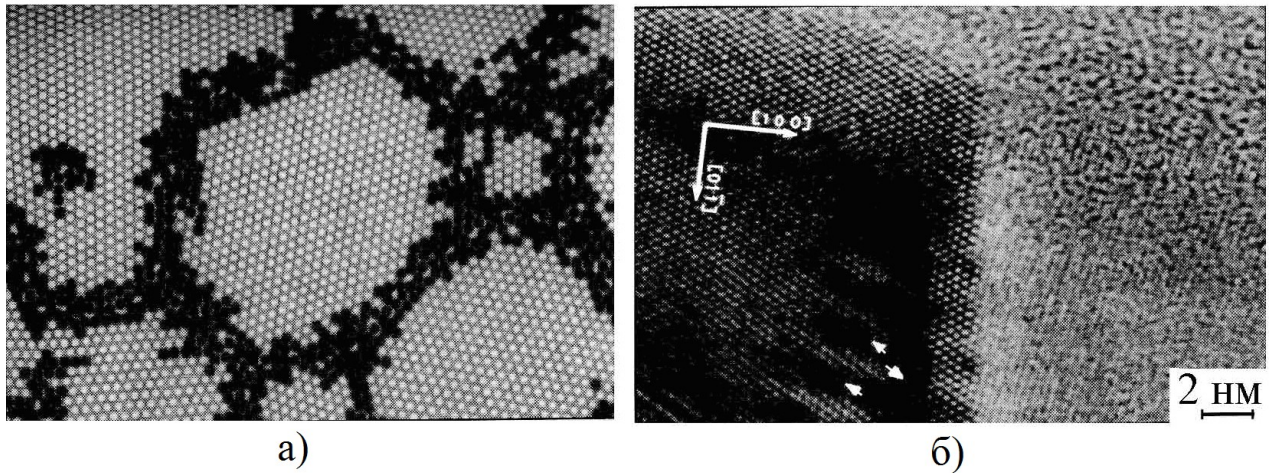


Рис.1.7.: а) - атомна модель наноструктурного матеріалу (чорним позначені атоми зернограничної області в яких зсув перевищує 10 % від міжатомних відстаней); б) - границі зерен в наноструктурній міді (значками відмічено внесені зернограничні дислокації)

Важливим чинником, що діє в наноматеріалах є також схильність до появи кластерів. Полегшення міграції атомів (груп атомів) вздовж поверхні і по границях розділу, наявність сил тяжіння між ними, які для наноматеріалів є більшими порівняно із традиційними матеріалами, часто призводять до процесів самоорганізації острівкових, стовпчастих та інших кластерних структур. Цей ефект використовують для створення впорядкованих наноструктур для оптики і електроніки.

Ще одну причину специфіки властивостей наноматеріалів пов'язують з тим, що при процесах перенесення (дифузія, пластична деформація) має місце певна ефективна довжина вільного пробігу носіїв цього перенесення L_e .

При характерних розмірах в області протікання менших L_e , перенесення починає сильно залежати від розмірів і форми. У випадку наноматеріалів, як L_e можуть виступати, наприклад, дифузійна довжина і довжина вільного пробігу дислокацій. Для матеріалів з розмірами кристалітів в нижньому нанодіапазоні $D < 10$ нм є можливість прояву квантових розмірних ефектів. Такий розмір кристалітів стає співмірним з довжиною дебройлівської хвилі для електрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$ (m_e - ефективна маса електрона, E - енергія Фермі). Для металів $\lambda_B \approx 0,1-1$ нм, а для напівпровідників, напівметалів і тугоплавких з'єднань перехідних металів $\lambda_B \approx 10-100$ нм. Для будь-якої частки з малою енергією (швидкість $v \ll$ швидкості світла c) довжина хвилі де Бройля визначається як $\lambda_B = h/mv$, де m і v - маса і швидкість частинки, а h - стала Планка. Квантові ефекти виражатимуться зокрема у вигляді осцилюючої зміни електричних властивостей, наприклад провідність.

Основні області застосування наноматеріалів і нанотехнологій на даний час: Конструкційні та інструментальні матеріали, виробничі технології (зокрема захист поверхні матеріалів), триботехніка, воєнна галузь, ядерна енергетика, електронна техніка (зокрема виробництво електромагнітів), медицина і біотехнологія.

2. Дисперсні системи

2.1. Характеристики дисперсних систем

Дисперсною називають систему, в якій одна речовина розподілена в середовищі іншої, причому між частинками і дисперсійним середовищем є межа розділу фаз. Дисперсні системи складаються з дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Дисперсна фаза - це частинки, розподілені в середовищі.

Дисперсійне середовище - матеріальне середовище, в якому знаходиться дисперсна фаза, основна ознака - неперервність.

Поверхня розділу фаз характеризується морфологією і гетерогенністю. Морфологія характеризується:

1) ступенем дисперсності: $D' = \frac{\sum S}{V}$, $[\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}]$, де $\sum S$ - сумарна міжфазна поверхня або поверхня всіх частинок дисперсної фази; V - об'єм частинок дисперсної фази. За ступенем дисперсності виділяють класи дисперсних систем:

- грубодисперсні системи - системи, розмір частинок дисперсної фази в яких перевищує 10^{-7} м.

- колоїдні системи – системи, розмір частинок дисперсної фази для яких складає 10^{-7} – 10^{-9} м; колоїдні системи характеризуються гетерогенністю, тобто наявністю поверхонь розділу фаз і великим значенням питомої поверхні дисперсної фази.

Додатково виділяють молекулярно (іонно) -дисперсні системи, які формально є розчинами, тобто гомогенними системами, оскільки в них немає поверхонь розділу фаз.

2) дисперсністю - величиною, зворотною до мінімальному розміру:

$$D = \frac{1}{x} d \left[\frac{1}{\text{см}}; \frac{1}{\text{м}} \right];$$

3) питомою поверхнею: $S_0 = \sum \frac{S}{m}$, $[\text{м}^2/\text{кг}; \text{см}^2/\text{г}]$; $S_0 = \sum \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{D'}{\rho}$, де m - маса частинок дисперсної фази.

4) кривизною поверхні: $H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV}$.

$$\text{Для частинки неправильної форми: } H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

де r_1 і r_2 - радіуси кривизни поверхонь при проходженні через поверхню і нормаль до неї в даній точці двох перпендикулярних площин.

5) розміром тіла по трьох осях, причому визначальним є мінімальний.

Дисперсні системи класифікують перш за все за розміром частинок дисперсної фази (ступінь дисперсності); крім того, їх розділяють на групи, що розрізняються за природою і агрегатному стану дисперсної фази і дисперсійного середовища. Якщо дисперсійним середовищем є рідина, а дисперсною фазою - тверді частинки, система називається суспензією; якщо дисперсна фаза є крапельками рідини, то систему називають емульсією.

Емульсії, у свою чергу, підрозділяють на два типи:

- прямі, або "масло у воді" (коли дисперсна фаза - неполярна рідина, а дисперсійне середовище - полярна рідина);
- зворотні "вода в маслі" (коли полярна рідина диспергує в неполярній). Серед дисперсних систем виділяють також піну (газ диспергує в рідині), пористі тіла (тверда фаза, в якій диспергують газ або рідина).

2.2. Класифікація дисперсних систем.

До ліофільних колоїдних систем відносять термодинамічно стійкі гетерогенні системи, які володіють порівняно невеликим надлишком поверхневої енергії та утворюються в результаті самовільного диспергування макрофази чи асоціації молекул. Агрегативна стійкість ліофільних колоїдів носить термодинамічний характер завдяки тому, що поверхнева енергія компенсується складовою ентропії.

Ліофобні і ліофільні колоїди відрізняються по величині міжфазного натягу σ , яка може бути більшою чи меншою від граничного значення σ_{\max} , при яких поверхнева енергія компенсується ентропійною складовою:

$$\sigma_{\max} = \frac{bkT}{a^2}$$

де σ_{\max} - міжфазний натяг на межі розділу фаз, Дж/м²; b - коефіцієнт, значення якого для реальних дисперсій знаходиться в межах 10-20; a - розмір частки, м. Значення міжфазного натягу для часток з радіусом $\sim 10^{-8}$ м складає $(0,1-1) \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Ліофобні дисперсні системи, ($\sigma > \sigma_{\max}$) термодинамічно нестійкі, і їх стабільність має кінетичний характер.

Ліофільні дисперсні системи ($\sigma < \sigma_{\max}$), зберігають двофазність і утворюються самовільно під дією ентропійного фактору.

2.3. Ліофільні системи

Ліофільні системи – такі системи, в яких дисперсна фаза взаємодіє з дисперсійним середовищем і за певних умов здатна в ній розчинитися. Ці системи характеризуються малим значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз. Вільна енергія Гельмгольца системи $\Delta F < 0$.

$$\Delta F = \Delta U - TdS; \Delta S > 0;$$

$$\Delta U = W_{\text{ког}} - W_{\text{сольв}},$$

де $W_{\text{ког}}$ – робота когезії;

$W_{\text{сольв}}$ - робота сольватації.

$$\text{При } \Delta U > 0, \Delta U < 0 \Rightarrow TdS > \Delta U.$$

Когезія – зчеплення частин твердого тіла (рідини) при їхньому контакті; зумовлена силами міжатомарного притягання різної природи, кількісною характеристикою когезії є енергія когезії, яка еквівалентна роботі, яку потрібно виконати, щоб віддалити на нескінченність когезійно зв'язані частинки. Подолання сил притягання при роз'єднанні гомогенного тіла на частинки вимагає здійснення роботи,

яка називається роботою когезії $W_{\text{ког}}$. У випадку рідин оборотна робота когезії дорівнює подвоєному значенню питомої вільної поверхневої енергії. Для твердих тіл використовують поняття когезійної міцності - гранично високої міцності, яку б мало дане тіло при ідеальній (бездефектній) структурі. Для ліофільних розчинів одиницею структури є макромолекула.

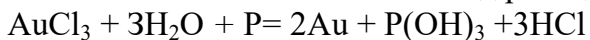
2.4. Ліофобні системи (золі)

Ліофобні системи – такі системи, в яких дисперсна фаза не взаємодіє з дисперсійним середовищем і не розчиняється в ньому. Для них $\Delta F > 0$. Диспергування в цьому випадку здійснюється або за рахунок зовнішньої роботи, або за рахунок інших процесів, що відбуваються в системі спонтанно (хімічна реакція) і характеризуються високим значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз, що відповідає малому значенню енергії сольватації. Золі стійкі лише за присутності стабілізаторів. Для ліофобних колоїдів одиницею структури є складний багатокомпонентний агрегат змінного складу – міцела.

При адсорбції речовин на межі розділу фаз поверхневий натяг може зменшуватися, підвищуватися або залишатися незмінним.

2.5. Золі металів та оксидів

Вперше отримані в 1857 році з використанням реакцій відновлення М.Фарадеем; синтезовано червоний золь золота з частинками 2-50 нм. Хід реакції:



Золі оксидів типово отримують за допомогою реакцій конденсації. Приклад – реакція гідролізу неорганічних солей металів (або алкоксилів металів).

Золі можуть тривалий час існувати в рідкій фазі не осідаючи і не коагулюючи завдяки участі в броунівському русі молекул розчину і слабких міжкластерних взаємодій, зарядовому відштовхуванню і пасивації поверхні.

Розмір колоїдних кластерів, що утворюються, визначається умовами реакції, природою розчинника і стабілізатора, часом, температурою реакції та перенасиченням розчинів. Процес утворення кластерів пов'язаний з нуклецією (гомогенною або гетерогенною) з розчину, тому збільшення розмірів кластерів і запобігання їх коагуляції пов'язане з пасивацією їх поверхні. Наприклад, пасиваторам може виступати тіол, трифенілфосфін та його похідні, фенатролін, тощо.

2.6. Поверхнево-активні речовини

При розчиненні таких дифільних молекул у воді термодинамічно вигідніше виявляється їх концентрація на поверхні розчину, коли полярні частини знаходяться у воді, а неполярні вуглеводневі «хвости» орієнтуються до повітряної фази, молекули якої також неполярні. Це справедливо не тільки для межі розділу вода-повітря, але і для будь-яких фаз, що відрізняються ступенем полярності молекул. В цьому випадку молекули ПАВ орієнтуються так, щоб їх полярна частина була направлена у бік фази,

утвореної полярнішими молекулами, а неполярна, відповідно, - у бік фази, утвореної менш полярними молекулами. В результаті описаного процесу енергія молекул, що знаходяться в поверхневих шарах (поверхневий натяг), зменшується. Поверхнево-активні речовини відрізняються невисокою розчинністю як в полярних, так і в неполярних середовищах.



Рис.2.6. Поверхнево-активні речовини (ПАР) - речовини, які при адсорбції на межі розділу знижують її поверхневий натяг

Залежно від природи гідрофільної групи ПАР підрозділяються на катіонні (включають первинні, вторинні, третинні аміни і четвертинні амонієві основи), аніонні (містять карбоксильні, сульфоефірні, сульфогрупи) та неіонні. Дія ПАР у водних розчинах ґрунтується на структуризації молекул води навколо неполярних вуглеводневих радикалів ПАР, що зменшує ентропію системи.

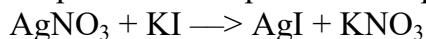
Речовини, які збільшують поверхневий натяг називають поверхнево-інактивними речовинами (ПІР). Вони зазвичай є низькомолекулярними органічними або неорганічними електролітами (солі, кислоти, луги), які дисоціюють на іони, що мають високу спорідненість до води. Такі іони прагнуть перейти з поверхні розчину в об'єм; особливістю ПІР є їх висока розчинність в сильнополярних середовищах (воді).

Можливі випадки, коли розчинена речовина практично не впливає на поверхневий натяг розчину, а рівномірно розподіляється між об'ємом і поверхнею розчину. Такі речовини називають поверхнево-неактивними речовинами (ПНР). Приклад ПНР - розчин цукру у воді.

3. Міцела

3.1. Будова колоїдної міцели

Ліофобні колоїди володіють дуже високою поверхневою енергією і тому є термодинамічно нестійкими; це робить можливим саомовільний процес зменшення ступеня дисперсності дисперсної фази (тобто об'єднання частинок в крупніші агрегати) - коагуляцію золів. Проте золям властива здатність зберігати ступінь дисперсності, тобто бути агрегативно стійкими, що обумовлено, по-перше, зниженням поверхневої енергії системи завдяки наявності на поверхні частинок дисперсної фази подвійного електричного шару і, по-друге, наявністю кінетичних перешкод для коагуляції у вигляді електростатичного відштовхування частинок дисперсної фази, що мають одноіменний електричний заряд. Будова структурної одиниці ліофобних колоїдів - міцели - може бути показано лише схематично, оскільки міцела не має певного складу. Розглянемо будову колоїдної міцели на прикладі гідрозолу йодиду срібла, що отримується взаємодією розбавлених розчинів нітрату срібла і йодиду калію.



Колоїдна міцела золя йодиду утворена мікрокристалом йодиду срібла, який здатний до вибіркової адсорбції з навколишнього середовища катіонів Ag^+ або іодид-іонів. Якщо реакція проводиться за надлишку йодиду калію, то кристал адсорбуватиме іодид-іони; при надлишку нітрату срібла мікрокристал адсорбує іони Ag^+ . В результаті цього поверхня мікрокристалу набуває негативний або позитивний заряд; іони, що надають йому цей заряд, називаються потенціаловизначальними, а сам заряджений кристал - ядром міцели.

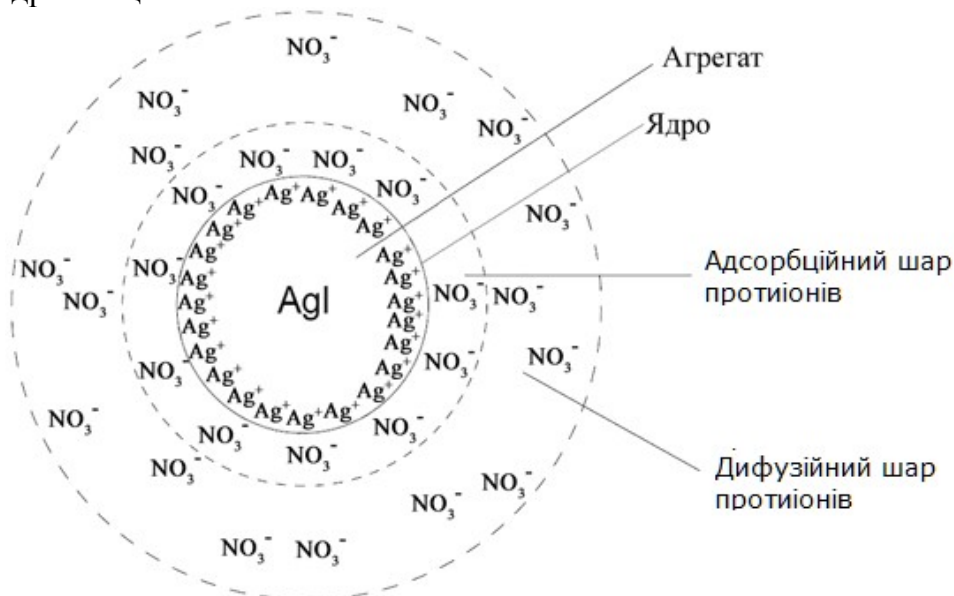


Рис.3.1. Будова колоїдної міцели: $[\text{AgI}]_m$ – агрегат, $[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+$ – ядро, $\{[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}$ – колоїдна частинка, $\{[\text{AgI}]_m n\text{Ag}^+ (n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+} x\text{NO}_3^-$ – міцела

Заряджене ядро притягує з розчину іони з протилежним зарядом - протиіони; на поверхні розділу фаз утворюється подвійний електричний шар. Деяка частина протиіонів адсорбується на поверхні ядра, утворюючи адсорбційний шар протиіонів;

ядро разом з адсорбованими на ній протиіонами називають колоїдною частинкою або гранулою. Решта протиіонів, число яких визначається, виходячи з правила електронейтральності міцели, складає дифузний шар протиіонів; протиіони адсорбційного і дифузного шарів знаходяться в стані динамічної рівноваги адсорбції - десорбції. Міцела золя іодиду срібла, отриманого в надлишку іодиду калію може бути описана наступним чином: $\{[AgI]_m nI^- (n-x)K^+\}^{x-} \cdot x K^+$, (потенціаловизначальні іони – аніони I^- , протиіони - іони K^+)

При отриманні золя іодиду срібла в надлишку нітрату срібла колоїдні частинки матимуть позитивний заряд: $\{[AgI]_m nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-\}^{x+} \cdot x NO_3^-$

3.2. Критична концентрація міцелоутворення

Оскільки будь-яка система прагне до максимуму ентропії, то досягши деякої критичної концентрації міцелоутворення (ККМ), молекули води та іони ПАР починають утворювати асоціати-міцели. Утворення міцел веде до звільнення частини структурованої води що зменшує вільну енергію системи та є термодинамічно вигідним. Наявність міцел в колоїдному розчині фіксується за змінами електропровідності, густини, в'язкості, розсіювання розчином світла. Величина ККМ залежить від природи ПАР, довжини вуглеводневого радикала, електроліту, рН розчину. Чим довшим є вуглеводневий радикал і слабкішою полярна група, тим менше ККМ.

3.3. Міцелярні наноструктури

При концентрацій ПАР, близьких до ККМ, міцелами є сферичні утворення, в яких полярні групи контактують з водою, а гідрофобні радикали знаходяться всередині міцели, утворюючи неполярне ядро. Можливе утворення декількох типів міцел - сферичні, циліндричні, гексагонально упаковані, ламелярні.

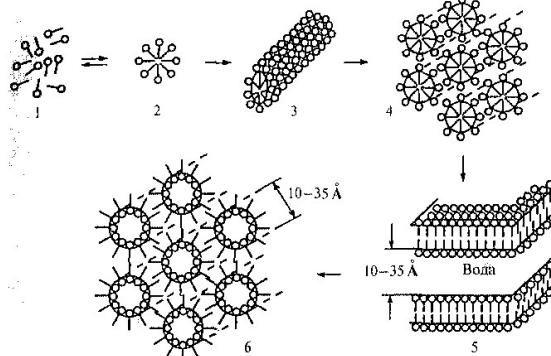


Рис.3.3. Структури, організовані у результаті дії ПАР: 1 - мономери, 2- міцела, 3- циліндрична міцела, 4-гексагонально упаковані циліндричні міцели; 5 - ламелярна міцела; 6 - гексагонально упаковані краплі води в зворотній міцелярній системі

Системи міцел виступають у вигляді одновимірних, двовимірних і тривимірних наноструктур, що включають від десятків до сотень складових молекул на міцелу.

Нерозчинні у воді молекули ПАР можуть розчинятися в неполярних середовищах. В цьому випадку також спостерігається утворення міцел при

концентраціях більших ККМ; перебіг процесу визначається взаємодією між полярними групами ПАР, формується структура для якої гідрофобні частини молекул ПАР направлені назовні міцели, а полярні групи – досередини. Як результат, в міцелі формується нанорезервуар з водою - зворотна міцела. Важливою властивістю міцел є їх здатність збільшувати розчинність вуглеводнів у водних міцелярних розчинах з формуванням мікроемульсій. При цьому швидкість хімічних реакцій в такій системі визначається концентрацією міцел – міцелярний каталіз.

3.4. Формування кластерів в емульсіях

Мікроемульсії (наноемульсії) є термодинамічно стабільними дисперсіями рідин, що не змішуються. Мікроемульсії відносяться до ліофільним дисперсним системам і утворюються або шляхом самовільного диспергування незмішуваних рідин в результаті зниження поверхневої енергії міжфазних границь, або в процесі утворення зворотних міцел. Мікроемульсіями є багатокомпонентні системи, що включають бішарові, циліндричні, сферичні міцели.

Властивості мікроемульсій визначаються розміром і формою компонент дисперсної фази, а також характеристиками міжфазних адсорбційних шарів. В мікроемульсійній системі компоненти дисперсної фази постійно стикаються, руйнуються та формуються знову з постійним обміном їх складу. Процес зіткнення міцел визначається їх дифузійною, процес обміну вмістом регулюється взаємодією адсорбційних шарів ПАР і гнучкістю міжфазної поверхні.

3.5. Синтез у зворотніх міцелах

Зворотні міцели і емульсії активно використовуються для синтезу нанокластерів, при цьому внутрішній об'єм зворотної міцели використовується як нанореактор для проведення в ньому хімічних реакцій отримання кластерів. З цією метою змішуються дві зворотні мікроемульсійні системи, водні фази яких містять речовини А і В, які в ході реакції утворюють важкорозчинну сполуку С.

3.6. Організація і самоорганізація колоїдних структур

Самоорганізація і еволюція колоїдної наносистеми закладена у високорозвинутій поверхні і термодинамічній нестійкості колоїдних кластерів. Надлишок вільної енергії, обумовлений наявністю поверхні розділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем, стимулює протікання різних процесів, що призводять до зменшення вільної енергії Гельмгольца.

Без урахування хімічного потенціалу $dF = -TdS + d(\sigma s)$, де s - величина поверхні розділу фаз, σ - поверхневий натяг. Термодинамічна умова $dF < 0$ може досягатися за рахунок зміни ентропії або енергії поверхні. У разі зміни енергії це відбувається за рахунок зменшення поверхні розділу $\sigma ds < 0$ або зменшення міжфазної поверхневої енергії $Sd\sigma < 0$. При зменшенні міжфазної поверхні збільшується середній розмір кластера і може відбутися розділення колоїду на дві фази - тверду і рідку.

Злипанню кластерів перешкоджає енергетичний бар'єр - E_{el} , пов'язаний з кластером електростатичним відштовхуванням. Так, якщо $E_d \gg kT$, то система агрегативно стійка і збільшення частинок не відбувається. У разі $E_{el} \gg kT$ кожне зіткнення кластерів приводить до утворення агрегатів, причому швидкість їх утворення лімітуватиметься швидкістю дифузії дисперсного середовища.

Параметром, що характеризує процес такої швидкої коагуляції, є швидкість коагуляції, яка знижується при зменшенні концентрації електроліту. Це призводить до випадку повільної коагуляції.

Коагуляція золів призводить до отримання агрегатів, фрактальна розмірність яких залежить від типу коагуляції. Для агрегатів, отриманих в умовах повільної коагуляції, фрактальна розмірність більша, ніж для агрегативної після швидкої коагуляції, що свідчить про вищу організацію в першому випадку. Взаємодія кластерів на великих відстанях призводить до формування ансамблів вже на мікроскопічному рівні, що володіють фазовою стійкістю. Такі впорядковані утворення носять назву періодичних колоїдних структур.

3.7. Міцелярна організація нанокластерів

У розчинах ПАР виникає не тільки самоорганізація молекул в міцелах, але і з'являється можливість організації кластерів металів і оксидів металів, отриманих за допомогою міцелярної методики. На мал. приведені схеми організації ПАР на різних поверхнях розділу, а також прямі і зворотні міцели.

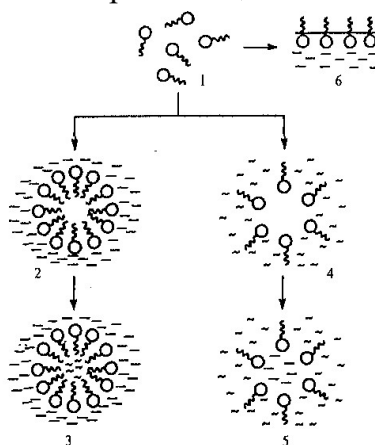


Рис.3.7. Схема організації в розчинах ПАР: 1- розчин ПАР; 2 - пряма міцела в водному розчині; 3 - пряма міцела в неполярній рідині; 4 - зворотня міцела в неполярній рідині; 5 - зміна розчинності полярної фази зворотною міцелою; 6 - адсорбційний шар ПАР на поверхні розділу водний розчин – повітря

Близькі до насичення по концентрації шари ПАР на поверхнях розділу вода - повітря, вода - масло, полярна тверда поверхня - розчин ПАР можуть мати високий ступінь впорядкування, при якому всі молекули ПАР орієнтовані перпендикулярно поверхні розділу так, щоб полярні групи ПАР контактували б з полярною фазою

3.8. Електрична будова міцели

Ліюфільні золі - термодинамічно рівноважні дисперсні системи. Ліюфобні золі зазвичай характеризують як колоїдні системи, що надзвичайно чутливі до додавання електролітів, що є їх специфічною особливістю.

Висока чутливість ліюфобних золів до електролітів обумовлена наявністю на поверхні часток подвійного електричного шару. При взаємному зближенні часток виникають сили відштовхування між дифузними іонними атмосферами, створюється енергетичний бар'єр, який і визначає агрегативну стійкість системи. Між частками можуть виявлятися сили відштовхування електростатичної природи, обумовлені формуванням на поверхні часток гідрофільних полімолекулярних шарів рідини.

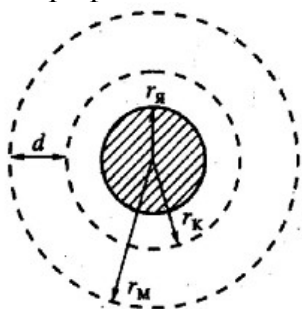


Рис.3.8. Електрична будова міцели

Дана модель враховує той факт, що протиіони розташовуються в два шари - щільний і дифузний, і що поверхнею ковзання частинки в розчині є границя розділу між цими шарами. У зв'язку з цим розглядаються три заряджені сфери. Перша сфера - поверхня ядра з параметрами Q і $r_я$; Друга сфера - поверхня колоїдної частинки з радіусом $r_к$ і зарядом $-Q + x$ (x - загальний заряд тих протиіонів, які залишаються в дифузному шарі). Третя сфера - це умовна поверхня, до якої можна «прив'язати» заряд дифузної частини протиіонів ($-x$).

4. Подвійний електричний шар

4.1. Механізми утворення подвійного електричного шару (ПЕШ)

- Диссоціативний - ПЕШ утворюється в результаті переходу електронів або іонів з однієї фази в іншу (при емісії електронів з поверхні металу утворюється електронна хмара); аналогічно утворюється ПЕШ на міжфазній поверхні між розчином та частинкою – в розчинник переходять іони, що сильніше гідратуються. В результаті на поверхні колоїдних часток утворюється надлишок потенціаловизначальних іонів, який компенсується надлишком іонів протилежного знаку (протиіонів), локалізованих на межі розділу фаз в об'ємі дисперсійного середовища (автоадсорбція).
- Асоціативний – ПЕШ утворюється при селективній адсорбції в міжфазному шарі потенціаловизначальних іонів, що входять до складу речовини дисперсної фази; приклад – адсорбція іонів електролітів.
- Орієнтаційний – ПЕШ утворюється в результаті орієнтації полярних молекул (частинок) усередині фаз, для забезпечення мінімального значення поверхневого натягу на межі розділу. Приклад – адсорбція недисоційованих полярних молекул, що знаходяться в розчині.

4.2. Теорії будови подвійного електричного шару

Перша теорія будови ПЕШ була розвинена Гельмгольцом і Перреном – ПЕШ подібний до плоского конденсатора, внутрішня обкладка якого знаходиться в твердій фазі, а зовнішня - в рідині паралельно поверхні ядра на відстані порядку діаметра іона. Потенціал електричного поля усередині ПЕШ в цьому випадку лінійно зменшується із збільшенням відстані від поверхні r .

Гуї і Чепмен запропонували модель, згідно якої протиіони, завдяки тепловому руху, утворюють поблизу твердої поверхні ядра дифузну іонну атмосферу. Зменшення електричного потенціалу ПЕШ ϕ із збільшенням відстані r в цьому випадку відбувається нелінійно. Модель Гуї-Чепмена припускає дифузне розташування протиіонів, вводить поняття дифузного шару, але іони розглядає як точкові заряди, що не мають власних розмірів. Теорія не враховує специфічну адсорбцію протиіонів, не пояснює явище перезарядки, тощо.

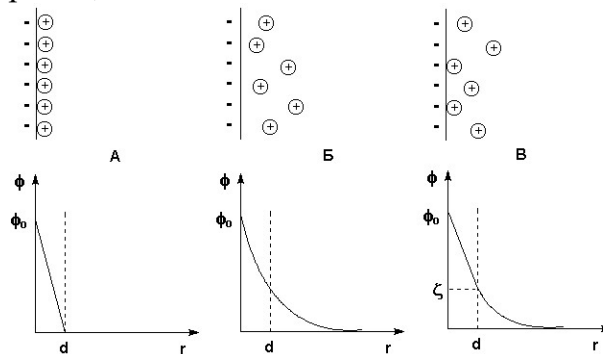


Рис.4.2. Будова ПЕШ: а) - по Гельмгольцу і Перрену, б) - по Гуї і Чепмену, в) - по Штерну

Запропонована Штерном модель будови ПЕШ об'єднує ранні моделі, враховуючи як адсорбцію протиіонів, так і їх тепловий рух. Згідно цієї моделі, частина протиіонів знаходиться на відстані порядку діаметра іона від поверхні ядра, утворюючи шар Гельмгольца (адсорбційний шар протиіонів), який можна розглядати як плоский конденсатор, потенціал якого лінійно спадає з відстанню. Потенціал на поверхні частинки φ_0 – термодинамічний; визначається густиною зарядів потенціаловизначальних іонів на одиницю поверхні частинки.

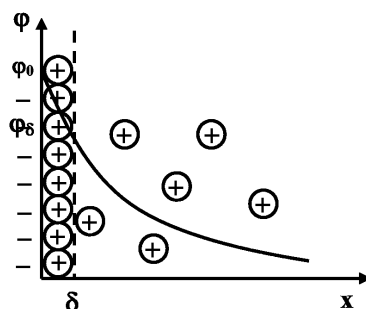


Рис.4.3. Адсорбційний потенціал на межі щільної частини ПЕШ товщиною d :

$$\varphi_d = \varphi_0 - \frac{d}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{1}{C_s}, \text{ де } C_s - \text{ємність щільної частини ПЕШ}$$

Частина протиіонів під дією теплового руху поширюється в об'ємі розчину, утворюючи дифузний шар (шар Гуї), який перешкоджає зближенню і агрегації часток в процесі броунівського руху. Потенціал в дифузній частині ПЕШ знижується в залежності від відстані згідно рівняння Гуї-Чепмена: $\ln \frac{\varphi}{\varphi_d} = \chi(r - d)$

$$\varphi = \varphi_d \exp[-\chi(r - d)], \text{ де } l_{ef} = \frac{1}{\chi} - \text{ефективна товщина дифузної частини ПЕШ,}$$

$$l_{ef} = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{4F^2 I}}, \text{ де } I - \text{іонна сила розчину, моль/дм}^3.$$

4.3. Характеристичні потенціали подвійного електричного шару

Потенціал дифузної частини подвійного електричного шару називають електрокінетичним потенціалом, позначають буквою ζ (дзета) і називають дзета-потенціалом. Оскільки ζ -потенціал пропорційний до заряду колоїдної частинки, агрегативна стійкість золя пропорційна його величині.

Для оцінки ефективного радіуса цієї поверхні ($d = r_m - r_k$) застосовується теорія Дебая-Хюккеля, згідно якої d можна знайти з рівняння:

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon k_A}{8\pi N_A e e^r}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}$$

Ефективна товщина дифузного шару протиіонів та ефективний радіус міцели залежать від іонної сили розчину (I) та від температури (T): розміри d і $r_m = r_k + d$ збільшуються при нагріванні та зниженні іонної сили.

Наприклад, якщо $T = 300$ та $I = 0,1$ моль/дм³, то $d \approx 10^{-9}$ м = 1 нм; якщо при тій же температурі $I = 0,01$ моль/дм³, то $d \approx 3,1$ нм. Враховуючи три сфери, розрахуємо результуючий потенціал на поверхні кожній з них.

Потенціал на поверхні ядра позначимо як φ -потенціал (фі-потенціал):

$$\Psi_{\text{я}}^o = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\text{я}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{к}}} - \frac{x}{r_{\text{м}}} \right) \equiv \varphi.$$

Потенціал на поверхні колоїдної частинки ζ -потенціал (дзета-потенціал):

$$\Psi_{\text{к}}^o = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\text{к}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{к}}} - \frac{x}{r_{\text{м}}} \right) \equiv \zeta.$$

Очевидно, що $\zeta < \varphi$. Потенціал на поверхні радіуса $r_{\text{м}}$ рівний нулю - міцела в цілому електронейтральна: $\Psi_i^o = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_i} - \frac{Q-x}{r_i} - \frac{x}{r_i} \right) = 0$.

Перетворимо вираз для дзета-потенціалу: $\zeta = \alpha \cdot \frac{k \cdot x}{\varepsilon \cdot r_{\text{к}}}$, де $\alpha = \frac{r_{\text{м}} - r_{\text{к}}}{r_{\text{м}}}$,

$x = Q - q_{\text{пл}}$, де $q_{\text{пл}}$ - заряд протиіонів в щільному шарі.

В системі SI $k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$, де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. З врахуванням $\zeta = \frac{1,5}{\varepsilon\varepsilon_0} \eta U$;

$$[\zeta] = \frac{[\eta] \times [U]}{[\varepsilon_0]} = \frac{\text{Па} \cdot \text{с} \times \text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}}{\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}} = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{В} \cdot \text{Ф}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{В}}{\text{м}^2 \cdot \text{В} \cdot \text{Кл}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{Кл}} = \frac{\text{Дж}}{\text{Кл}} = \text{В}$$

4.4. Електрокінетичні явища

Протікання електрокінетичних явищ в дисперсних системах можливе за наявності на межі розділу фаз ПЕШ. При дотриманні умови електронейтральності дисперсної системи в цілому в результаті відносного переміщення зв'язаних фаз (результат броунівського руху часток), відбувається розрив подвійного електричного шару по площині ковзання. Межа ковзання розташована в дифузній частині ПЕШ, тому частина його протиіонів відстає від рухомої частки і залишається в дисперсійному середовищі. В результаті дисперсійне середовище і дисперсна фаза виявляються протилежно зарядженими.

Потенціал, що виникає на границі ковзання при відриві частини дифузного шару, називається електрокінетичним потенціалом або ζ (дзета) - потенціалом. ζ - потенціал в загальному випадку менший потенціалу дифузного шару, і ця різниця збільшується при зменшенні ефективної товщини дифузного шару. Оскільки ζ - потенціал є частиною загального стрибка потенціалу в ПЕС, ζ величина залежатиме від товщини дифузного шару і потенціалу φ_0 , причому, зростатиме при їх збільшенні.

Всі фактори, що впливають на товщину дифузного шару, викликають зміну ζ - потенціалу. Оскільки ζ -потенціал пропорційний заряду колоїдної частинки, агрегативна стійкість золя пропорційна його величині.

4.5. Фактори , що впливають на ПЕШ

При постійному розмірі частинок на заряд частинки x впливають два чинники – кількість адсорбованих потенціаловизначальних іонів (Q) і розподіл протиіонів між щільним і дифузним шарами (чим більшою є частка «дифузних» протиіонів, тим менше значення q_{nl}). У свою чергу обидва ці фактори залежать від температури, іонної сили та інших умов. Крім цього, температура та іонна сила впливають на ефективну товщину дифузного шару d – із збільшенням d величина ζ -потенціалу зростає: при $d \rightarrow \infty$ $\alpha \rightarrow 1$ та $\zeta \rightarrow \frac{kx}{\varepsilon r}$.

- Температура

Підвищення температури призводить до розширення дифузного шару навіть при сталому складі протиіонів. Набуваючи високої теплової енергії, частина протиіонів переходить з щільного шару в дифузний, тому збільшується і заряд частинки x (через зниження q_{nl}). Ці фактори викликають зростання ζ -потенціалу.

- Розбавлення системи

При збільшенні об'єму дисперсної системи за рахунок додавання чистого розчинника (наприклад, води) знижується іонна сила розчину.

- Додавання електролітів

У разі індиферентних іонів підвищується іонна сила, що надає подвійну дію: зменшується товщина дифузного шару d і відбувається зміна розподілу протиіонів між щільним і дифузним шарами у бік щільного шару (зменшення заряду колоїдної частинки x). Це призводить до зниження ζ -потенціалу. Якщо це зниження сильне, дисперсні частинки почнуть коагулювати. Але у разі введення багатозарядних іонів можливий і такий ефект, як перезарядка частинок, тобто зміна знаку заряду і потенціалу частинок.

Додаткові іони можуть обмінюватися з протиіонами, заміщаючи їх і в дифузному і в щільному шарах. При цьому якщо багатозарядний іон є достатньо малий (Al^{3+}), то він заміщає на поверхні частинок (у щільному шарі) еквівалентну до заряду кількість колишніх іонів (що визначається як надеквівалентна адсорбція). При достатньо високій концентрації таких іонів створюваний ними заряд в щільному шарі може стати більшим (по модулю), ніж заряд потенціаловизначальних іонів, що означатиме зміну знаку заряду та потенціалу, тоді такі іони самі стають потенціаловизначальними.

4.6. Подвійний електричний шар на межі розділу оксид / електроліт

Формування подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу оксид / електроліт можливе в результаті наступних процесів:

- іонний обмін,
- адсорбція катіонів з подальшим гідролізом на поверхні,
- гідроліз в розчині,
- адсорбція гідролізованих іонів,

- осадження низько- і високомолекулярних продуктів гідролізу на поверхні оксиду.

Поверхня часток оксидів у водному середовищі найчастіше має заряд, який виникає унаслідок дисоціації амфотерних МОН-груп, адсорбції H^+ і OH^- іонів або гідрокомплексів, водорозчинних сполук, що утворюються при гідролізі. Важливу роль відіграє адсорбція води на поверхні часток оксидів, що призводить до утворення першого шару гідрату у вигляді МОН-груп і другого шару шляхом водневого зрощування молекул води.

Частки оксидів, що утворюються в процесі гідролізу, полімеризації (поліконденсації) за рахунок протікання оляції і оксоляції, містять гідратовані поверхневі шари, які можуть бути видалені лише при висушуванні або прожаренні. На недиссоційованих групах М-ОН можлива фізична адсорбція гідрокомплексів типу $M^{z+}(\text{OH})_{z-1}^+$, $M^{z+}(\text{OH})_{z+1}^-$, дисоціація яких забезпечує появу поверхневого заряду. Тобто іони H^+ , OH^- , $M^{z+}(\text{OH})_{z-1}^+$, $M^{z+}(\text{OH})_{z+1}^-$ є потенціаловизначальними іонами (ПВІ).

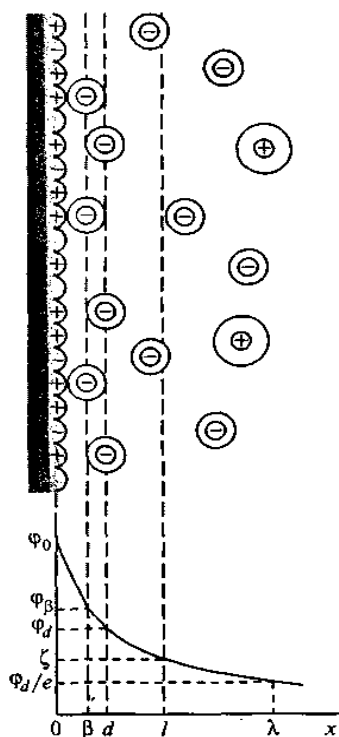


Рис.4.6. Схематична будова подвійного електричного шару на поверхні часток оксиду з водним розчином простого електроліту

Потенціал φ_0 відповідає поверхні оксиду, на якій локалізовані негативні і позитивні центри MOH_2^+ і MO^- . Протиіони знаходяться частково в адсорбційному шарі β , потенціал якого φ_β нижчий за потенціал φ_0 , а відстань від центру іонів до поверхні визначається їх розміром. Товщина адсорбційного шару приблизно дорівнює сумі радіусів гідратованих іонів. Дифузний шар починається в площині найбільшого наближення протиіонів до поверхні d .

Починаючи з площини d протиіони утворюють дифузний шар, товщина якого λ залежить від складу і властивостей системи. Електрокінетичний потенціал ζ , відповідає потенціалу площини ковзання l , локалізованої в дифузному шарі. Для оксидів потенціал поверхні залежить від міри іонізації поверхні оксиду і від адсорбції іонів на заряджених ділянках поверхні.

Для систем оксид-розчин характерні високі значення щільності поверхневого заряду σ_0 , проте густина поверхневого заряду дифузної частини ПЕШ порівняно невисока (приблизно $0.2\sigma_0$). Ця відмінність пояснюється тим, що іони електроліту стримуються в адсорбційному шарі поверхні оксиду на відстані меншій, ніж положення гідродинамічного зсуву (площини ковзання).

Існує багато моделей подвійного електричного шару. Для пояснення специфічній адсорбції іонів передбачено утворення іонних пар на заряджених ділянках поверхні. Один з найкращих із описів ПЕШ і адсорбції іонів в розбавлених і концентрованих розчинах електролітів даний в моделі Дж. Девіса, Р. Джеймса і Дж. Лекки. Механізм виникнення заряду на поверхні - це реакція за участю H^+ і OH^- іонів. Підхід дозволяє враховувати не лише просту іонізацію поверхневих груп в результаті оборотної реакції дисоціації, але і утворення поверхневих комплексів аніонів і катіонів із зарядженими ділянками поверхні оксиду.

4.7. Межа розділу напівпровідник / електроліт

Розглянемо електростатичну картину будови межі розділу напівпровідник – електроліт для випадку, коли напівпровідник інертний, тобто не взаємодіє з електролітом хімічно і лише обмінюється з частками розчину тільки електронами. Як і у випадку металу, при контакті напівпровідника з електролітом заряди з однієї фази переходитимуть в іншу до тих пір, поки при рівновазі електрохімічні потенціали (рівні Фермі) електронів в напівпровіднику (індекс sc) і в електроліті (індекс el) не будуть рівними:

$$\bar{\mu}_{sc,e} = \bar{\mu}_{el,e}$$

На відміну від металу, в напівпровіднику виникає обширна область просторового заряду (ОПЗ), обумовлена малою концентрацією в ній носіїв струму. Наприклад, в міді, число вільних електронів можна прийняти рівним числу його атомів:

$$N_A \cdot \rho_{Cu} / A_{Cu} = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 8,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} / 63,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \sim 10^{23} \text{ електронів/см}^3.$$

За наявності в зовнішньому шарі Гельмгольца навіть суцільного моношару зарядів концентрацією 10^{15} зарядів/см² він компенсуватиметься підведенням або видаленням електронів в поверхневому шарі металу на глибину $10^{15} / 10^{23} = 10^{-8}$ см, тобто на глибину близько одного періоду кристалічної решітки металу.

У напівпровіднику з концентрацією вільних носіїв зарядів 10^{16} зарядів / см³, щільність зарядів у шарі Гельмгольца, рівна лише 10^{12} зарядів/см², та вимагає підведення або видалення вільних носіїв заряду в напівпровіднику в середньому на глибину $10^{12} / 10^{16} = 10^{-4}$ см тобто на глибину близько 10-ти тисяч моношарів кристалічної решітки. Насправді ширина ОПЗ в напівпровіднику буде значно більша, оскільки розподіл заряду відбувається дифузно, по експоненціальному закону.

На відміну від металів, гальванічний-потенціал $\varphi_{1,2}$ тобто стрибок потенціалу між електронейтральними об'ємами напівпровідника (фаза 1) і електроліту (фаза 2), в загальному випадку повинен складатися з трьох доданків: $\varphi_{1,2} = \varphi_1 + \varphi_o + \psi$, де φ_1 , φ_o , і ψ – спад потенціалу відповідно в ОПЗ напівпровідника L_1^* (або L_{\pm}), щільному шарі Гельмгольца d_o і шарі L_2^* – дифузній зарядженій частині електроліту, L_1 – приведена товщина ОПЗ напівпровідника; d_o – товщина щільного шару (шар Гельмгольца); L_2 – приведена товщина шару Гуї; φ_1 – падіння потенціалу в ОПЗ напівпровідника; φ_o – падіння потенціалу в шарі Гельмгольца; ψ – падіння потенціалу в шарі Гуї. Безпосередньо виміряти гальванічний-потенціал не можна, оскільки при вимірюваннях різниці потенціалів неможливо уникнути інших фазових меж.

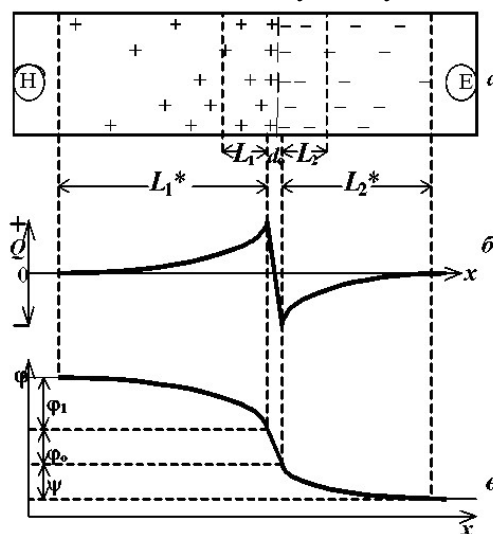


Рис.4.7.1. Межа розділу напівпровідник (H) / електроліт (E): а – будова межі розділу; б – розподіл заряду на межі розділу; в – розподіл потенціалу на цій межі

Можна виміряти електродний потенціал E , тобто напругу електрохімічної комірки, складеної з напівпровідникового електроду і електроду порівняння:

$$E = \varphi_{1,2} + \text{константа} = \varphi_1 + \varphi_o + \psi + \text{константа} = \varphi_{1,2} + E_H^0.$$

Константа залежить від вибраного електроду порівняння, і абсолютні її значення невідомі. Умовно для стандартного водневого електроду (СВЕ) вона у виді E_H^0 прийнята рівною нулю. Відносно СВЕ визначаються константи інших електродів порівняння і значення електродних потенціалів для інших електродів і окислювально-відновних систем. Хоч абсолютні значення електродних потенціалів невідомі, використовуючи відносну шкалу потенціалів, можна визначити зміни потенціалу електроду, що вивчається, залежно від різних дій, якщо при цьому потенціал електроду порівняння залишатиметься сталим.

Енергетична діаграма n -легованого напівпровідника в електроліті з редокс-парою окисник / відновник (Ox / Red) є досить подібною до контакту напівпровідник / метал. Оскільки густина станів у електроліті (D_{ox} / D_{red}) є значно більшою, порівняно з напівпровідником, то збіднений шар формується тільки в напівпровіднику. Електрони дифундують з напівпровідника в електроліт, поки рівень

Фермі в напівпровіднику та в електроліті не зрівноважаться. Подвійний електричний шар в електроліті має товщину в декілька \AA .

В моделі Гельмгольца подвійний електричний шар розглядається як конденсатор. Між позитивно зарядженим напівпровідником і негативно зарядженим електролітом утворюється лінійно спадне електричне поле. Носії заряду в електроліті знаходяться у фіксованих положеннях і не володіють кінетичною енергією.

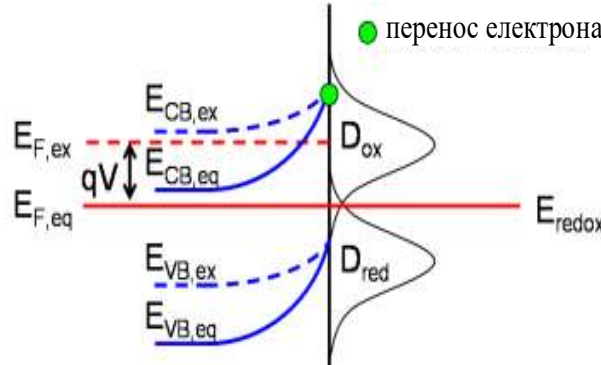


Рис.4.7.2. Контакт напівпровідник/ електроліт в рівноважному стані (суцільна лінія) та при прямому зміщенні (штрихована лінія)

Ця модель була розвинута Гуї та Чепменом. Вони врахували, що іони в електроліті можуть дифундувати, тому електричне поле спадає не лінійно, а експоненціально.

Проте, Гуї та Чепменом розглядали іони як точкові заряди, тому вони могли зробити межу розділу електроліт/напівпровідник нескінченно близькою. Штерн об'єднав ідеї Гельмгольца та Гуї-Чепмена, припускаючи, що іони не можуть наближатися на межі розділу ближче, ніж їх радіус r_{ion} , але можуть дифундувати на відстань $d > r_{ion}$. Як наслідок, електричне поле спадає лінійно для $0 < d < r_{ion}$ та експоненціально для $d > r_{ion}$.

Якщо окислені редокс-групи в електроліті відновлюються електронами зони провідності, то потенціальний бар'єр на межі розділу напівпровідник/електроліт може бути подоланий. Так як бар'єр є досить вузьким, то його можна подолати шляхом тунелювання. Припустивши, що перенос електрона є невідпромінювальний, то початкові та кінцеві стани повинні мати певну енергію.

Швидкість переносу j_{el} для анодного струму залежить від густини зайнятих станів в зоні провідності напівпровідника N_{CB} та густини незайнятих станів в електроліті D_{Ox} з енергією, при якій спостерігається перенос електронів, ймовірності тунелювання ρ_{el} і частоти переходів $\nu_{el}(E)$:

$$j_{el} = \int_0^{\infty} \nu_{el}(E) \cdot \rho_{el} \cdot N_{CB}(E) \cdot D_{Ox}(E) dE$$

Відповідний вираз для катодного струму матиме вигляд:

$$j_h = \int_0^{\infty} \nu_h(E) \cdot \rho_h \cdot N_{VB}(E) \cdot D_{Red}(E) dE$$

Концентрація електронів N_{CB} залежить від густини станів DOS_{CB} , помножених на ймовірність заповнення $f(E)$, яка визначається розподілом Фермі Дірака:

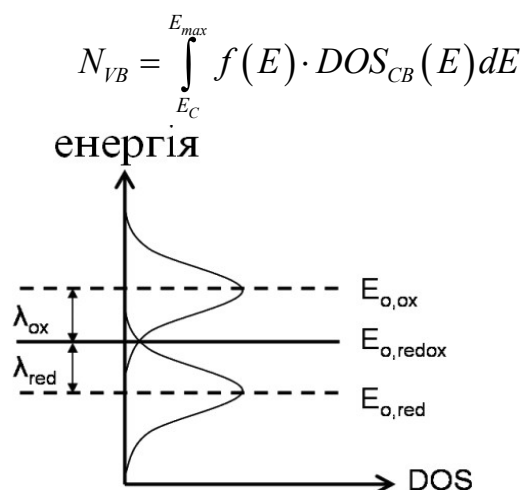


Рис.4.7.3. Густина станів як функція енергії для редокс-пари. Енергетичний розподіл зайнятих/незайнятих густин станів D_{ox} , D_{red} має форму гаусіани, який відображає вплив молекул розчинника на енергію розчинених іонів

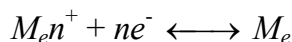
Взаємодія між іоном і розчинником є в основному електростатичною. Середня відстань між іоном і диполем розчинника буде визначати її енергію. Поблизу рівноважного стану енергія, як функція іон-дипольної відстані, має параболічний вигляд. Електричний обмін між окисленими і відновленими редокс-групами підпорядковується принципу Франка-Кондона: завдяки меншій масі електрона, положення ядра вважається фіксованим в процесах переносу електронів.

Оскільки рівноважний стан молекул розчинника є різним для окислених і відновлених іонів, то молекули розчинника реорганізуються при переносі електронів, що пов'язано із реорганізацією (переформуванням) енергії λ_{ox} , λ_{red} .

4.8. Електродний потенціал

Одним з центральних понять в електрохімії є електродний потенціал, який пов'язаний з виникненням подвійного електричного шару на межі метал/розчин. Розглянемо механізм виникнення електродного потенціалу на прикладі іонно-металевого електроду, який є металевою пластиною, зануреною в полярну рідину.

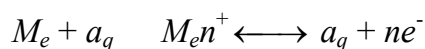
Як відомо, в кристалічній решітці металів знаходяться як атоми, так і іони, зв'язані рухомою рівновагою:



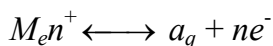
де M_e – атом металу, $M_e n^+$ – іон металу, n – кількість електронів, e^- – заряд електрона.

Під дією полярних молекул води іони поверхневого шару металу гідратуються і переходять в розчин, заряджаючи його позитивно, а надлишок електронів на металі створює негативний заряд.

Поява негативного заряду на електроді перешкоджає виходу катіонів в розчин, частина катіонів з розчину, взаємодіючи з електронами, входить у вузли кристалічної решітки металу. Досягши рівності між швидкостями виходу катіонів в розчин і їх входу в метал встановлюється динамічна рівновага.



де a_q – молекули води.



Результатом сталої динамічної рівноваги є виникнення подвійного електричного шару, який нагадує плоский конденсатор, одна з обкладок якого представлена поверхнею металу, а інша – шаром іонів, що знаходяться в розчині.

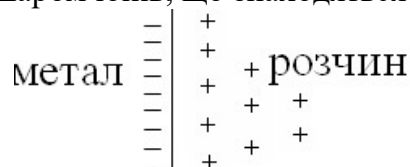


Рис.4.8. Подвійний електричний шар на межі розділу метал / розчин

Проте іонний шар не весь зосереджений на поверхні металу, а внаслідок теплового руху частково розмитий в розчині. На межі розділу метал / розчин (як і у випадку між обкладками конденсатора) виникає різниця електростатичних потенціалів, яку називають стрибком потенціалу або електродним потенціалом.

Будова подвійного електричного шару, а отже, і електродний потенціал залежить від металу, який використовують як електрод, концентрації катіонів металу в розчині, це призводить до впливу температури на рівновагу.

Залежність електродного потенціалу від концентрації катіонів в розчині і температури описується рівнянням:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(ox)}{a(red)}$$

де n – число e^- , що беруть участь в окислювально-відновній реакції, F – число Фарадея, R – універсальна газова стала, $a(ox)$, $a(red)$ – активності, окисленої і відновної форми.

Якщо розглядати потенціал металу в розчині його власної солі, то при $P = 101,3 \text{ кПа}$ і $T = 298$ активність чистого металу стала і рівна одиниці, отже $a(red) = a(Me) = 1$. В цьому випадку вираз спрощується:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(Me^{n+})$$

У розбавленому розчині замість активностей можна підставити концентрації. Це рівняння називається рівняння Нернста, яке характеризує електродний потенціал в умовах відмінних від стандартних. У даному рівнянні φ^0 – стандартний електродний потенціал. Стандартним електродним потенціалом вважають потенціал, що виникає при зануренні металевого електроду в розчин власної солі за стандартних умов ($T = 298 \text{ К}$, концентрація катіонів металу – $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) та який вимірюється відносно водневого електроду. Якщо в рівнянні підставити значення відповідних констант R , T і F , то з урахуванням переходу від \ln до \lg отримаємо:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$$

4.9. Методи вимірювання електродного потенціалу

Виміряти абсолютне значення електродного потенціалу, що виникає на межі метал – розчин, неможливо, оскільки для підключення вимірювального приладу необхідний другий металевий електрод. У такому разі вимірюють тільки відносну величину потенціалу по відношенню до електроду, прийнятого за стандарт. Згідно міжнародній угоді таким стандартним електродом є водневий електрод, потенціал якого вважають рівним нулю.

Водневий електрод складається з пластини, покритої тонким шаром платини і опущеної у водний розчин сірчаної кислоти з активною концентрацією $a(\text{H}^+)$, рівною 1 моль/л. Через цей розчин пропускається струм чистого водню під тиском 101,3 кПа, який омиває платинову пластину. Надлишок водню виділяється через верхню трубку.

Платина, як і багато інших металів цієї групи, здатна насичитись воднем, внаслідок чого вся поверхня платинової пластинки виявляється покритою шаром водню. В результаті адсорбції на платині в газовій формі встановлюється рівновага.

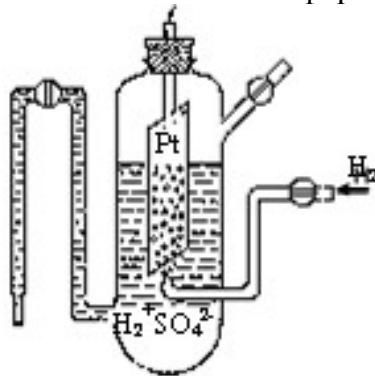
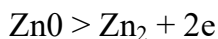
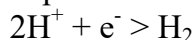


Рис.4.9. Будова водневого електроду: водневий електрод, подібно до металевих, є відносною формою H , зануреною в розчин, що містить окислену форму H^+ . Між поверхневим шаром водню на платині і розчином встановлюється рівновага і виникає різниця потенціалів, яку прийнято вважати рівною нулю. $\text{H}^+ + \text{e}^- \longleftrightarrow \text{H}$

Для вимірювання величини стандартного електродного потенціалу (СЕП) металевих електродів, даний електрод сполучають з водневим електродом провідником першого роду. При замиканні електричного ланцюга внаслідок різниці електродних потенціалів починається рух електронів від електроду з меншим потенціалом (що володіє надлишком електронів) до електроду з більшим потенціалом (що володіє меншою кількістю електронів). Наприклад, якщо вимірюваним електродом виступає цинк, то рух електронів буде направлений від цинку до платини. Зменшення електронів на цинковій пластині зміщуватиме рівновагу у бік виходу катіонів цинку в розчин, а отже на цинковому електроді протікатиме процес окислення:



На водневому електроді катіони H^+ приймають електрони і відновлюються.



Прийнято вважати електрод, на якому протікає процес окислення, – анодом, а на якому процес відновлення – катодом.

Знаючи величину СЕП, виміряну в такій системі, можна легко обчислити потенціал електроду.

Оскільки в даному процесі катодом є водневий електрод, то $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$

Якщо потенціал вимірюваного електроду більший від водневого, то рух електронів буде направлений від платини до металу і величина потенціалу електроду буде позитивною.

4.10. Поляризаційні ефекти в системі напівпровідник / електроліт

СЕП працюючого елементу завжди менше тієї розрахункової величини, яка відповідає електрохімічній реакції. Причиною цього є поляризація.

Поляризацією називається явище зміни потенціалу від рівноважного значення при протіканні струму. Якщо за відсутності струму система знаходиться в рівновазі, то мірою поляризації служить перенапруження:

$$\varepsilon = \varphi_P - \varphi_{(1)}$$

де φ_P – рівноважний потенціал, $\varphi_{(1)}$ – потенціал при протіканні струму.

Виникнення поляризації обумовлене сповільненістю окремих стадій електрохімічного процесу, який включає такі стадії:

- підведення реагентів до електроду;
- електрохімічна реакція;
 - а) стадія розряду (окислення-відновлення), наприклад, $H^+ + e \rightarrow H$;
 - б) хімічна реакція, що супроводжує стадію розряду $2H \rightarrow H_2$;
- відведення продуктів реакції.

Залежно від характеру найповільнішої стадії розрізняють три види поляризації:

1. Концентраційна поляризація – зміна потенціалу електроду, порівняно із початковим рівноважним значенням, що викликане зміною концентрації потенціаловизначальних іонів. Цей вид поляризації спостерігається при роботі елементу Данієля-Якобі. При окисленні цинкового електроду в приелектроднім шарі накопичуються катіони цинку Zn^{2+} і згідно рівняння Нернста, потенціал цього електроду збільшується, а у мідного електроду концентрація іонів Cu^{2+} зменшується внаслідок їх відновлення, і потенціал мідного електроду зменшується.

2. Хімічна поляризація пов'язана із зміною хімічної природи електроду. Так в елементі Вольта $Zn/H_2SO_4/Cu$ поверхня мідного електроду (катода) насичується воднем ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) і утворюється «водневий» електрод, потенціал якого має нижче значення, ніж потенціал мідного електроду.

3. Зміна потенціалу, що обумовлена сповільненістю електрохімічних стадій реакцій, – називається електрохімічною поляризацією і характеризується перенапруженням переходу. Ця стадія відіграє головну роль в електрохімічній кінетиці, оскільки на перенесення заряду безпосередньо впливає потенціал електроду.

Зв'язок між перенапруженням переходу і щільністю струму виражається рівнянням Тафеля: $\varepsilon = a + b \lg i$. Константа « b » залежить від природи окислювача і відновника, температури, « a » – від природи окислювача і відновника, складу розчину, температури, матеріалу електроду, « j » – густина струму.

При використанні гальванічного елемента, як джерела живлення, важливого значення набуває процес усунення поляризації – деполяризація. Так, наприклад, перемішування розчину сприяє зменшенню концентраційної поляризації.

Для експериментального визначення поляризації будують криву залежності потенціалу електроду від густини струму, що протікає в системі, так звану поляризаційну криву. Згідно першого закону Фарадея, струм, що протікає в системі, пропорційний кількості речовини, що прореагувала на електроді за одиницю часу, тобто швидкості електрохімічної реакції. Оскільки залежно від площі електроду при одному і тому ж потенціалі струми можуть бути різними, то швидкість реакції відносять до одиниці площі поверхні електроду і характеризують густиною струму:

$$j = \frac{I}{S}$$

Швидкість електрохімічної реакції, що протікає на аноді, характеризують густиною анодного струму (i_a), а на катоді – густиною катодного струму (i_k). Перенапруження обумовлене кінцевою швидкістю електродної реакції і кількісно характеризує сповільненість протікання окремих її стадій.

Напруга « U » вимірюється на електродах при протіканні в системі густини струму менш ніж СЕП. Чим більший струм в системі, тим сильніше відхилення потенціалу від рівноважного, тобто тим вища поляризація і менше значення U .

4.11. Розподіл гальванічного-потенціалу в ОПЗ, шарі Гельмгольца, шарі Гуї для системи НП / електроліт

Для поверхні напівпровідника, що безпосередньо контактує з іншою фазою (електроліт, метал, газ), вводиться величина L_1^* (Дебаївська довжина), що визначає товщину ОПЗ в напівпровіднику. При малих змінах потенціалу для плоскої поверхні достатньо легованого напівпровідника n -типу приведена товщина ОПЗ :

$$L_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 kT}{e^2 n}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 RT}{F^2 10^{-3} C_n}}$$

де ε_0 – абсолютна діелектрична проникність = $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε_1 – відносна діелектрична проникність напівпровідника; k – стала Больцмана, $k = R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К ; R - газова стала, $R = 8,314$ Дж/(моль · К); N_A - число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; F – стала Фарадея, $F = eN_A = 9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль; n – число електронів в 1 см³ напівпровідника; C_n – концентрація електронів, $C_n = 10^3 n / N_A$, моль/л.

Товщина L_1 не рівна всій товщині ОПЗ, а менша приблизно в п'ять разів. За L_1 умовно приймається відстань від плоскої зовнішньої поверхні напівпровідника до площини в ОПЗ, на якій зосереджений весь надмірний поверхневий заряд, а напруженість електричного поля ξ_1 в цій області є стала. Це дозволяє виразити падіння потенціалу в ОПЗ простим співвідношенням:

$$\varphi_1 = \xi_1 \cdot L_1$$

Якщо падіння потенціалу в ОПЗ рівне нулю ($\varphi_1 = 0$), то електродний потенціал E_{fb} називається потенціалом плоских зон, оскільки в цьому випадку межі

енергетичних зон напівпровідника не викривлені електричним полем. Для шару Гуї L_2 вирази є аналогічні:

$$L_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 kT}{e^2 (n_A + n_k)}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 RT}{F^2 10^{-3} (C_A + C_k)}}$$

Приведина товщина шару Гуї в 1-валентному електроліті. Зниження потенціалу в шарі:

$$\psi = \xi_2 \cdot L_2$$

Тут ε_2 – діелектрична проникність електроліту; n_A і n_k – число аніонів і катіонів електроліту, см^{-3} ; C_A і C_K – концентрація аніонів і катіонів, моль/л; ξ_2 – напруженість електричного поля в шарі Гуї.

В шарі Гельмгольца постійне електричне поле так як і в плоскому конденсаторі змінюється в залежності від відстаней d_0 між площинами. Падіння потенціалу φ_0 між ними складає: $\varphi_0 = \xi_0 \cdot d_0$.

Потенціал $\varphi_{1.2}$ на межі розділу напівпровідник / електроліт являє собою суму:

$$\varphi_{1.2} = \varphi_1 + \varphi_0 + \psi = \xi_1 L_1 + \xi_0 d_0 + \xi_2 L_2$$

У разі рівності електростатичних індукцій (ε – відносна діелектрична проникність шару Гельмгольца): $\varepsilon_1 \xi_1 = \varepsilon \xi_0 = \varepsilon_2 \xi_2$

Для оцінки відносного падіння потенціалу в напівпровіднику, шарі Гельмгольца і електроліті можна скористатися наступними відношеннями:

$$\varphi_1 / \varphi_0 = L_1 \varepsilon / (d_0 \varepsilon_1); \quad \varphi_1 / \psi = L_1 \varepsilon_2 / (L_2 \varepsilon_1)$$

Із останнього співвідношення виходить, що для легованого напівпровідника при невеликих змінах потенціалу і рівностей електростатичних індукцій відношення падіння потенціалу в різних шарах меж розділу, з точністю до відношень діелектричних проникностей, визначається відношенням товщини шарів L_1 , d_0 і L_2 .

4.12. Кінетика електродних процесів в системі НП/ електроліт

Предмет кінетики електродних процесів – це процеси, що відбуваються на межі електрод (електронно-провідне середовище) – електроліт (іонно-провідне середовище) або поблизу цієї межі при протіканні електричного струму.

Анодне травлення і пасивація напівпровідників, катодне виділення металів на напівпровіднику використовують в технології виготовлення напівпровідникових приладів і схем. Надійність і стабільність роботи напівпровідникових пристроїв часто залежать від іонних електрохімічних процесів, які відбуваються в контакті напівпровідника з металевою або діелектричною (окисною) плівками, газовою атмосферою, вологим повітрям, тощо.

Щоб правильно розуміти ці процеси і управляти ними, треба знати чинники, що визначають швидкість протікання контролюючої стадії, механізм електрохімічної взаємодії. Хоча електрохімія напівпровідників має ряд особливостей, багато теоретичних положень електрохімічної кінетики, розвинені для металів, застосовні до напівпровідників. Тому вони також розглядаються в даному розділі.

Хімічний і електрохімічний механізми реакцій з погляду атомно-молекулярної будови речовини прийнято вважати перетвореннями, що супроводжуються обміном

електронами між реагуючими частками: атомами, молекулами, іонами. При контакті електроду з електролітом або при поляризації електричним струмом можна виділити два полярних механізмів взаємодії: хімічний та електрохімічний.

Хімічний механізм реакцій має такі особливості: необхідний безпосередній контакт реагуючих часток у вигляді їх зіткнень; у момент зіткнення перехід електрона від однієї частки до іншої здійснюється по короткому шляху, співмірному з розмірами реагуючих часток атома, іона, молекули; обмін, перехід електронів, як і зіткнення часток, відбувається хаотично, безладно, без певного напрямку щодо якої-небудь точки або системи координат; у разі системи електрод / електроліт відсутній направлений перехід електронів (зарядів) через фазову межу.

В результаті взаємодії по хімічному механізмі в конденсуючих системах (тверда і рідка фази) енергетичний ефект реакції виражається у формі тепла. Енергія активації в цьому випадку є функцією природи реагуючих частинок і типу хімічної реакції.

Електрохімічний механізм реакцій має такі особливості: безпосередній обмін або перехід електронів між реагуючими частками замінюється їх передачею через середовище, здатне проводити електричний струм - метал або напівпровідник, електроліт; перехід електронів від однієї частки (відновника) до іншої (окислювача) здійснюється по достатньо довгому шляху, значно більшому, ніж розміри частинок; рух взаємодіючих електронів або іонів має направлений, впорядкований характер, що супроводжується їх переходом через межу розділу електрод / електроліт.

В результаті взаємодії по електрохімічному механізму енергетичний ефект реакції виражається, не тільки кількістю теплоти, а й виробництвом чи споживанням електричної енергії, а енергія активації є функцією не тільки природи реагуючих часток електроду чи електроліту, але і функцією падіння потенціалу на межі розділу електрод / електроліт.

При цьому мається на увазі, що молекула оксиду, що утворюється, локалізується на поверхні електроду, змінюючи межу розділу фаз. З іншого боку, на межі розділу електрод / електроліт, коли поверхня електроду однорідна (еквіпотенціальна) або неоднорідна, динамічна рівновага забезпечується переходом заряджених часток (іонів, електронів) через цю границю розділу, тобто спостерігається електрохімічний механізм взаємодії, хоч при динамічній рівновазі струм в зовнішньому колі рівний нулю.

Закон Фарадея – основний закон електрохімії, який точно описує кількість електроперетвореної речовини, при пропусканні зовнішнього електричного струму:

$$m_i = E_i Q \eta_i = I t \eta_i A_i / F n_i$$

Тут m_i – маса електроперетвореного i -го елементу; E_i – його електрохімічний еквівалент, $E_i = A_i / F n_i$; A_i – відносна атомна маса i -го елементу; n_i – число електронів, необхідне для електроперетворення одного атома; F – число Фарадея, тобто кількість електрики, що необхідна для електроперетворення 1-го моля часток при $n = 1$, $F = 9.648 \cdot 10^4$ Кл/моль; $Q = I t$ – кількість пропущеної електрики; I – сила сталого електричного струму; t – час електролізу.

4.1.3. Поверхневі центри кислотного типу

Атоми на поверхні твердого тіла і адсорбату можна характеризувати за допомогою

понять кислотно-лужних зв'язків, що ввели вчені Брендстед і Льюїс .

Кислотний поверхневий центр (КПЦ) Льюїса являє собою центр, що являє електронну пару за участю сорбенту та призводить до зменшення загальної енергії системи. Основний поверхневий центр (ОПЦ) Льюїса віддає електронну пару.

Кислотний поверхневий центр Брендстеда віддає на поверхню протон, а основний центр Брендстеда його приймає. Сила кислоти (кислотність) центру Брендстеда на поверхні твердого тіла характеризується здатністю цього центру зміщувати реакцію вправо: $H^+ + B = BH^+$,

де B -молекула лугу BH^+ - спряжена кислота, H^+ - характерний для центру Брендстеда протон. Константа рівноваги: $\frac{|BH^+|}{|B|} \cdot |H^+| = K$ характеризує здатність лугу переходити в кислу форму.

Концентрація компонентів: $\lg K = -pK$.

Кислотність поверхневого центру H_0 : $H_0 = \lg |H^+|$.

Відношення лужної та кислотної форми адсорбованого лугу виражається через кислотність поверхневих центрів Брендстеда: $\lg \frac{|B|}{|BH^+|} = H_0 - pK$.

Аналогічно визначається кислотність H_0 кислотного центру Льюїса: $H_0 = \lg a_A$,

де a_A - активність акцептора електронної пари.

Відношення лужної і кислотної форм адсорбованого лугу виражається через кислотність Льюїса H_0 : $\lg \frac{|B|}{|AB^+|} = H_0 - pK$,

де B – луг, AB - форма лугу з електронною парою

5. Стійкість дисперсних систем

Проблема стійкості системи є однією із центральних проблем наноматеріалознавства. Зміна характеру стійкості обумовлена існуванням двох основних ознак дисперсних систем - гетерогенності і дисперсності. Гетерогенність передбачає наявність міжфазної поверхні та поверхневого шару, з цими фізичними поняттями пов'язані поверхневі явища.

Дисперсність - кількісний параметр міри роздробленості матерії. Розглядають такі види стійкості дисперсних систем: стійкість до осадження дисперсної фази (седиментаційна стійкість) і стійкість до агрегації (коагуляції) часток (агрегативна стійкість).

5.1. Класифікація дисперсних систем по агрегативній стійкості

Розрізняють термодинамічні, кінетичні та змішані фактори агрегативної стійкості.

Термодинамічні фактори:

- електростатичний – зниження міжфазного натягу внаслідок утворення подвійного електричного шару на поверхні часток дисперсної фази;
- адсорбційно-сольватний – зменшення міжфазного натягу при взаємодії часток дисперсної фази з середовищем (завдяки адсорбції і сольватації);
- ентропійний – визначається прагнення системи до рівномірного розподілу часток дисперсної фази за об'ємом системи; діє в системах, в яких частки беруть участь в броунівському русі.

Кінетичні фактори:

- структурно-механічний полягає в необхідності витрати енергії і часу для руйнування орієнтованих шарів молекул стабілізатора, що володіють пружністю і механічною міцністю, що утворюються на поверхні частинок дисперсної фази;
- гідродинамічний виявляється в зменшенні швидкості коагуляції за рахунок збільшення в'язкості середовища і щільності дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Змішані фактори:

- Полягають у виникненні синергетичного ефекту, тобто одночасного впливу декількох вищезгаданих чинників і їх посиленні. Речовини, що підвищують агрегативну стійкість – називаються стабілізатори.

Агрегативна стійкість золів обумовлена:

- зниженням поверхневої енергії дисперсної фази (тобто зменшення рушійної сили коагуляції) в результаті утворення подвійного електричного шару;
- наявністю кінетичних перешкод для коагуляції у вигляді електростатичного відштовхування однойменно заряджених колоїдних частинок і протиіонів.

- процесом гідратації (сольватації) іонів; якщо протиіони дифузного шару сольватовані, то ця оболонка з сольватованих протиіонів перешкоджає злипанню частинок.
- Стійкість і коагуляція ліофобних оксидних дисперсних систем безпосередньо пов'язані з будовою і фізико-хімічними властивостями поверхневих шарів, що формуються на поверхні розділу фаз в процесі отримання дисперсної системи.

Ліофобні і ліофільні колоїди розрізняються по величині міжфазного натягу σ , що може бути більшою чи меншою граничного значення σ_{\max} :
$$\sigma_{\max} = \frac{bkT}{a^2},$$

де σ_{\max} - міжфазний натяг на межі розділу фаз, Дж/м²; b - коефіцієнт, значення якого для реальних дисперсій знаходиться в межах 10-20; a - розмір частки, м.

Типове значення σ_{\max} для частинок з радіусом $\sim 10^{-8}$ м складає $(0,1-1) \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Ліофобні дисперсні системи, ($\sigma > \sigma_{\max}$) є термодинамічно нестійкі, і їх стабільність має кінетичний характер.

Ліофільні дисперсні системи ($\sigma < \sigma_{\max}$), зберігають двофазність і утворюються самовільно під дією ентропійного фактору. Ліофільні золі є термодинамічно рівноважними дисперсними системами.

Золі гідроксидів і оксидів металів займають проміжне положення між ліофобними (кінетично стійкими) і ліофільними (термодинамічно стійкими) системами. Агрегативна стійкість цих систем залежить від рівня рН, природи катіонів стабілізуючих лужних гідроксидів, концентрації і природи електролітів, складу і агрегатного стану твердої фази.

В дисперсних системах відбуваються процеси укрупнення часток дисперсної фази як результат необхідності зменшити надлишкову поверхневу енергію. Укрупнення часток способами:

- ізотермічного росту;
- коагуляції.

Ізотермічний ріст – перенесення речовини від дрібних частинок до великих внаслідок різниці їх хімічних потенціалів, що обумовлено підвищенням реакційної здатності диспергованої речовин (ефект Кельвіна). В результаті ізотермічного росту дрібні частки дисперсних фаз поступово розчиняються, а дисперсність системи знижується, що викликає зниження її агрегативної стійкості.

Коагуляція – процес руйнування дисперсної системи в результаті міжчасткових взаємодій, агрегації або зчеплення часток з переходом дисперсної фази в осад або гель.

Поріг коагуляції - найменша величина зовнішнього чинника, що викликає коагуляцію.

Швидкість коагуляції - зміна числа часток дисперсної фази за одиницю часу.

5.2. Коагуляція ліофобних колоїдів

Коагуляція (старіння) - об'єднання дрібних часток дисперсних систем під впливом сил когезії, що призводить до випадання з колоїдного розчину осаду, чи до застигання. Коагуляція - самовільний процес розділення колоїдного розчину на тверду

фазу і диспергатор, в результаті цього дисперсна система мінімізує власну вільну енергію. Швидкість старіння залежить від величини поверхневого натягу на межі розділу фаз, радіусу часток, коефіцієнта дифузії, температури і розчинності макрофаз. Монодисперсні системи старіють повільно.

Коалесценція - злиття крапель рідини або газових бульбашок. При злитті тверді частки зберігають свою колишню форму.

Ліофобні колоїди є термодинамічно нестійкими системами, що існують завдяки стабілізації за рахунок виникнення подвійного електричного шару. Зміна стану ПЕШ може, призвести до втрати агрегативної стійкості золя. Коагуляція золів може бути викликана різними чинниками: впливом електролітів, температурним фактором, механічною дією, тощо.

Найбільш важливим і вивченим чинником коагуляції гідрофобних колоїдів є дія на них розчинів електролітів. Броунівські зіткнення часток не завжди призводять до їх злиття, оскільки подвійний електричний шар, що оточує частки, відштовхує їх один від одного. Електроліти руйнують і деформують цей шар, прискорюючи коалесценцію. Ефективність процесу залежить від вигляду електроліту (ліотропні ряди іонів) і його валентності. Для коагуляції золів електролітами встановлений ряд емпіричних закономірностей.

1. Для початку коагуляції золя необхідна деяка мінімальна концентрація електроліту, що називається порогом коагуляції γ .

2. Коагулюючою дією володіє той з іонів електроліту, заряд якого протилежний до заряду колоїдних частинок, причому дія коагулюючого іона, тим сильніша, чим більше його заряд (правило Шульце - Гарді або правило значності). Величина порогу коагуляції двозарядних іонів приблизно на порядок, а тризарядних - на два порядки менша, ніж для однозарядних іонів. Правило значності має наближений характер і справедливо тільки для неорганічних іонів; деякі однозарядні органічні іони володіють сильнішою коагулюючою дією, аніж двозарядні неорганічні іони, що обумовлено їх сильною специфічною адсорбованістю.

3. В рядах неорганічних іонів з авими зарядами коагулююча дія зростає із зменшенням гідратованості іонів; наприклад, у ряді однозарядних катіонів лужних металів коагулююча дія, зростає від літію до рубідію: $\gamma(\text{Li}^+) > \gamma(\text{Na}^+) > \gamma(\text{K}^+) > \gamma(\text{Rb}^+)$. Ліотропні ряди - ряди, в які згруповані за збільшенням (чи зменшенням) коагулюючої дії іонів з певним зарядом.

4. В осадах, що отримуються при коагуляції золів електролітами, завжди присутні іони, які викликали коагуляцію.

5. При коагуляції золів сумішами електролітів рідко спостерігається їх незалежна (адитивна) дія; зазвичай має місце взаємне посилення (чи ослаблення) коагулюючої дії (синергізм або антагонізм іонів).

5.3. Механізм і кінетика коагуляції золів електролітами

Необхідному для коагуляції зближенню частинок дисперсної фази перешкоджає електростатичне відштовхування однойменно заряджених колоїдних частинок і протиіонів. При додаванні до золя розчину електроліту рівновага адсорбції – десорбції між протиіонами адсорбційного і дифузного шарів зміщується у бік адсорбції,

внаслідок збільшення в дисперсійному середовищі концентрації іонів, що мають заряд протилежний до заряду ядра (іони з однойменним зарядом в рівновазі адсорбції - десорбції не беруть участь). Адсорбція додаткового числа протиіонів призводить до зменшення заряду колоїдних частинок, зменшення числа протиіонів дифузного шару та зниження агрегативної стійкості золя. Досягши деякого граничного значення заряду колоїдні частинки отримують можливість зближення і об'єднання в крупніші агрегати за рахунок ван-дер-ваальсових сил, тобто відбувається коагуляція золя.

Оскільки при адсорбції багатозарядних протиіонів заряд колоїдної частинки зменшується швидше, аніж при адсорбції такого ж числа однозарядних протиіонів, то адсорбованість неорганічних іонів із збільшенням заряду також зростає. Наслідком є те, що величина порогу коагуляції для неорганічних іонів буде тим менша, чим більший заряд іона-коагулянта (величина порогу коагуляції γ обернено пропорційна заряду іона-коагулянта в шостому степені z^6).

Процес коагуляції золя характеризується визначеною швидкістю коагуляції, яку можна визначити як зміну числа колоїдних частинок в одиниці об'єму за одиницю часу. Швидкість коагуляції золя електролітами залежить як від концентрації самого золя, так і від концентрації електролітів.

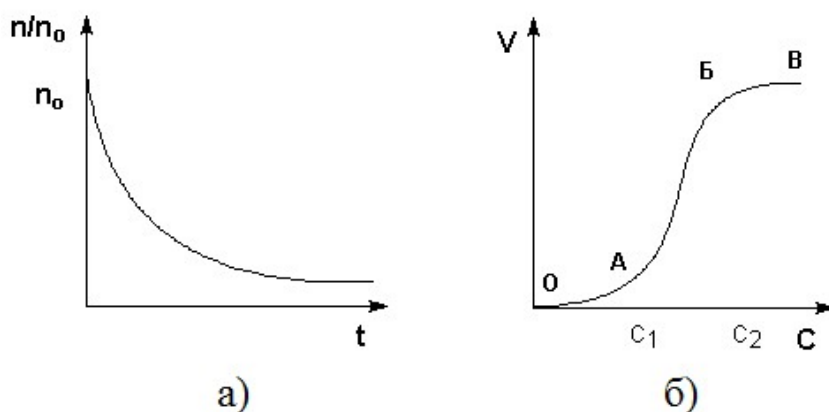


Рис. 5.3. Коагуляційна крива а) та залежність швидкості коагуляції від концентрації б)

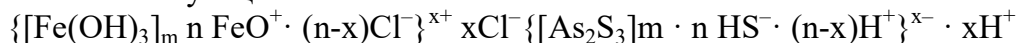
На малюнках показано типовий вигляд коагуляційної кривої (залежності відношення концентрації колоїдних частинок n до їх початкової концентрації n_0 від часу t) і кривої залежності швидкості коагуляції V від концентрації електроліту C .

На кривій ОАБВ відрізок ОА відповідає періоду прихованої коагуляції, при якій золь зберігає свою стійкість. У точці А при концентрації електроліту C_1 починається явна коагуляція. На ділянці АВ швидкість коагуляції швидко зростає із зростанням концентрації електроліту.

На ділянці БВ швидкість коагуляції залишається сталою, це пов'язано з тим, що при концентрації електроліту C_2 величина ζ -потенціалу стає рівною нулю і швидкість коагуляції при цьому досягає максимального значення.

5.4. Взаємна коагуляція золів

Коагуляція золя може бути викликана його взаємодією з іншим золем, частинки якого мають протилежний заряд. Змішування золя гідроксиду заліза, частинки якого мають позитивний заряд з негативно зарядженим золем сульфідіду миш'яку призводить до їх взаємної коагуляції:



В даному випадку коагуляція обумовлена тим, що колоїдні частинки одного виду (крупні багатозарядні іони) є коагулянтами для частинок іншого вигляду. Взаємна коагуляція колоїдних систем може спостерігатися і тоді, коли частинки золів мають однойменний заряд, в цьому випадку причиною втрати стійкості одного із золів є сильна специфічна адсорбція іона (стабілізатора даної системи) поверхнею колоїдних частинок іншої системи.

5.5. Старіння золів і пептизація

Термодинамічна нестійкість ліофобних колоїдних систем є причиною старіння (мимовільна коагуляція, автокоагуляція) золів. Автокоагуляція золів відбувається значно повільніше, ніж коагуляція електролітами, так золі золота можуть зберігатися без видимих змін десятиліттями. Однією з основних причин старіння золів є процес перекристалізації речовини ядра, що здійснюється поволі.

Пептизація (деагрегація) – процес протилежний коагуляції – це процес розщеплення коагульованого золя (коагулянта) на первинні частинки. Пептизація можлива лише тоді, коли структура частинок в коагулянті така ж як і первинна (тобто коли ще не відбулося повного зрощення частинок і вони слабо зв'язані одна з одною). Розрізняють безпосередню і опосередковану пептизацію.

Безпосередня пептизація відбувається в результаті додавання до коагулянта електроліту, що містить потенціаловизначальний іон; в результаті його специфічної адсорбції на поверхні частинок дисперсної фази їх заряд знов збільшується, товщина подвійного електричного шару зростає. Це призводить до того, що сили відштовхування між частинками починають переважати над силами притягання; відбувається деагрегація - розпад агрегату, який утворився раніше, із злиплених частинок.

Опосередкована пептизація відбувається при додаванні в систему речовини, хімічна взаємодія якої з поверхнею коагулянта призводить до вивільнення потенціаловизначальних іонів.

Наприклад, коагулюючий золь гідроксиду заліза(III) може бути пептизований додаванням в систему солі заліза (безпосередня пептизація) чи соляної кислоти (опосередкована пептизація).

5.6. Узагальнена теорія агрегативної стійкості дисперсних систем Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО)

Основи уявлень про агрегативну стійкість дисперсних систем закладені в теорії ДЛФО. Між конденсованими поверхнями, розділеними досить тонким прошарком газу

чи рідини існують сили відштовхування, радіус дії яких набагато перевершує довжину хімічних зв'язків. В разі іоностабілізованих (ліофобних) дисперсних систем агрегативна стійкість забезпечується енергетичним бар'єром, що виникає внаслідок наявності між частками сил відштовхування, обумовлених електричною взаємодією зарядів іонних атмосфер, що оточують колоїдні частки та сил, що мають молекулярну природу (дисперсійні сили).

Вченим Дерягіним введено поняття розклинюючого тиску $\Pi(h)$, який виникає в тонкому прошарку в результаті перекривання поверхневих шарів. Розклинюючий тиск можна представити як різницю тисків $P(h)$ в тонкому прошарку товщиною h і P_0 в об'ємній частині рідини поза тонким прошарком. Тиск $\Pi(h)$ може не лише розклинювати, але і зближувати поверхні, залежно від знаку поверхневих сил.

На гідрофільних поверхнях вода та інші полярні рідини здатні утворювати полімолекулярні адсорбційні шари. Перекриття граничних шарів рідини, що оточують частки, призводить до появи ще однієї складової поверхневих сил - структурної складової розклинюючого тиску. Також можна розглядати адсорбційну складову розклинюючого тиску, що виникає при перекритті дифузних адсорбційних шарів нейтральних молекул розчиненої речовини. У розчинах ПАР і полімерів додатково враховуються сили, що виникають при зближенні адсорбційних шарів.

Стосовно неіонних розчинів розвиваються уявлення про осмотичну складову розклинюючого тиску, який виникає унаслідок зміни концентрації і складу розчину в тонкому прошарку. Різниця осмотичних тисків в прошарку і об'ємному розчині може бути причиною як сил тяжіння (при негативній адсорбції розчинених речовин), так і сил відштовхування. Осмотичні сили притягання виявляються, в прошарках розчинів полімерів, що неадсорбуються. Цей ефект є відомий як прояв «витіснювальних сил». У реальних системах можливий одночасний прояв декількох складових поверхневих сил. Узагальнена теорія агрегативної стійкості включає не лише молекулярну і електростатичну, але і інші складові розклинюючого тиску.

Поверхневі сили найпомітніше виявляються в нанодисперсних системах, коли їх дія починає переважати над силами тяжіння, і частки можуть брати участь у вільному тепловому (броунівському) русі. Додаткове врахування в теорії стійкості колоїдів, плівок, структурної складової поверхневих сил, отримав назву модифікованої теорії ДЛФО. З врахуванням цих сил загальна енергія взаємодії часток рівна:

$$U = U_E + U_C + U_M$$

де U_E , U_C - енергія відштовхування електростатичної і структурної природи, U_M - енергія молекулярного притягання.

Якщо радіус часток дисперсної фази набагато більший від товщини іонної атмосфери, енергію електростатичного відштовхування $U_E(h)$ можна записати:

$$U_E(h) = 2\pi\epsilon\epsilon_0\varphi_\delta^2 r \ln[1 + \exp(-\chi h)],$$

де φ_δ^2 - електричний потенціал поверхні, В; χ - параметр Дебая (величина, обернена товщині дифузної частини подвійного електричного шару), нм^{-1} ; r - радіус часток, нм; ϵ - діелектрична проникність середовища, Ф/м; ϵ_0 - електрична стала; h - відстань між частками, нм.

Параметр χ розраховують по формулі: $\chi = \frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 R T}$, де I - іонна сила розчину, яка залежить від властивостей розчину і по теорії розчинів електролітів Дебая-Гюккеля виражається рівнянням: $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, де c_i - концентрація i -го іона, М; z_i - заряд i -го іона.

Розрахунок молекулярної складової розклинюючого тиску базується на використанні рівняння Гамакера: $U_M(h) = -\frac{A}{12} \left(\frac{r}{h} - 2 \ln \frac{r}{h} \right)$ де A - константа Гамакера, що характеризує молекулярну взаємодію контактуючих фаз, Дж.

Структурну складову розклинюючого тиску розраховують із рівняння:

$$U_C(h) = \pi r K l^2 \exp\left[-\frac{h}{l}\right], \text{ де } K = 10^6 \text{ Н/м}^2, l = 1 \text{ нм, є значеннями параметрів рівняння.}$$

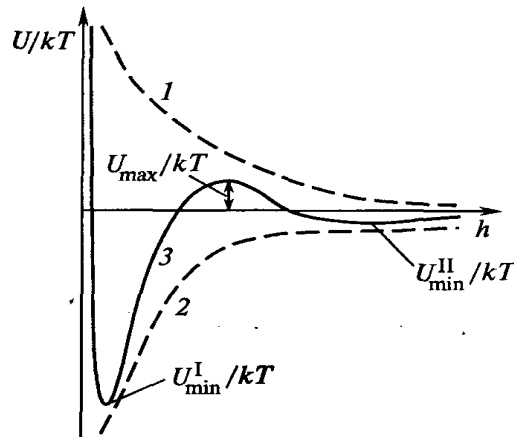


Рис.5.6. Загальний вигляд потенціальної кривої парної взаємодії часток, отриманої з врахуванням енергії електростатичного відштовхування і молекулярного притягання

Розрахунки дозволяють визначити висоту енергетичного бар'єру (U_{max}), глибину другої потенціальної ями $U_{min}(2)$ та їх положення, на підставі яких можна розрахувати чинники стійкості системи (W) при коагуляції часток в першій $U_{min}(1)$ і в другій $U_{min}(2)$ потенціальних ямах. Якщо коагуляція часток проходить з подоланням бар'єру відштовхування (бар'єрний механізм), то фактор стійкості можна розрахувати по формулі: $W_{max} = \frac{1}{2\chi r} \exp\left[-\frac{U_{max}}{kT}\right]$.

Фактор стійкості при коагуляції в другому потенціальному мінімумі розраховують: $W_{max} = \left(1 - \exp\left[-\frac{U_{max}}{kT}\right]\right)^{-1}$, де U_{max} - висота енергетичного бар'єру.

Агрегативна стійкість золів гідроксидів і оксидів металів істотно залежить від співвідношення іонізованих і неіонізованих гідроксильних груп на поверхні часток, та може забезпечуватися наявністю на поверхні часток гідратної оболонки, виникнення якої можливо завдяки утворенню водневих зв'язків ОН-груп поверхні з молекулами води. У цих умовах можливо врахувати лише структурну складову розклинюючого

тиску і молекулярних сил. Співвідношення між електростатичною і неелектростатичною складовими розклинюючого тиску істотно залежить від міри гідроксилювання та іонізації поверхневих груп.

5.7. Кінетична стійкість золів. Седиментація

Частинки дисперсної фази одночасно знаходяться в полі сил тяжіння і архімедової сили; залежно від співвідношення щільності дисперсійного середовища і дисперсної фази рівнодійна цих сил змушуватиме частинки до осідання чи спливання.

Процес осідання або спливання колоїдних частинок в золі називається седиментацією. Проте седиментації завжди протидіє інший процес, що веде до рівномірного розподілу колоїдних частинок – дифузія, яка відбувається під дією броунівського руху частинок. Одночасний перебіг цих двох процесів визначає кінетичну стійкість золів – здатність колоїдних частинок утримуватися в зваженому стані, не піддавшись седиментації.

Характеристикою седиментаційної стійкості є гіпсометрична висота $\Delta h_{1/2}$, що чисельно рівна висоті, на якій число часток зменшується в 2 рази: $\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{VgN_A(\rho - \rho_0)}$.

Гіпсометрична висота (седиментаційна стійкість) збільшується з підвищенням температури, зменшенням радіусу часток і густини дисперсної фази.

У статистичній теорії броунівського руху, розвиненою А. Ейнштейном, вводиться поняття середнє зміщення $\pm \Delta x$ що є проекцією відстані між положеннями частинки x_1, x_2 у яких частинка знаходилася під час двох послідовних спостережень через час t . Значення квадрата середнього зміщення можна знайти із рівняння Ейнштейна, що зв'язує Δx^2 з температурою T , радіусом колоїдних частинок r і в'язкістю середовища η : $\frac{\Delta x^2}{t} = \frac{RT}{3\pi N_A \eta r}$. Середнє зміщення частинки пов'язане з

коефіцієнтом дифузії D , який може бути розрахований як $\Delta x^2 = 2Dt$, при $D = \frac{kT}{6\pi \eta r}$.

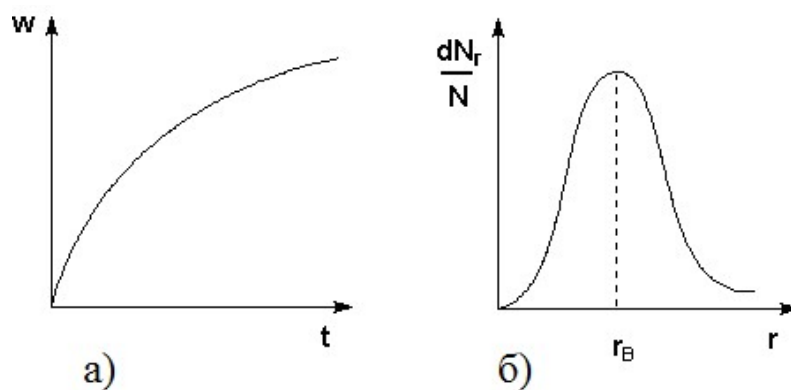


Рис.5.7. Схематичне представлення кривої седиментації а) та кривої розподілу б)

Величина коефіцієнта дифузії визначається відношенням теплової енергії молекул kT і в'язкого опору дифузії з боку середовища. Оскільки процес дифузії виявляється тим сильніше, чим меншою є маса колоїдних частинок, то більші

частинки осідають або спливають в першу чергу. Кінетична стійкість золя, таким чином, прямопропорційна ступеню дисперсності золя. Помітне осідання частинок в системі можна викликати за допомогою центрифугування золя.

Методи седиментації і ультрацентрофугування застосовують для вивчення полідисперсності колоїдних систем, що обумовлено існуванням в колоїдних системах частинок різних розмірів. Вивчення полідисперсності колоїдних систем застосовують для встановлення кількісного розподілу частинок по розмірах - седиментаційний аналіз, який проводиться за допомогою вимірювання зростання ваги частинок w , що осіли, з часом. За результатами такого дослідження будують криві седиментації.

Проводячи аналіз кривої седиментації, можна розрахувати криву розподілу для даної системи, яка характеризує відносний вміст в системі частинок різного розміру. Зазвичай, криві розподіли містять один максимум, який відповідає r_v - найбільш ймовірному радіусу частинок дисперсної фази.

5.8. Седиментаційний аналіз

Даний метод ґрунтується на визначенні швидкості осідання твердих частинок в якому-небудь в'язкому середовищі (рідині або газі) при їх ламінарному русі. Згідно закону Стокса, для частинок радіусом r і густини ρ_n , поміщених в рідке середовище з щільністю ρ_p і в'язкістю η , швидкість осідання v складає:

$$v = [2(\rho_n - \rho_{ж}) gr^2]/9\eta, \quad v = r^2/K^2$$

де $K = \sqrt{9\eta/[2(\rho_n - \rho_{ж})g]}$, оскільки для конкретних умов аналізу величини $\rho_n, \rho_{ж}, g, \eta$ є сталими, то знаючи швидкість v , неважко розрахувати розмір частинок:

$$r = v\sqrt{9\eta/[2(\rho_n - \rho_{ж})g]}$$

Наведені рівняння справедливі при рівномірному русі частинок в рідині, і нескінченно малій довжині вільного пробігу молекул рідини відносно розміру частинок.

ГОСТ 22662—77 встановлює ваговий метод седиментації і метод фотоседиментації для визначення складу металевих порошків з сферичною або поліедричною формою частинок розміром 0,5—40 мкм. За розмір частинки поліедричної форми приймають діаметр сфери, рівної об'єму частинки (діаметр по Стоксу). Пробу для випробувань масою ≥ 50 г висушують в умовах, що не допускають окислення порошку, і просівають через сито для видалення частинок більших 40 мкм. Пробу для проведення седиментаційного аналізу беруть в кількості, необхідній для приготування суспензії з концентрацією порошку $\leq 0,4$ %.

При ваговій седиментації визначають швидкість осідання частинок за швидкістю накопичення осаду порошку, що осідає з суспензії. Для цього протягом аналізу безперервно або через визначені проміжки часу зважують осад і отримують залежність маси осаду від тривалості осідання. Дисперсійна рідина повинна утворювати з порошком стійкі суспензії, добре змочувати його частинки і бути хімічно інертною до них, щільність і в'язкість повинні бути такими, щоб забезпечувалися умови ламінарного руху найбільших частинок порошку, а тривалість всього аналізу не перевищувала 6 годин.

Суспензію порошку в дисперсійній рідині готують в кюветці, перемішуючи мішалкою протягом кількох хвилин, не допускаючи утворення бульбашок повітря; після закінчення перемішування порошок повинен бути рівномірно розподілений по висоті кювети. Після перемішування мішалку витягують з кюветки і занурюють в чашку ваг; тривалість установки не повинна перевищувати 15 с.

Залежно від природи порошку рекомендуються наступні дисперсійні рідини:

Металевий порошок	Дисперсійна рідина
Алюміній	0,2 %-ний водний розчин олеату натрію; етиловий спирт
Залізо	Масло соєве в суміші з ацетоном в співвідношенні 1 : 1
Кобальт, магній	Етиловий спирт
Мідь, бронза	Бутиловий спирт, ацетон, соєве масло, циклогексанон
Молібден	Ацетон, етиловий спирт, гліцерин, циклогексанон

Тривалість осідання частинок реєструють автоматично. При неавтоматичній реєстрації заміряють залежність маси осаду від часу експерименту і будують графік залежності маси осаду від тривалості осідання τ ; перегини на седиментаційній кривій не допускаються. Потім для частинок порошку діаметрами d_1, \dots, d_3, d_2 , обчислюють час осідання в секундах по формулі: $\tau = 18\eta h / \{g(\rho_n - \rho_{жк})d^2$

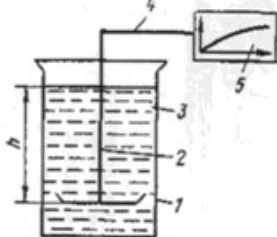


Рис.5.8.1. Схема пристрою для проведення седиментаційного аналізу

Приклад : седиментаційний аналіз TiO_2 , синтезованого золь-гель методом. Для синтезу застосовувалася стандартна методика повільного гідролізу TiCl_4 в присутності NaOH з подальшим розкисленням HCl до значення pH 5-6, промивкою в дистильованій воді та сушінням при $80-90^\circ\text{C}$.

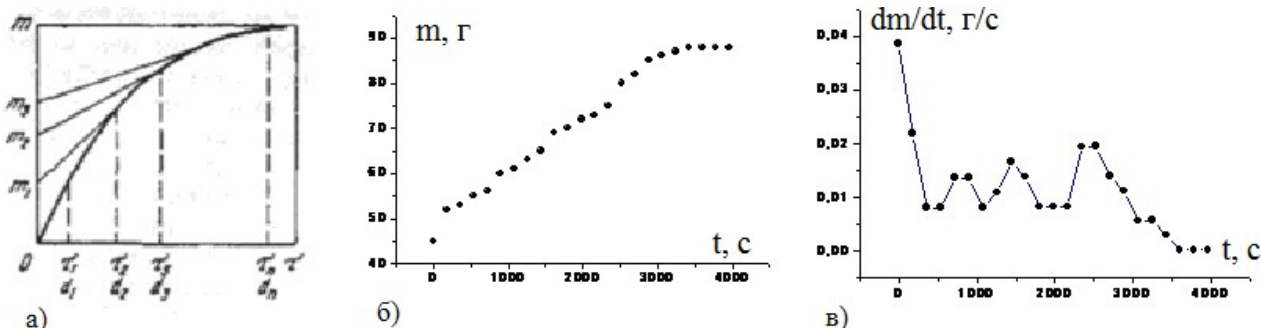


Рис.5.8.2. Часова залежність зміни маси осадженого з колоїдного розчину порошку а), б) . Диференціальна крива залежності швидкості зміни маси осаду від часу експерименту в)

На диференціальній кривій, побудованій для цієї залежності, виявлено ряд максимумів, що відповідають осадженню з колоїду фракції частинок з певним розміром.

5.9. Електрокінетичні явища

Якщо помістити золь в постійне електричне поле, то заряджені частинки рухатимуться до протилежно заряджених електродів: колоїдна частинка з адсорбованими на ній протиіонами - в один бік, протиіони дифузного шару - в інший. Сила, з якою електричне поле діє на частинки (і швидкість руху частинок) буде пропорційна ζ -потенціалу.

Рух частинок дисперсної фази в електричному полі називається електрофорезом. Явище електрофорезу можна спостерігати, помістивши в U-подібну трубку який-небудь забарвлений золь, поверх якого налитий безбарвний електроліт, що не змішується із золем. Якщо опустити в електроліт електроди і прикласти різницю потенціалів, то межа забарвленого золя в одному з колін трубки підніматиметься, в іншому - опускатиметься.

Якщо помістити в U-подібну трубку пористу перегородку (наприклад, дрібний кварцевий пісок) і заповнити її водою, то при накладенні різниці потенціалів в одному коліні спостерігатиметься підйом рівня рідини, в іншому - його опускання.

Рух дисперсного середовища в електричному полі відносно нерухомої дисперсної фази (у розглянутому випадку – відносно поверхні пористих тіл) називається електроосмосом. Явища електрофорезу і електроосмосу отримали загальну назву - електрокінетичні явища.

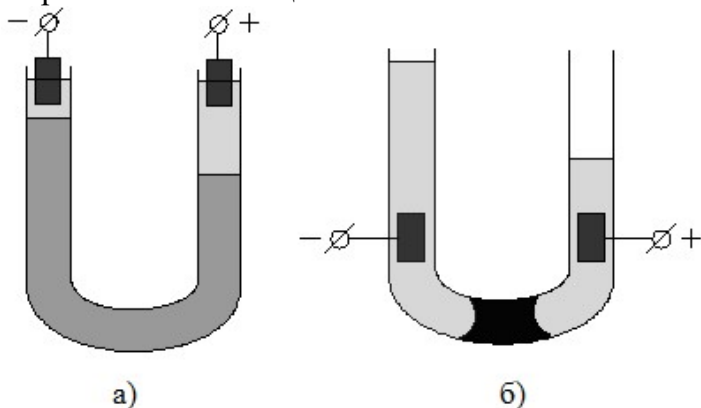


Рис.5.9. Схема дослідів по електрофорезу а) та електроосмосу б)

Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі, а також швидкість руху дисперсного середовища при електроосмосі прямопропорційні напруженості електричного поля E і діелектричній проникності дисперсійного середовища ϵ , що оберненопропорційна в'язкості середовища. Швидкість руху частинок дисперсної фази при електрофорезі v пов'язана з величиною ζ - потенціалу

рівнянням Гельмгольца-Смолуховського: $\zeta = \frac{K\pi\eta\nu}{\varepsilon E}$, де K - стала, що залежить від форми частинок дисперсної фази; для сферичних частинок $K = 6$.

Лінійна швидкість ν змінюється пропорційно напруженості поля E , тому не може служити характеристикою частинок. У зв'язку з цим введено поняття електрофоретичної рухливості U_{ef} не, яка не залежить від прикладеної напруги.

$$U_{ef} = \frac{\nu}{E}; \quad [U_{ef}] = \frac{M}{c \cdot B \cdot M^{-1}} = \frac{M^2}{B \cdot c}.$$

Електрофоретична рухливість частинок для золів має значення порядку $U_{ef} = (0,4 \div 0,8) \cdot 10^{-8} \frac{M^2}{B \cdot c}$. Зворотні електрофорезу і електроосмосу електрокінетичні явища (електрокінетичні явища другого роду) називають потенціалами седиментації і протікання.

Потенціал седиментації (ефект Дорну) - виникнення різниці потенціалів при вимушеному русі дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища (наприклад, під дією сили тяжіння).

Потенціал протікання (ефект Квінке) – явище виникнення різниці потенціалів при русі дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (наприклад, при продавлюванні електроліту через пористе тіло).

5.10. Очищення колоїдних систем

Деякі молекулярно-кінетичні властивості колоїдних систем використовують для очищення золів від електролітів і молекулярних домішок. Найбільш поширеними методами очищення колоїдних систем є діаліз, електродіаліз і ультрафільтрація. Дані методи засновані на властивості деяких матеріалів (напівпроникних мембран, колодію, пергаменту, целофану) пропускати іони і молекули невеликих розмірів і затримувати колоїдні частинки. Всіма напівпроникними мембранами є пористі тіла, а непроникність їх для колоїдних частинок обумовлена тим, що коефіцієнт дифузії для колоїдних частинок на декілька порядків менший, ніж для іонів і молекул, що мають набагато менші масу і розміри.

Прилад для очищення золів методом діалізу називається діалізатором; простим діалізатором є посудина, нижній отвір якої затягнутий напівпроникною мембраною. Золь наливають в посудину і поміщають в ємність з дистильованою водою; іони і молекули домішок дифундують через мембрану в розчинник.

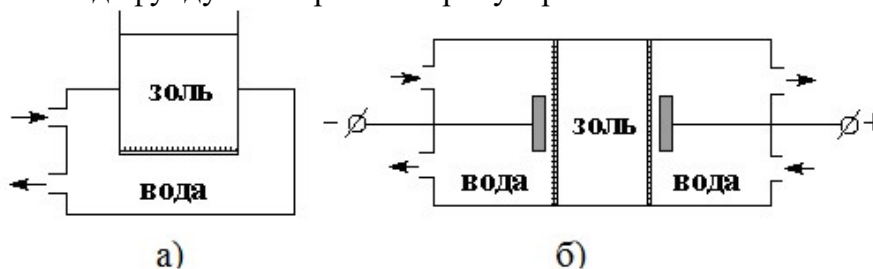


Рис.5.10. Схема діалізатора а), схема електро-діалізатора б)

Діаліз є дуже повільним процесом; для швидшого і кращого очищення золів застосовують електродіаліз. Електродіалізатор складається з трьох частин; у середню частину, відокремлену від двох інших напівпроникними мембранами, за якими поміщені електроди, наливається золь. При підключенні до електродів різниці потенціалів, катіони електролітів, що містяться в золі, дифундують через мембрану до катода, аніони - до анода. Перевага електродіалізу полягає у високому ступені очищення (необхідно пам'ятати, що ступінь очищення обмежується стійкістю колоїдних частинок; видалення із зола іонів-стабілізаторів приведе до коагуляції).

Ще одним методом очищення золів є ультрафільтрація - відділення дисперсної фази від дисперсійного середовища шляхом фільтрування під тиском через напівпроникні мембрани. При ультрафільтрації колоїдні частинки залишаються на фільтрі (мембрані).

6. Термодинаміка поверхні та поверхні розділу фаз

6.1. Хімічний потенціал

Розглянемо гетерогенну систему, в якій проходять хімічні перетворення і яка складається із декількох гомогенних частин кожна із яких в свою чергу складається із речовин s_1, s_2, \dots, s_n із масами m_1, m_2, \dots, m_n . Вчений Гібс не враховував хімічні реакції між речовинами однієї системи. Зміна енергії деякої гомогенної частини dU повинна була бути пропорційна змінам мас dm_1, dm_2, \dots, dm_n :

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

Тут величини T, S, p, V – температура, ентропія, тиск, об'єм. Даний вираз відповідає рівноважному стану. Коефіцієнти μ_k – хімічні потенціали.

Хімічне перетворення можна записати і в мольному вигляді, коли фіксуються не маси речовин, а їх молі:

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_n dN_n, \text{ або}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dm_k$$

<http://ilch.vsmu.edu.ua/students/physchem/lectures/ukr/>

6.2. Вільна енергія Гібса і вільна енергія Гельмгольца

Розглянемо хімічний потенціал з погляду законів термодинаміки [2, 3]:

Перший закон термодинаміки: $\Delta U = Q - A$,

Зміна внутрішньої енергії рівна різниці кількості теплоти, яка надається системі та виконаній роботі. Якщо прийняти роботу, як величину, що включає зміну об'єму при постійному тиску та роботу по виконанню хімічного процесу, то перший закон термодинаміки запишеться: $\Delta U = Q - p\Delta V - A_{\text{вн}}$.

Другий закон термодинаміки для оборотного процесу: $Q = T\Delta S$,

тоді: $-A_{\text{вн}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$

Величина $-A_{\text{вн}}$ характеризує частину внутрішньої енергії, яку можна перетворити в роботу при сталому тиску і температурі - називається вільною енергією Гібса - G (ізобарно-ізотермічний потенціал).

Величина $T\Delta S$ відповідає зв'язаній енергії, яку неможна перевести в роботу. В загальному випадку енергія Гібса записується у вигляді:

$$G = U + pV - TS = H - TS, \text{ або } \Delta G = \Delta H - \Delta TS - T\Delta S$$

де $H = U + pV$ - ентальпія системи, яка при незмінному об'ємі співпадає із внутрішньою енергією системи. При сталій температурі (теплова рівновага з зовнішнім середовищем): $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Критерієм для самовільного процесу служить від'ємне значення енергії Гібса, тобто зменшення G . Для процесів при постійному об'ємі використовується енергія Гельмгольца (ізохорно-ізотермічний потенціал): $F = U - TS$.

Якщо процеси проходять в конденсованій фазі чи сталому об'ємі то енергії Гібса та Гельмгольца співпадають. Збільшення ентропії призводить до зменшення G і відповідає самовільному процесу.

Характер зміни вільної енергії Гібса залежить від степені перетворення речовини і визначає оборотність процесу. Якщо похідна потенціалу Гібса по степені перетворення речовини (після її зменшення) перетворюється в нуль - $\Delta G = 0$, а потім починає збільшуватись, то будь-які зміни складу призведуть до збільшення енергії, що повинно повертати систему в початкове положення. Якщо ж процеси необоротні, то $\Delta G < 0$ і енергія весь час зменшується (не має мінімуму).

Для опису вільної енергії Гібса та Гельмгольца використовують інтенсивні та екстенсивні параметри. Тобто будь-який вид роботи можна представити, як суму інтенсивного та екстенсивного параметрів. Для хімічної системи із змінною компонентою екстенсивним параметром буде кількість речовини, а інтенсивним – хімічний потенціал Гібса. Для реакції при сталій температурі та тиску:

$$-A_{\text{вн}} = \Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \sum \mu_i dm_i,$$

Для реакції при сталій температурі та об'ємі:

$$-A_{\text{вн}} = \Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \sum \mu_i dm_i,$$

Похідна по кількості i -ї компоненти являє собою хімічний потенціал:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{p,T}$$

Тобто хімічний потенціал компоненти системи характеризує зміну вільної енергії системи при добавлянні цієї компоненти при сталому тиску, температурі та кількості інших компонент. Аналогічно: $\mu_i = \left(\frac{dF}{dn_i} \right)_{V,T}$

В хімічних процесах, зазвичай, відбувається зміна кількох компонент. При цьому вільну енергію можна представити у вигляді: $\Delta G = \sum (v_i G_i)$,

де v_i - стехіометричний коефіцієнт реакції, отже: $dG_i = \mu_i dn_i$, або:

$$dG = \sum (\mu_i dn_i) = dn_k \sum \mu_j dv_j$$

де dv_j - відношення стехіометричних коефіцієнтів речовин j і k . Похідна енергії Гібса по тиску дасть: $\frac{dG}{dp} = V$. Для ідеального газу, використовуючи формулу Менделєєва-Клапейрона $pV = nRT$ отримаємо:

$$G(p_2) = G(p_1) + \int V dp = G(p_1) + \int \frac{nRT}{p} dp = G(p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Для 1 моля газу:
$$\mu(p_2) = \mu(p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Для стандартної величини тиску в 1 атмосферу:

$$\mu(p) = \mu(1) + RT \ln \frac{p}{1} = \mu^0 + RT \ln p$$

де p – тиск (в атмосферах), безрозмірна величина.

Важливо отримати значення хімічного потенціалу через молярну концентрацію. В цьому випадку із рівняння Менделєєва-Клапейрона $p = \left(\frac{m}{M}\right) \frac{RT}{V} = cRT$ отримаємо:

$$\mu(c_2) = \mu(c_1) + RT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Для стандартної величини з одиничною концентрацією: $\mu(c) = \mu^0 + RT \ln c$.

6.3. Термодинаміка поверхні

Атоми на поверхні розділу твердого тіла чи рідини володіють іншим оточенням частинок, ніж оточення в об'ємі. Поява поверхні розділу призводить до збільшення енергії системи. Фізична величина – хімічний потенціал - характеризує хімічне перетворення речовини, в тому числі і на поверхні. Також вводиться інший параметр, специфічний для поверхні, — поверхневий натяг.

Розглянемо схему, на якій зображена петля із матеріалу, що включає рідину. Для збільшення поверхні вздовж координати x на відстань dx потрібно прикласти силу f , враховуючи, що рідина веде себе як пружня плівка. Виконана робота $f dx$ рівна приросту поверхневої енергії $-\sigma dA$, де l — розмір поверхні розділу, перпендикулярний до напрямку дії сили. Тоді величина $\frac{f}{l} = \sigma$

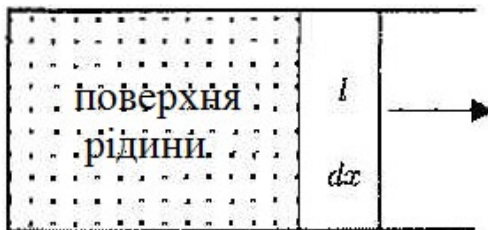


Рис.6.3.1. Схема збільшення площі поверхні рідини в петлі під дією сили f . Напрямок дії сили показано стрілкою, що являє собою силу, що припадає на одиницю довжини - називається поверхневим натягом

Тобто, поверхневий натяг визначається як оборотня робота, яка необхідна для збільшення поверхні рідини на одиничну площу: $d\omega\tau = \sigma dA$.

Для термодинамічного трактування розглядається двокомпонентна система, в якій, згідно першого і другого начала термодинаміки, зміна внутрішньої енергії і вільної енергії Гібса записується у вигляді:

$$dE = TdS - p dV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i.$$

Тоді поверхневий натяг визначається як: $\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T}$

тут індекси відносяться до параметрів, які повинні залишатись сталими при збільшенні поверхні на одиничну величину. Це рівняння може застосовуватись і для системи, що включає тверду фазу. Поверхневий натяг σ для твердих тіл визначається як оборотня робота по створенню нової поверхні шляхом додавання атомів на

поверхню. Ця робота необхідна, щоб деформувати поверхню твердого тіла і являє собою міру кривизни поверхні, що може виникати як за рахунок стиску, так і розтягу твердого тіла. Для рідини поверхневий розтяг і стиск рівні, а для твердого тіла — можуть відрізнятися.

Найбільш наглядно дія поверхневого натягу проявляється в утворенні сферичних крапель води, мильних бульбашок, що пов'язано з мінімізацією площі поверхні і поверхневої енергії. Утворення поверхні супроводжується збільшенням

вільної енергії. Для сталей: p, T :
$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \sigma dA = \sigma(A_2 - A_1).$$

Для кристалів $\sigma=f(\theta)$ залежить від кристалічних напрямків. Аналогічно застосуємо для поверхні, що включає інтерфейсний шар, де замість загальної системи розглядаються параметри поверхні інтерфейсного шару (надлишкові параметри).

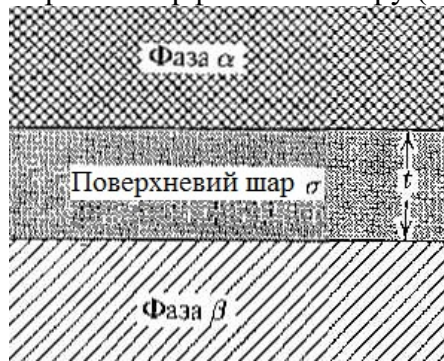


Рис.6.3.2. Поверхневий шар товщиною l між двома фазами

$$E = TdS + \sigma dA - pdV + \sum \mu_i n_i,$$

де dV - об'єм інтерфейсного шару ($t \times dA$), dS - надлишкова ентропія інтерфейсу, -надлишкова кількість n_i атомів на границі розділу.

Після інтегрування: $E = TS + \sigma A - pV + \sum \mu_i n_i, \quad \sigma = \frac{1}{A} (E - TS + pV - \sum \mu_i n_i)$

Таким чином, поверхневий натяг плоскої поверхні являє собою кількість надлишкової енергії Гібса на одиниці поверхні, після диференціювання отримаємо:

$$A d\sigma = -S dT + V dp - \sum n_i d\mu_i$$

$$d\sigma = -\vartheta dT + \upsilon dp - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

де Γ_i — надлишкова кількість молей i -ї компоненти на одиниці поверхні міжфазного шару, ϑ і υ - надлишкова ентропія і об'єм на одиниці поверхні.

При сталих температурі і тиску: $d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i$

Для двох компонент $d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2$,

$d\mu_1$ і $d\mu_2$ не являються незалежними величинами, а пов'язані рівнянням Гібса—Дюгема:

$$x_1 d\mu_1 - x_2 d\mu_2 = 0$$

де x_1 і x_2 — мольні фракції двох компонент.

$$\text{З цього випливає: } -d\sigma = \left[\Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1 \right] d\mu_2.$$

Тепер можна записати наступне рівняння, яке може мати відношення й до адсорбції:

$$-d\sigma = \Gamma_{2(1)} d\mu_2 \approx \Gamma_{2(1)} RT d \ln c_2, \text{ де } \Gamma_{2(1)} = \left(\Gamma_2 - \frac{x_2}{x_1} \Gamma_1 \right).$$

Припускається також, що коефіцієнт активності a_2 не змінюється при низькій концентрації, а на міжфазній границі виникає надлишкова компонента 2:

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln a_1} \approx -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c_2}.$$

Таким чином, розподіл декількох сортів атомів на границі розділу визначається сумарним зниженням вільної енергії і характеризується сильним впливом малих кількостей речовин з низьким поверхневим натягом. Ці речовини мають тенденцію концентруватись в поверхневій шарі, зменшуючи поверхневий натяг. Для компонент з високим поверхневим натягом добавка речовин в поверхневий шар з більш низькою поверхневою енергією призводить до зменшення їх концентрації на поверхні і виконує досить слабкий вплив на поверхневий натяг. Відповідно поверхнева енергія не змінюється лінійно при перерозподілі вмісту будь-якої компоненти.

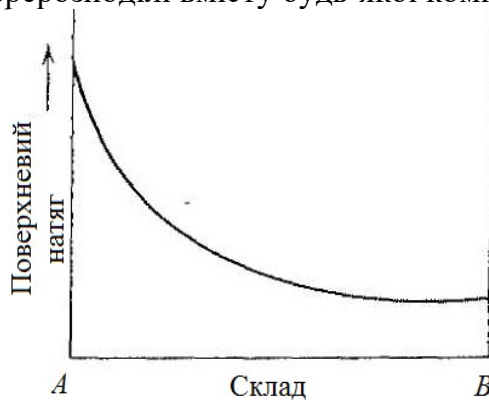


Рис.6.3.3. Зміна поверхневого натягу в двокомпонентній системі

При низькій концентрації величина Γ_2 може бути змінена в координатах $\sigma - \ln c_2$ по нахилу залежності. Нахил може залишатись сталим в деякому інтервалі з високою поверхневою активністю, що відповідає, наприклад, утворенню моношару на поверхні.

Для речовин з високою поверхневою енергією, наприклад для металів, вплив поверхневих атомів є великий, наприклад, кисень і сірка можуть понизити поверхневий натяг рідкого заліза від 1,84 н/м до 1,2 н/м при добавлянні 0,05%. Це явище справедливе і для поверхні твердих металів, карбідів і нітридів.

Значення поверхневої енергії змінюється в широких межах від 0,072 Дж/м² для води до декількох одиниць для алмазу і карбиду кремнію.

В якості прикладів посилаємось на літературу [4]: мідь (тверда) — 1,43, срібло (тверде) — 1,14, платина (рідка) — 1,86, проварена сіль (кристал) — 0,30, оксид заліза (рідкий) — 0,59, оксид алюмінію (твердий) — 0,91, карбід титану (твердий) 1,19 Дж/м², тобто поверхнева енергія для твердих речовин может перевищувати аналогічні значення для рідин на 15 4- 25 %.

6.4. Термодинаміка процесу фазутворення

Фаза - частина системи одного складу, авих фізичних властивостей, обмежена від інших частин поверхнею розділу.

Сучасні теорії фазутворення в розчині базуються на уявленнях про розчинність речовини, утворення насичених і пересичених систем. Залежно від концентрації розчини можуть бути ненасиченими, насиченими і пересиченими. В перших переважають процеси розчинення, в других ймовірність розчинення і фазутворення, в третіх відбувається формування зародків нової фази. Пересичені, перегріті або переохолоджені системи знаходяться в метастабільних станах.

Абсолютне перенасичення Δc (або Δp) відповідає різниці концентрацій (або тисків) пересиченого і насиченого розчинів (або парів): $\Delta c = c_{пер} - c_{нас}$ і $\Delta p = p_{пер} - p_{нас}$.

Відносне перенасичення $\beta = \frac{\Delta c}{c_{нас}} 100\%$ та $\beta = \frac{\Delta p}{p_{нас}} 100\%$

або ступінь перенасичення $\gamma = \frac{c_{пер}}{c_{нас}}$ та $\gamma = \frac{p_{пер}}{p_{нас}}$.

Ступінь перенасичення $\gamma = \frac{c_{пер}}{c_{нас}}$ для розчинів речовин становить $10-10^3$ і від

нього залежить час існування розчину в метастабільному стані без видимих фазових змін (тривалість індукційного періоду). Утворення нової фази в пересичених розчинах відбувається за рахунок флуктуації концентрацій або густини речовини.

Термодинамічна теорія утворення нової фази в пересичених розчинах розроблена Гібсом-Фольмером. Утворення нової фази можливе при досягненні критичної міри перенасичення, яка залежить як від природи речовин, та наявності ядер конденсації. При гомогенній конденсації відбувається самовільне формування зародків критичного розміру.

Енергія Гібса утворення центрів конденсації ΔG включає об'ємну ΔG_v і поверхневу ΔG_s складові: $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$. Величина ΔG_v відповідає зміні енергії переходу одного моля речовини з пересиченого розчину в конденсований стан. Цей перехід супроводжується зменшенням енергії. Приріст об'ємної складової при формуванні зародка визначається різницею хімічних потенціалів речовини в розчині $\Delta \mu_p$ і в об'ємі зародка (у конденсованій фазі):

$$\Delta \mu_{\epsilon} : \Delta G_v = -n(\mu_{\delta} - \mu_{\epsilon}) = -\frac{V}{V_m}(\mu_{\delta} - \mu_{\epsilon}),$$

де n - число молів речовини у зародку; V_m - молярний об'єм речовини в конденсованому стані; V - об'єм зародка. Формування зародка, що містить n молів речовини, вимагає витрат енергії на утворення нової поверхні: $\Delta G_s = \sigma S$, де σ - поверхневий натяг на межі розділу зародок / середовище; S - площа поверхні зародка.

Загальна енергія Гіббса зародка при конденсації складає:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \sigma S - \frac{V}{V_m}(\mu_{\delta} - \mu_{\epsilon}), \text{ або } \Delta G = 4\pi r^2 - \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_{\delta} - \mu_{\epsilon}).$$

Положення максимуму відповідає критичним умовам фазутворення. У критичній точці рівноймовірні процеси формування і розпаду зародків. Асоціати, що утворюються в системі в результаті флуктуацій концентрацій або густини речовини при перенасиченнях менших критичного $\gamma_{кр}$, мають розмір менший критичного ($r_{кр}$).

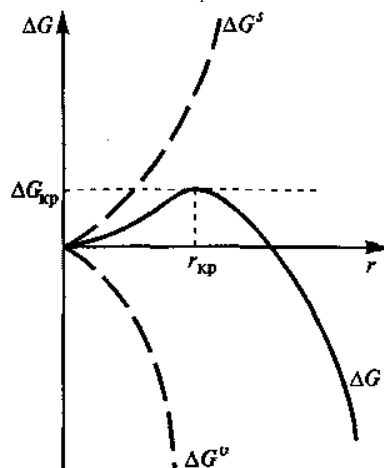


Рис.6.4. Залежність поверхневої та об'ємної енергії від радіусу часток. Величина ΔG_s позитивна і зростає при збільшенні радіусу пропорційно r^2 . Друга складова ΔG_v негативна і по абсолютній величині зростає пропорційно r^3 (об'єму частки)

Вони самовільно розчиняються (випаровуються), оскільки малі частки (краплі) володіють більшою розчинністю (тиском насиченої пари), порівняно з розчинністю макрофази (або тиском насиченої пари над плоскою поверхнею).

Формування зародків стає можливим при досягненні певної (критичної) міри перенасичення розчину тією речовиною, атоми чи молекули якої беруть участь в утворенні нової фази. Перенасичення необхідне тому, що утворення нової фази супроводжується різким збільшенням поверхневої енергії, що робить неможливим самовільний перебіг процесу.

Міра перенасичення, яка необхідна для утворення центрів конденсації в гомогенних умовах, може бути дуже великою. В разі формування зародка при конденсації пересиченої пари величина $\Delta\mu$ може бути виражена через відхилення тиску вихідної пересиченої пари ($p_{кр}$) від рівноважного тиску насиченої пари (p_s) :

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_{кр}}{p_s} = RT \ln \gamma_{кр} .$$

Аналогічно можна розглянути процес фазутворення в пересиченому розчині (без врахування його неідеальності): $\Delta\mu = RT \ln \frac{c_{кр}}{c_s}$

Критична міра перенасичення відповідає рівноважним умовам рівняння Кельвіна (стосовно розчинів його часто називають рівнянням Гібса-Фрейндлиха-Оствальда):

$$\Delta\mu = RT \frac{c_r}{c_s} = \frac{2\sigma V_m}{r}$$

де c_r і c_s - розчинність речовини у високодисперсному стані з радіусом сферичних часток r і розчинність в стані рівноваги з крупними частками цієї речовини. Враховуючи рівняння Кельвіна, об'ємна складова енергії Гібса утворення критичного зародка нової фази в розчині складає: $\Delta G_V = -RT \frac{c_r}{c_s} = -\frac{2\sigma V_m}{r}$.

Рівняння повної енергії Гібса утворення зародка критичного розміру виражається співвідношенням:

$$\Delta G_{кр} = (\Delta G_S)_{кр} + (\Delta G_V)_{кр} = \sigma S_{кр} - \frac{2\sigma V_m}{r_{кр}} = 4\pi r_{кр}^2 \sigma - \frac{4\pi r_{кр}^3}{3} \frac{2\sigma}{r_{кр}} = 4\pi r_{кр}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3} \sigma \right) = 4\pi r_{кр}^2 \frac{1}{3} \sigma = \frac{1}{3} \sigma S_{кр}$$

, де n - число молів у зародку, об'єм зародка $V_{кр} = nV_m$, а його площа поверхні $S_{кр} = 4\pi r_{кр}^2$. Таким чином, критична енергія Гібса утворення зародка: $\Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \sigma S_{кр}$.

Аналіз цього співвідношення показує, що виникнення нової фази залежить від поверхневої енергії, отже, від радіусу зародка. Якщо міра перенасичення перевищує критичну величину, то енергія Гібса зменшується при самовільному рості зародків, при цьому перенасичення системи знижується, і утворення нових центрів конденсації припиняється. З врахуванням коефіцієнта перенасичення в рівняння можна записати у вигляді: $\ln \gamma_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{r_{кр} RT}$, тоді $r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma_{кр}}$, а $\Delta G_{кр} = \frac{16\pi \sigma^3 V_m^2}{3R^2 T^2 (\ln \gamma_{кр})^2}$.

Енергія Гібса утворення зародка при гомогенній конденсації рівна одній третій його поверхневої енергії, а інші дві третини енергії компенсуються енергетичною вигідністю фазового переходу. Із останнього співвідношення випливає, що енергія утворення зародка і розмір критичного зародка залежать від міри перенасичення системи: чим вона вища, тим менші розміри зародків, що утворюються, що здатні до подальшого зростання.

Неперервний ріст перенасичення супроводжується спонтанним утворенням нової фази у формі найдрібніших зародків. У достатньо великій замкнутій системі зародки нової фази починають зростати за рахунок молекул середовища до тих пір, поки стан системи (концентрація речовини або тиск пари) не відповідатиме точці, що лежить на кривій рівноваги. Перенасичення системи при цьому знижується і стає рівним нулю.

Утворення нової фази може протікати по гетерогенному механізму, коли речовина конденсується на заздалегідь сформованих поверхнях (стінках, сторонніх включеннях, ядрах конденсації). Гетерогенний процес протікає при значно менших мірах перенасичення. Особливу роль в цьому випадку відіграють змочування і адгезія речовини, що конденсується, на центрах чужорідної поверхні.

Конденсаційні методи отримання дисперсних систем включають дві стадії: утворення зародків нової фази і ріст часток. Самовільне утворення центрів конденсації визначається флуктуаціями концентрацій або густини речовини і носить імовірнісний характер. Швидкість утворення нової фази ν - число зародків, що утворюються в

одиниці об'єму за одиницю часу при постійній температурі і може бути виражена у вигляді рівняння Ареніуса: $\nu = A \exp \left[-\frac{\Delta G_{кр}}{RT} \right]$,

де $\Delta G_{кр}$ - енергія Гіббса утворення зародків при даній мірі перенасичення.

Із вищезаписаних рівнянь отримуємо: $\nu = A \exp \left[\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3R^3 T^3 (\ln \gamma_{кр})^2} \right]$.

Це рівняння можна представити у вигляді: $\ln \nu = A - B(\ln \gamma)^{-2}$.

Таким чином, число зародків, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу, збільшується із збільшенням відношення $\gamma = \frac{c_q}{c_s}$, тобто як при збільшенні концентрації

речовини в розчині, так і при зменшенні його розчинності. При пересиченні, що перевищує критичну величину, швидкість формування зародків сильно зростає. При перенасиченні нижчому за критичне можуть утворюватися лише окремі зародки, якщо в розчині присутні сторонні частки - центри конденсації. Швидкість росту зародків залежить від дифузії молекул фазоутворюючої речовини до поверхні частки. В цьому випадку швидкість пропорційна мірі перенасичення розчину і обернено пропорційна діаметру частки.

6.5. Поверхневий натяг

Поверхневий натяг — фізичне явище, суть якого полягає в прагненні рідини скоротити площу своєї поверхні при незмінному об'ємі.

Сили, що зумовлюють таке скорочення називають силами поверхневого натягу.

Сила поверхневого натягу на будь-якій межі поверхні рідини пропорційна довжині межі: $F = \sigma l$, де l – довжина поверхні рідини, σ – коефіцієнт поверхневого натягу – чисельно рівний силі поверхневого натягу, розрахований на одиницю довжини межі. Своєю появою сили поверхневого натягу завдячують поверхневій енергії. Для зменшення сил поверхневого натягу використовуються поверхнево-активні речовини.

Фундаментальний і прикладний інтерес представляють ефекти змочування поверхні. Поверхня рідини біля стінки посудини викривляється, утворюючи меніск. Це явище пояснюється різними значеннями коефіцієнта поверхневого натягу на межі: рідина-пара, рідина-тверде тіло, пара-тверде тіло. Напрямок сил поверхневого натягу на цих межах, за умови, що початковий рівень поверхні горизонтальний показаний на рисунку. Краєвий кут визначається, як :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{пт} - \sigma_{рт}}{\sigma_{рп}} \leq 1$$

де $\sigma_{пт}$ - коефіцієнт поверхневого натягу на межі розділу пара-тверде тіло,

$\sigma_{рт}$ - коефіцієнт поверхневого натягу на межі розділу рідина-тверде тіло,

$\sigma_{рп}$ - коефіцієнт поверхневого натягу на межі розділу рідина-пара.

Рідина в області частинки А буде або підніматись, або опускатись, в залежності від співвідношення між коефіцієнтами.

При $\sigma_{пт} > \sigma_{рт}$ утвориться вгнутий меніск (б) .

При $\sigma_{пт} < \sigma_{рт}$ утвориться опуклий меніск (в) .

Форма меніска рідини поблизу стінок пов'язана із явищем змочування. Суть явища пояснюється взаємодіями молекул рідини з молекулами стінок посудини. Якщо молекули рідини сильніше притягуються молекулами твердого тіла ніж між собою, то рідина прилипає до твердого тіла, змочує його. Якщо ж молекули рідини слабше притягуються молекулами твердого тіла ніж між собою, то рідина не прилипає до твердого тіла, незмочує його. Наприклад: вода змочує скло, а ртуть не змочує; ртуть змочує залізо. Рідини, що змочують залізо мають угнутий меніск, а що не змочують – опуклий.

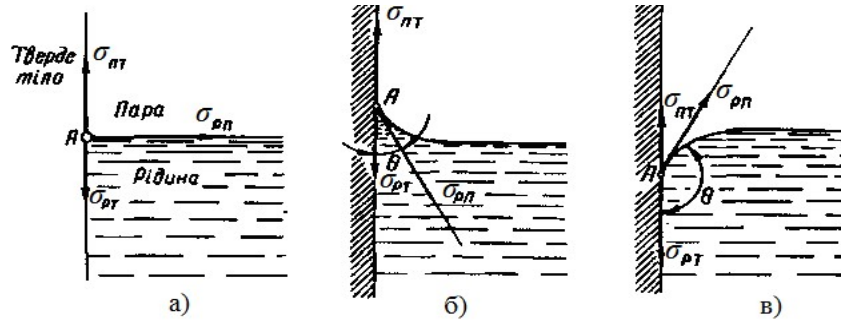


Рис.6.5.1. Форми менісків для змочуючої (б) і незмочуючої (в) рідин

Для рівноважної конфігурації рідкої фази на поверхні твердого тіла природно чекати поверхневої форми для рідини, що відповідає мінімуму енергії.

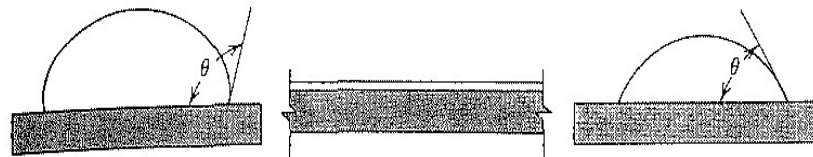


Рис.6.5.2. Формування сфери на поверхні розділу «тверде тіло - рідина»

Якщо енергія поверхні розділу «тверде тіло - рідина» ($\sigma_{тв}$) велика, то рідина на твердій поверхні формуватиме сферу з мінімальною поверхнею (зліва). Якщо ж енергія на міжфазній границі є мала ($\sigma_{тп}$), то рідина розтікатиметься по твердій поверхні (справа). Проміжний випадок – посередині.

Кут між твердою поверхнею і дотичною до поверхні рідини в точці перетину - контактний кут - може змінюватись від 0 до 180°, Цей кут визначає умови мінімуму енергії згідно $\sigma_{рп} \cos \theta = \sigma_{тп} - \sigma_{рт}$, де $\sigma_{рп}$, $\sigma_{тп}$, $\sigma_{рт}$ - енергії між фазних границь.

Змочування твердих поверхонь складніший процес чим це впливає з рівнянь оскільки композиція фаз міняється в процесі синтезу і можна говорити про початковий та кінцевий коефіцієнт змочування, проте проміжні коефіцієнти важливі для визначення умов виникнення покриття поверхні енергії міжфазних границь та можуть змінюватись при зміні загальної композиції. Ефекти змочування поверхні можуть відігравати роль і при формуванні міжфазних границь.

Аналогічно до того, як в твердо-рідкій системі поверхневі енергії компонент призводять до рівноважної конфігурації, міжфазна межа на межі двох твердих фаз також формується за певний час за рахунок атомної рухливості або пари тієї фази, речовина якої переноситься.

Ці фізичні явища важливі в процесах, що відбуваються під час спікання і компактування частинок. Якщо присутня рідка фаза, то поверхня фази або міжфазних меж має підвищену енергію, порівняно із внутрішньою частиною твердого тіла. Для утворення системи з мінімальною надлишковою вільною енергією поверхня перебудовується.

Розчинені речовини, які знижують поверхневу енергію, мають тенденцію концентруватися на поверхні, так само орієнтуються і диполі. Структура поверхні залежить від умов формування і подальшої обробки.

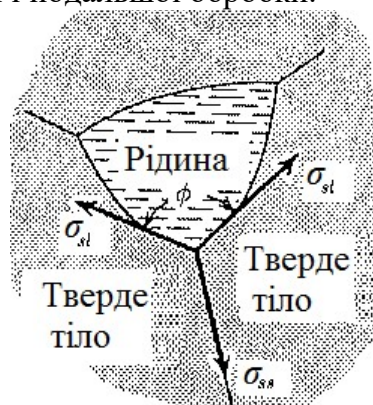


Рис.6.5.3. Рівновага між поверхнями двох фаз. Умова рівноваги: $\sigma_{mm} = 2\sigma_{mp} \cos \frac{\varphi}{2}$, де φ - бідральний кут

Наприклад, відомо, що свіжосколені поверхні оксидів мають більшу енергію і хімічну реакційну здатність, порівняно з тими ж поверхнями після витримки на повітрі або нагріві при високих температурах. Свіжосколена поверхня слюди в умовах вакууму володіє енергією, що значно перевищує енергію тієї ж поверхні, що сколена на повітрі.

Поверхневий натяг окремих речовин (рідин) монотонно зменшується із зростанням температури: $\sigma_m = \sigma_0 - a \Delta T$, де σ_m - поверхневий натяг при даній температурі; σ_0 - поверхневий натяг при стандартній температурі; ΔT - різниця температур; a - температурний коефіцієнт; $a = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$.



Рис.6.5.4. Характер залежності поверхнового натягу від концентрації речовини

Якщо речовина поверхнева є активна, то із збільшенням концентрації її ізотерма

різко зменшується, це пояснюється тим, що спочатку вся поверхня розділу рідкої фази вільна від поверхнево-активних речовин (ПАР) і невелика його кількість, що є в розчині, майже цілком йде на поверхню. Потім слідує криволінійна ділянка, що відповідає середній концентрації.

В цих умовах значна частина поверхні зайнята молекулами поверхнево-активних речовин (ПАР), що знижує швидкість підвищення концентрації на межі розділу. Великим концентраціям на ізотермі відповідає горизонтальна ділянка, що показує, що поверхневий натяг мало залежить від концентрації. За цих умов на межі «рідина - повітря» утворюється суцільний моношар поверхневоактивної речовини.

При збільшенні концентрації поверхневої інеактивної речовини в розчині ізотерма полого піднімається. Це пояснюється тим, що поверхневі інеактивні речовини, завдяки високому поверхневому натягу і активності, йдуть в об'єм, а на межі розділу «рідина - повітря» є лише порівняно невеликі концентрації речовини, що потрапляє туди за рахунок дифузії з об'єму розчину.

При збільшенні концентрації речовин, що не впливають на поверхневий натяг, ізотерма є прямою, паралельною осі концентрації. Віднесення речовин до тієї або іншої групи залежить від природи розчинника. Одна речовина для різних розчинників може бути і поверхнево-активною речовиною (ПАР), і не впливати на поверхневий натяг. Для малих і середніх концентрацій поверхнево-активних речовин (ПАР) при описі залежності $\sigma = f(c)$ використовується рівняння Шишковського:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + bn),$$

де σ_0 – поверхневий натяг розчинника (Н/м); n – концентрація ПАР; B, b – константи.

6.6. Термодинаміка криволінійної поверхні

Викривлення поверхні призводить до нових ефектів. Для капіляра, зануреного в рідину з бульбашкою газу на кінці, поверхневий натяг - основна причина обмеження розширення бульбашки.

При рівновазі робота по розширенню врівноважується збільшенням поверхневої енергії:

$$\sigma dA \text{ і } \Delta p dV = \sigma dA \text{ При } dV = 4\pi R^2 dR \text{ і } dA = 8\pi R dR,$$

$$\text{Формула Лапласа - } \Delta p = \sigma \frac{dA}{dV} = \sigma \left(\frac{2}{r} \right)$$

$$\text{Для форми відмінної від сфери } \Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

де r_1 та r_2 - головні радіуси кривизни поверхні.

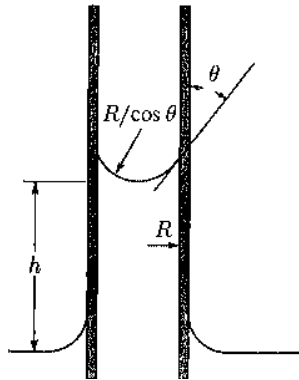


Рис.6.6. Явища змочування та підняття рідини по капілярі

Якщо надлишковий тиск $\Delta p = \sigma \left(\frac{2}{R} \right) = \sigma \left(\frac{2 \cos \theta}{R} \right) = \rho g h$, тоді $\Delta p = \frac{R \rho g h}{2 \cos \theta}$, де θ - контактний кут. Тиск газу над викривленою поверхнею і розчинність збільшуються, порівняно з плоскою поверхнею. Збільшення тиску пари завдяки додатковому тиску Δp відповідає:

$$V \Delta p = RT \ln \frac{p}{p_0} = V \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

де V - молярний об'єм, p - тиск газу над викривленою поверхнею, p_0 - тиск газу над плоскою поверхнею.

Тоді:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V \sigma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M \sigma}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Аналогічний вираз можна отримати, розглядаючи перенесення однієї молекули матеріалу з плоскої поверхні через фазу пари на сферичну поверхню, виконана робота повинна бути рівна поверхневій енергії і зміні площі поверхні.

Отримуємо: $RT \ln \frac{p}{p_0} = \sigma dA = \sigma 8 \pi r dr$.

Оскільки зміна об'єму відповідає $dV = 4 \pi r^2 dr$, зміна радіусу при перенесенні одного моля рівна $dr = \frac{V}{4 \pi r^2}$.

Збільшення тиску парів над викривленою поверхнею може бути істотним для нанокластерів. Так, для твердих нанокластерів окислу алюмінію з розмірами 100 нм при $T = 850^\circ\text{C}$ тиск перевищує 2%, а для 10 нм - вже 20% [4]. Цей ефект дуже важливий для проходження реакцій в твердому тілі за участю наночастинок, зокрема при спіканні.

6.7. Рівняння Гіббса-Гельмгольца для поверхневої енергії. Повна поверхнева енергія

Запишемо вираз внутрішній енергії для поверхні $\Delta U^s = \Delta G^s + T \Delta S^s$ - рівняння повної поверхневої енергії. У цьому рівнянні $q^s = T \Delta S^s$ - теплота утворення одиниці поверхні в оборотньому процесі, що рівна кількості енергії, яку необхідно підвести до системи, щоб збільшити її поверхню на одиницю при $T = \text{const}$. З

рівнянь фази при всіх сталих параметрах, окрім температури, отримаємо:

$$dG^s = -S^s dT, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S = - \left(\frac{q^s}{T} \right).$$

Підставляючи ці значення в рівняння повної поверхневої енергії, отримуємо:
 $\Delta U^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$ - рівняння Гіббса-Гельмгольца для поверхні, яке пов'язує повну поверхневу енергію з енергією Гіббса. Для гетерогенної системи зміна внутрішньої енергії: $dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq$,

де dU - зміна внутрішньої енергії, dS - зміна ентропії; dV - зміна об'єму; T - температура; p - тиск; σ - поверхневий натяг; n - число частинок; dq - зміна електричного заряду; μ - хімічний потенціал компонентів; φ - електричний потенціал компонентів; A - міжфазна поверхня.

При $S, V, n, q = \text{const}$ рівняння прийме вигляд: $dU = \sigma dA \Rightarrow \sigma = \left(\frac{dU}{dS} \right)_{S, P, n, q}$,

З рівнянь видно $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) < 0$, тобто при збільшенні температури поверхневий натяг знижується.

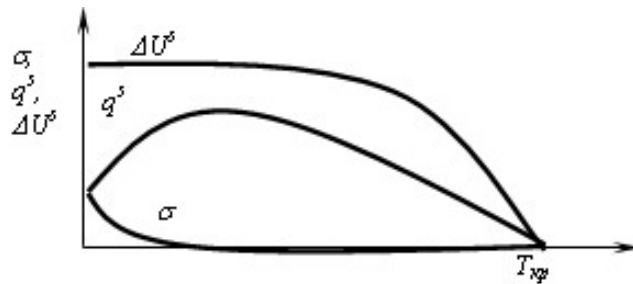


Рис.6.7. Графіки залежностей величин σ , q^s , ΔU^s від температури

З графіка видно, що величина ΔU^s для певної речовини є практично стала тобто ΔU^s не залежить від температури. Для розрахунку залежності $\sigma = f(T)$ використовуються емпіричні і напівемпіричні залежності - метод парохор, формула Етвеша. В дисперсних системах при самовільних процесах вільна поверхня і поверхневий натяг зменшуються.

7. Поверхневі явища і адсорбція

7.1. Поверхнева енергія. Адсорбція

Властивості гетерогенних систем описувалися за допомогою параметрів і функцій стану, що характеризують кожну з фаз в цілому. Проте властивості ділянки фази, що примикає до її поверхні, відрізняються від властивостей фази в об'ємі: фактично частинки, що знаходяться на поверхні кожної фази, утворюють особливу поверхневу фазу, властивості якої істотно відрізняються від властивостей внутрішніх областей фази.

Частинки, розташовані на поверхні, знаходяться в іншому оточенні в порівнянні з частинками, що знаходяться в об'ємі фази, тобто взаємодіють як з однорідними частинками, так і з частинками іншого роду. Наслідком цього є те, що середня енергія g_s частинки, що знаходиться на поверхні розділу фаз, відрізняється від середньої енергії такої ж частинки в об'ємі фази g_v . Тому найважливішою характеристикою поверхневої фази є поверхнева енергія G_s - різниця середньої енергії частинки, що знаходиться на поверхні, і частинки, що знаходиться в об'ємі фази, помножена на число частинок на поверхні:

$$G_s = N_s(g_s - g_v) \quad \sigma = \frac{G_s}{S}$$

Очевидно, що загальна величина поверхневої енергії фази визначатиметься величиною її поверхні S . Тому для характеристики поверхні розділу, що відокремлює дану фазу від іншої, вводиться поняття поверхневий натяг σ - відношення поверхневої енергії до площі поверхні розділу фаз; величина поверхневого натяг залежить тільки від природи обох фаз. Як і поверхнева енергія фази, поверхневий натяг може мати як позитивне, так і негативне значення.

Поверхневий натяг позитивний, якщо частинки, що знаходяться на поверхні, взаємодіють з частинками цієї ж фази сильніше, ніж з частинками іншої фази (і, отже, $g_s > g_v$). Згідно принципу мінімуму вільної енергії, будь-яка фаза прагнути зменшити свою поверхневу енергію; тому у разі позитивного поверхневого натяг ($\sigma > 0$) фаза прагне зменшити свою поверхню. У випадку якщо $\sigma < 0$, поверхнева енергія фази зменшуватиметься при збільшенні площі поверхні.

Вплив поверхневого шару фази на її загальні властивості визначається часткою частинок, що знаходяться на поверхні, тобто величиною питомої поверхні фази S/V (поверхню, що припадає на одиницю об'єму).

Вільну енергію фази G можна представити як суму поверхневої G_s і об'ємної G_v енергій, пропорційних відповідно площі поверхні і об'єму фази:

$$G = G_s + G_v = \sigma S + K V \quad (3) \quad \frac{G}{V} = \sigma \frac{S}{V} + K$$

З рівняння випливає, що при одній і тій же кількості фази (тобто незмінному об'ємі) внесок поверхневої енергії в загальну енергію фази зростає із збільшенням питомої поверхні. Коли ступінь дисперсності фази невеликий (питома поверхня незначна), внеском поверхневої енергії в повну енергію фази зазвичай нехтують.

Внесок поверхневого шару у властивості фази і системи в цілому враховують при вивченні дисперсних систем - гетерогенних систем, одна з фаз якої є суцільною (дисперсійне середовище), а інша - роздробленою (дисперсна фаза).

На межі конденсуючої фази з газом поверхневий натяг завжди позитивний, оскільки частинки конденсуючої фази, взаємодіють одна з одною сильніше, ніж з молекулами газу. Згідно принципу мінімуму вільної енергії, конденсуюча фаза, прагнуче зменшити свою поверхневу енергію.

Це може бути результатом або зменшення площі поверхні фази (саме тому крапля рідини в невагомості приймає форму сфери), або зменшення поверхневого натягу при появі на поверхні розділу фаз нових частинок - молекул газу або розчиненої речовини. Процес самовільної зміни концентрації якої-небудь речовини у поверхні розділу двох фаз називається адсорбцією. Адсорбентом називається речовина, на поверхні якої відбувається зміна концентрації іншої речовини - адсорбату.

7.2. Адсорбція на межі розчин – пара

У рідких розчинах поверхневий натяг σ є функцією від концентрації розчиненої речовини. На рисунку представлено три можливі залежності поверхневого натягу від концентрації розчину (ізотерми поверхневого натягу). Речовини, додавання яких до розчинника зменшує поверхневий натяг, називають поверхнево-активними (ПАР), речовини, додавання яких збільшує або не змінює поверхневий натяг - поверхнево-інактивними.

Зменшення поверхневого натягу і, отже, поверхневої енергії відбувається в результаті адсорбції ПАР на поверхні розділу рідина - пара, тобто, концентрація поверхнево-активної речовини в поверхневому шарі розчину виявляється більшою, ніж в глибині розчину.

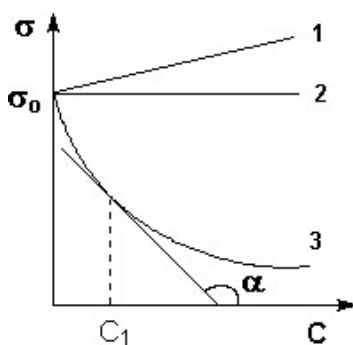


Рис.7.2.1. Ізотерми адсорбції натягу розчинів ПАР(1,2) і ПАР на межі розчин - пара ПАР (3)

Кількісною мірою адсорбції на межі розчин-пара є поверхневий надлишок Γ (гамма), рівний числу молей розчиненої речовини в поверхневому шарі. Кількісне співвідношення між адсорбцією (поверхневим надлишком) розчиненої речовини і

змінюю поверхневого натягу розчину із зростанням концентрації розчину визначає ізотерма адсорбції Гіббса:

$$\Gamma = -\frac{Cd\sigma}{RTdC}$$

З рівняння виходить, що напрям процесу визначається знаком похідної $d\sigma/dC$. Негативна величина даної похідної відповідає накопиченню речовини в поверхневому шарі ($\Gamma > 0$), позитивна - меншій концентрації речовини в поверхневому шарі в порівнянні з його концентрацією в об'ємі розчину.

Величину $g = -\sigma/dC$ називають поверхневою активністю розчиненої речовини. Поверхневу активність ПАР при деякій концентрації C_1 визначають графічно, проводячи дотичну до ізотерми поверхневого натягу в точці $C = C_1$; при цьому поверхнева активність чисельно рівна тангенсу кута нахилу дотичної до осі концентрацій:

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha$$

Із зростанням концентрації поверхнева активність ПАР зменшується. Тому поверхневу активність речовини зазвичай визначають при нескінченно малій концентрації розчину; в цьому випадку її величина, g_0 , залежить тільки від природи ПАР і розчинника.

Досліджуючи поверхневий натяг водних розчинів органічних речовин, було встановлено для гомологічних рядів поверхнево-активних речовин емпіричне правило Трабе і Дюкло: у будь-якому гомологічному ряду при малих концентраціях подовження вуглецевого ланцюга на одну групу CH_2 збільшує поверхневу активність в 3 - 3.5 раз.

Для водних розчинів жирних кислот залежність поверхневого натягу від концентрації описується емпіричним рівнянням Шишковського:

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{C}{K} + 1\right)$$

Тут b і K - емпіричні сталі, причому значення b однакове для всього гомологічного ряду, а величина K збільшується для кожного подальшого члена ряду в 3 - 3,5 раз.

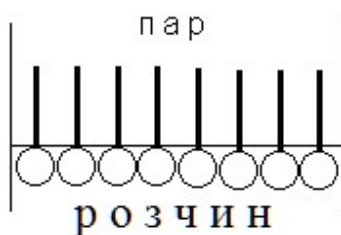


Рис.7.2.2. Вигляд граничної орієнтації молекул ПАР в поверхневому шарі

Молекули більшості ПАР володіють дифільною будовою, тобто містять як полярну групу, так і неполярний вуглеводневий радикал. Розташування таких молекул в поверхневому шарі енергетично найвигідніше за умови орієнтації молекул полярною групою до полярної фази (полярній рідині), а неполярною - до неполярної фази (газу або неполярній рідині).

При малій концентрації розчину тепловий рух порушує орієнтацію молекул ПАР; при підвищенні концентрації відбувається насичення адсорбційного шару і на поверхні розділу фаз утворюється шар "вертикально" орієнтованих молекул ПАР.

Утворення такого мономолекулярного шару відповідає мінімальній величині поверхневого натягу розчину ПАР і максимальному значенню адсорбції Γ ; при подальшому збільшенні концентрації ПАР в розчині поверхневий натяг і адсорбція не змінюються.

7.3. Адсорбція на межі розділу тверде тіло – газ

При адсорбції газів на твердих тілах опис взаємодії молекул адсорбату і адсорбенту є складним завданням, оскільки характер їх взаємодії, що визначає характер адсорбції, може бути різним. Тому зазвичай завдання спрощують, розглядаючи два крайні випадки, коли адсорбція викликається фізичними або хімічними силами - відповідно фізичну і хімічну адсорбцію.

Фізична адсорбція виникає за рахунок ван-дер-ваальсових взаємодій. Вона характеризується оборотністю і зменшенням адсорбції при підвищенні температури, тобто екзотермічністю, причому тепловий ефект фізичної адсорбції зазвичай близький до теплоти зріджування адсорбату (10-80 кДж/моль). Такою є, наприклад, адсорбція інертних газів на вугіллі.

Хімічна адсорбція (хемосорбція) здійснюється шляхом хімічної взаємодії молекул адсорбенту і адсорбату. Хемосорбція зазвичай необоротна; хімічна адсорбція, на відміну від фізичної, є локалізованою, тобто молекули адсорбату не можуть переміщатися по поверхні адсорбенту. Оскільки хемосорбція є хімічним процесом, що вимагає енергії активації порядку 40 - 120 кДж/моль, підвищення температури сприяє її протіканню. Приклад хімічної адсорбції: адсорбція кисню на вольфрамі або сріблі при високих температурах.

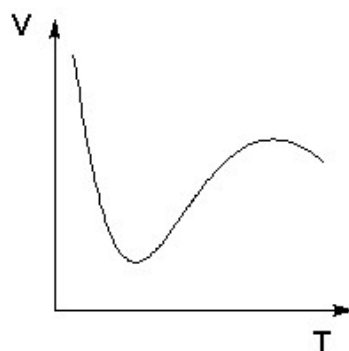


Рис.7.3. Схематичний графік поведінки залежності об'єму адсорбованого нікелем водню від температури

Слід підкреслити, що явища фізичної і хімічної адсорбції чітко розрізняються в дуже окремих випадках. Зазвичай здійснюються проміжні варіанти, коли основна маса адсорбованої речовини зв'язується порівняно слабо і лише невелика частина - міцно. Наприклад, кисень на металах або водень на нікелі при низьких температурах адсорбуються по законах фізичної адсорбції, але при підвищенні температури починає протікати хімічна адсорбція. При підвищенні температури збільшення хімічної

адсорбції з деякої температури починає перекривати падіння фізичної адсорбції, тому температурна залежність адсорбції в цьому випадку має чітко виражений мінімум.

При постійній температурі кількість адсорбованої речовини залежить тільки від рівноважного тиску або концентрації адсорбату; рівняння, що зв'язує ці величини, називається ізотермою адсорбції. Єдиної теорії, яка достатньо коректно описувала б всі види адсорбції на різних поверхнях розділу фаз, немає; розглянемо тому деякі найбільш поширені теорії адсорбції, що описують окремі види адсорбції на поверхні розділу тверде тіло - газ або тверде тіло - розчин.

7.4. Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра

Теорія мономолекулярної адсорбції, яку розробив американський хімік І. Ленгмюр, ґрунтується на наступних положеннях.

- Адсорбція є локалізованою і створюється силами, близькими до хімічних.
- Адсорбція відбувається не на всій поверхні адсорбенту, а на активних центрах, якими є виступи або западини на поверхні адсорбенту, що характеризуються наявністю вільних валентностей. Активні центри вважаються незалежними (тобто один активний центр не впливає на адсорбційну здатність інших).
- Кожен активний центр здатний взаємодіяти тільки з однією молекулою адсорбату; в результаті на поверхні може утворитися тільки один шар адсорбованих молекул.
- Процес адсорбції є оборотним і рівноважним - адсорбована молекула утримується активним центром якийсь час, після чого десорбується; через деякий час між процесами адсорбції і десорбції встановлюється динамічна рівновага.

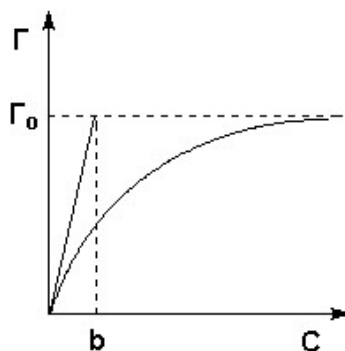


Рис.7.4. Графік поведінки ізотерми мономолекулярної адсорбції

В стані рівноваги швидкість адсорбції рівна швидкості десорбції. Швидкість десорбції прямо пропорційна частці зайнятих активних центрів (x), а адсорбції прямо пропорційна добутку концентрації адсорбату на долю вільних активних центрів ($1 - x$):

$$V_0 = k_0 x \quad (7) \quad V_A = k_A C(1 - x) \quad (8) \quad k_A C(1 - x) = k_0 x$$

Звідси знаходимо x :

$$x = \frac{k_A C}{k_0 + k_A C} \quad (10) \quad x = \frac{C}{\frac{k_0}{k_A} + C} = \frac{C}{b + C}$$

Максимально можлива величина адсорбції Γ_0 досягається за умови, що всі активні центри зайняті молекулами адсорбату, тобто $x = 1$. Звідси випливає, що $x = \Gamma / \Gamma_0$. Підставивши це в рівняння, отримуємо:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C + b} \quad (12) \quad \Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C + b}$$

Дане рівняння є ізотермою мономолекулярної адсорбції, що зв'язує величину адсорбції Γ з концентрацією адсорбату C . Тут b - деяка стала для даної пари адсорбент-адсорбат (відношення констант швидкостей десорбції і адсорбції), і чисельно рівна концентрації адсорбату, при якій зайнята половина активних центрів.

Константу b можна визначити графічно, провівши дотичну до ізотерми адсорбції в точці $C = 0$. При описі процесу адсорбції газів концентрація може бути замінена пропорційною величиною парціального тиску газу:

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{P}{P + b}$$

Теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра застосовна для опису деяких процесів адсорбції газів і розчинених речовин при невеликому тиску (концентраціях) адсорбату.

7.5. Теорія полімолекулярної адсорбції Полянi

На практиці часто (особливо при адсорбції пари) зустрічаються S-подібні ізотерми адсорбції, форма яких свідчить про можливі, починаючи з деякої величини тиску, взаємодії адсорбованих молекул з адсорбатом.

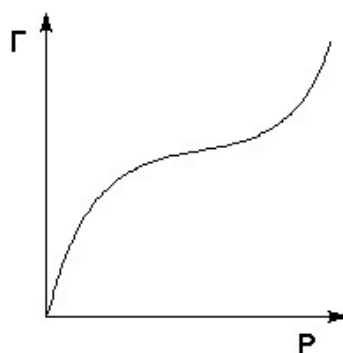


Рис.7.5. Графік поведінки ізотерми полімолекулярної адсорбції

Для опису таких ізотерм адсорбції М. Полянi запропонував теорію полімолекулярної адсорбції, засновану на наступних основних положеннях:

- Адсорбція викликана чисто фізичними силами.
- Поверхня адсорбенту однорідна, тобто на ній немає активних центрів; адсорбційні сили утворюють безперервне силове поле поблизу поверхні адсорбенту.

- Адсорбційні сили діють на відстані, більшу за розмір молекули адсорбату. У поверхні адсорбенту існує деякий адсорбційний об'єм, який при адсорбції заповнюється молекулами адсорбату.
- Притягання молекули адсорбату поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному об'ємі інших молекул, унаслідок чого можлива полімолекулярна адсорбція.
- Адсорбційні сили не залежать від температури і зі зміною температури адсорбційний об'єм не міняється.

7.6. Рівняння Фрейндліха

Теоретичні уявлення, розвинені Ленгмюром і Полянi, в значній мірі ідеалізують і спрощують дійсну картину адсорбції. Насправді поверхня адсорбенту неоднорідна, між адсорбованими частинками має місце взаємодія, активні центри не є повністю незалежними один від одного і т.д.

Все це ускладнює вид рівняння ізотерми. Г. Фрейндліх припустив, що число молей адсорбованого газу або розчиненої речовини, що припадає на одиницю маси адсорбенту (питома адсорбція x/m) повинна бути пропорційна рівноважному тиску (для газу) або рівноважній концентрації (для речовин, адсорбованих з розчину)

адсорбенту, зведений в деяку міру, яка завжди менша одиниці: $\frac{x}{m} = aC^n$ (15) $\frac{x}{m} = aP^n$

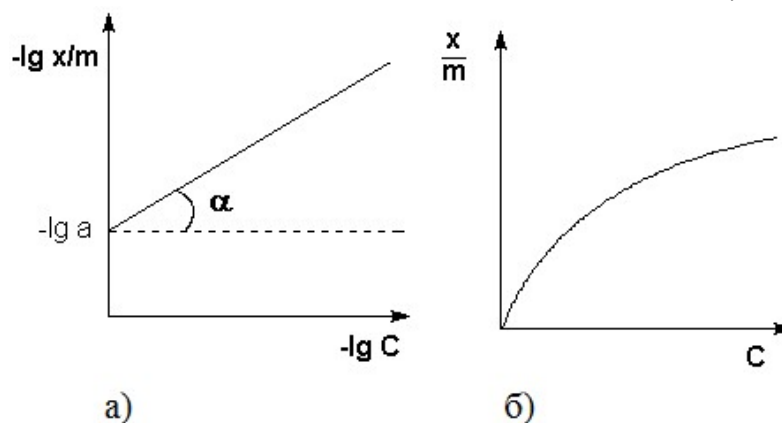


Рис.7.6. Графіки поведінки ізотерми адсорбції Фрейндліха в звичайних а) і логарифмічних б) координатах

Показник степеня n і коефіцієнт пропорційності a в рівнянні Фрейндліха визначаються експериментально. Логарифмуючи рівняння, отримуємо:

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg C + \lg a \quad (17) \quad \lg \frac{x}{m} = n \lg P + \lg a \quad (18) \quad \operatorname{tg} \alpha = n$$

Таким чином залежність логарифму питомої адсорбції від логарифму концентрації (тиск) графічно виражається прямою лінією, що відсікає на осі ординат відрізок, рівний $\lg a$, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис рівний по величині показнику степеня при тиску або концентрації.

7.7. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин

Ізотерми адсорбції розчинених речовин з розчину по своєму вигляду аналогічні ізотермам адсорбції для газів; для розбавлених розчинів ці ізотерми добре описуються рівняннями Фрейндліха або Ленгмюра, якщо в них підставити рівноважну концентрацію розчиненої речовини в розчині. Проте адсорбція розчинів є значно складнішим явищем в порівнянні з газовою, оскільки одночасно з адсорбцією розчиненої речовини часто відбувається і адсорбція розчинника.

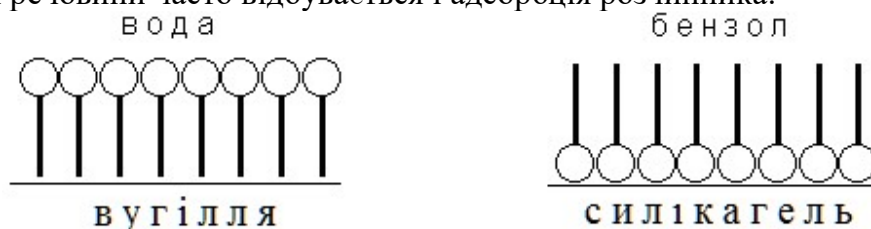


Рис.7.7. Орієнтація молекул на поверхні адсорбенту

Залежність адсорбції від будови молекул адсорбату дуже складна, і вивести які-небудь закономірності досить важко. Молекули багатьох органічних речовин складаються з полярної (гідрофільної) і неполярної (гідрофобної) груп, тобто є поверхнево-активними речовинами.

Молекули ПАР при адсорбції на твердому адсорбенті орієнтуються на його поверхні так, щоб полярна частина молекули була звернена до полярної фази, а неполярна - до неполярної.

Так, при адсорбції аліфатичних карбонових кислот з водних розчинів на неполярному адсорбенті - активованому вугіллі - молекули орієнтуються вуглеводневими радикалами до адсорбенту; при адсорбції з бензолу (неполярний розчинник) на полярному адсорбенті - сілікагелі - орієнтація молекул кислоти буде зворотною.

7.8. Адсорбція з розчинів електролітів

Адсорбція водних розчинів електролітів відбувається, як правило, таким чином, що на твердому адсорбенті з розчину адсорбуються переважно іони одного вигляду. Переважно адсорбція з розчину або аніонів, або катіонів, визначається природою адсорбенту і іонів. Механізм адсорбції іонів з розчинів електролітів може бути різним; виділяють обмінну і специфічну адсорбцію іонів.

Обмінна адсорбція є процесом обміну іонів між розчином і твердою фазою, при якому тверда фаза поглинає з розчину іони якого-небудь знаку (катіони або аніони) і замість них виділяє в розчин еквівалентне число інших іонів того ж знаку. Обмінна адсорбція завжди специфічна, тобто для даного адсорбенту до обміну здатні тільки певні іони; обмінна адсорбція зазвичай необоротна.

При специфічній адсорбції адсорбція на поверхні твердої фази іонів, не супроводжується виділенням в розчин еквівалентного числа інших іонів того ж знаку; тверда фаза при цьому набуває електричного заряду. Це призводить до того, що поблизу поверхні під дією сил електростатичного притягання групується еквівалентне число іонів з протилежним зарядом, тобто утворюється подвійний електричний шар. Взаємодія зарядів, що концентруються на поверхні, призводить до пониження поверхневої енергії.

Для випадку специфічної адсорбції електроліту було сформульовано емпіричне правило Песькова і Фаянса: На поверхні кристалічного твердого тіла з розчину електроліту специфічно адсорбується іон, який здатний добудовувати його кристалічну решітку або може утворювати з одним з іонів, що входить до складу кристала, малорозчинну сполуку .

8. Зародкоутворення

8.1. Нуклеація

Нуклеація - це перша за часом настання стадія фазового переходу, при якому утворюється зародки нової, стабільної фази, які стійко ростуть. Розрізняють гомогенне і гетерогенне зародкоутворення. Гомогенне – зародкоутворення в об'ємі материнської фази. Гетерогенне – взаємодії, що призводять до появи зародків нової фази, відбуваються при контакті з концентраційними або структурними неоднородностями, домішковими центрами, які можуть бути присутніми в материнській фазі чи поверхні.

Поява стабільних ядер нової фази пов'язана з формуванням поверхні розділу фаз та гетерогенністю процесу появи нової фази. Найбільший інтерес представляє стадія нуклеації в гетерогенних системах (пересичена пара і присутні в її об'ємі чужорідні частинки).

Частинка може бути заряджена чи нейтральна, повністю або частково розчиняється у водяній парі, при цьому поверхня нерозчинного гетерогенного центру може бути повністю або частково змочуваною. Критичний розмір краплі при нуклеації на змочуваних центрах може визначатися тонкою або товстою рідкою плівкою. Від цих параметрів залежать характеристики процесу нуклеації – число зародків, що утворюються, їх середній розмір, час тривалості стадії. Основним в термодинаміці гетерогенної нуклеації є знаходження роботи утворення частинки нової фази або хімічного потенціалу конденсованого середовища в краплі.

Якщо отримати значення величини роботи утворення краплі, то це дозволить обчислити всі важливі для кінетики нуклеації термодинамічні характеристики. Однією з характеристик є порогове значення хімічного потенціалу; при значеннях більших якого всі присутні в розчині чужорідні частинки стають центрами росту крапель.

Значення порогового хімічного потенціалу є функцією параметрів речовини. Наявність заряду у частинки зменшує значення порогового хімічного потенціалу пари, порівнянно з конденсацією на незаряджених змочуваних центрах. При збільшенні розміру частинки критичний розмір краплі визначається товщиною плівки.

При частковій змочуваності поверхні гетерогенного центру пошук аналітичного виразу для порогового значення хімічного потенціалу проблемний, але чисельні оцінки для кожного конкретного випадку можливі.

Нуклеація може проходити в порах і на поверхні адсорбентів та пористих систем наприклад оксидів кремнію. Ці ефекти пов'язані з гетерогенними процесами, з взаємодією рідкої і твердої фази та відіграють велику роль не тільки при кристалізації і заморожуванні системи, але і в багатьох інших процесах - в електрохімії, адсорбції, гетерогенному каталізі, ферментативних реакціях, тощо.

8.2. Гомогенне ізотропне зародкоутворення

Поява зародків нової фази в метастабільній системі пов'язана з переходом речовини в термодинамічно стабільний стан. Вчений Фольмер передбачив, що в метастабільній фазі відбувається гомогенне спонтанне утворення ансамблів різного складу з атомів материнської фази шляхом їх послідовної оборотної асоціації.

Метастабільна фаза знаходиться в стані квазірівноваги: швидкість росту зародків надкритичного розміру мала, рівноважний статистичний розподіл асоціатів по розмірах (до критичного) не порушується і не змінюється в часі. Самі зародки при цьому є сферичними мікрокраплями радіусу R_j , які володіють властивостями звичайної рідини, що знаходиться в капілярі, і тиск пари над ними P_j описується рівнянням Гіббса-Томпсона:

$$P_n = P_\infty \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{k_B T R_j}\right),$$

де P_∞ і σ – тиск насиченої пари та коефіцієнт поверхневого натягу; $\Omega = M/(N_A \rho)$; M - молекулярна маса, ρ - густина речовини; N_A – число Авогадро; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана.

У загальному випадку зміну енергії Гіббса ΔG системи при утворенні зародка нової фази можна представити у вигляді суми двох доданків.

Перший доданок: відображає макрооб'ємні властивості системи, враховує зменшення енергії Гіббса системи $(\Delta G)_{\text{макр}}$ - виграш енергії, при утворенні зародка нової фази, що складається з атомів, і характеризується різницею хімічних потенціалів $\Delta\mu$ між метастабільною материнською фазою (середовищем) і стабільною новою фазою (зародком): $(\Delta G)_{\text{макр}} = -n(\mu_c - \mu_z) = -n\Delta\mu$, де μ_c і μ_z – хімічні потенціали середовища і зародка, в перерахунку на один атом; $\Delta\mu$ - зміна хімічного потенціалу, Дж/атом. Величина $\Delta\mu$ може бути виражена через безпосередньо вимірювані параметри.

Вирази $\Delta\mu$ для ряду випадків ізотропного гомогенного газотворення:

- Конденсація пари:

- $\Delta\mu = k_B T \ln(P/P_0)$, $P > P_0$, P_0 - тиск насиченої пари; P - тиск пари при даній температурі
- $\Delta\mu = \Delta H_{\text{вип}}(T_0 - T)/T_0 = \Delta H_{\text{вип}}\Delta T/T_0$, $T < T_0$; T_0 - температура конденсації, T - температура системи

- Кристалізація однокомпонентних частинок:

- з розчину $\Delta\mu = k_B T \ln(n_0/n)$, $n > n_0$; n_0 – число атомів розчиненої речовини, n – число атомів розчинника.
- з розплаву $\Delta\mu = \Delta H_{\text{пл}}(T_0 - T)/T_0 = \Delta H_{\text{пл}}\Delta T/T_0$, $T < T_0$;

Другий доданок: обумовлений мікрооб'ємними властивостями системи - мікроскопічністю зародка і утворенням міжфазної поверхні, що призводить до збільшення енергії $(\Delta G_n)_{\text{макр}} > 0$ і пов'язано з виникненням енергетичного бар'єру для фазового перетворення. Вважаючи, що зародок нової фази є сферичний та складається з n атомів і має радіус $R_n = (3n/4\pi\rho)^{1/3}$, можна записати $(\Delta G_n)_{\text{мікр}} = 4\pi R_n^2 \sigma$.

Тоді повна зміна енергії Гіббса при утворенні одного сферичного зародка для пересиченого розчину (переохолодженої рідини) розраховуватиметься як :

$$(\Delta G_n) = (\Delta G_n)_{\text{макр}} + (\Delta G_n)_{\text{мікр}} = 4\pi\sigma R^2 - \frac{4}{3}\pi\rho R^3 \Delta\mu.$$

Зміна хімічного потенціалу $\Delta\mu$ - пов'язана з утворенням об'єму радіусом R :

$\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln\left(\frac{n_0}{N}\right)$, де n_0 та N - концентрації розчиненої речовини та розчинника.

Для замкненої пори: $\Delta\mu = \Delta\mu^0 + \ln\left(\frac{n_0 - n}{n_0}\right)$, де $\Delta\mu^0$ - різниця хімічних потенціалів

рідкого і твердого станів речовини, n - число атомів в кластері. Якщо $n = \frac{4\pi R^3 \rho}{3}$, то

вільна енергія Гібса розраховується як: $\Delta G(n) = \frac{4\pi R^3 \rho}{3} \left[\frac{3\sigma}{R\rho} - \left(\Delta\mu^0 - \ln \frac{n_0}{n_0 - n} \right) \right]$.

8.3. Критичний розмір і склад ізотропного зародка

Зародок нової фази є сферичний, складається з n атомів і має радіус $R_n = (3n/4\pi\rho)^{1/3}$. При малих R_n (мале значення n) преважає позитивний член в правій частині рівняння, пов'язаний з поверхнею частинки, і $\Delta G(n)$ збільшується із зростанням R_n . При великих R_n (велике n) основну роль починає відігравати додатний член рівняння, тобто $\Delta G(n)$ із зростанням R_n зменшується.

Таким чином, існує енергетичний бар'єр, відносно якого положення R_n визначається з умови рівноваги $\partial(\Delta G_j)/\partial R_j = 0$:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{4\pi R^3 \rho}{3} \left[\frac{3\alpha}{R\rho} - \left(\Delta\mu^0 - \ln \frac{n_0}{n_0 - n} \right) \right] \right] = 4\pi R^2 \rho \left[\frac{3\alpha}{R\rho} - \left(\Delta\mu^0 - \ln \frac{n_0}{n_0 - n} \right) \right] - \frac{4\pi R^3 \rho \alpha}{R^2} = 0$$

$$4\pi R^2 \rho \left\{ \left[\frac{3\alpha}{R\rho} - \left(\Delta\mu^0 - \ln \frac{n_0}{n_0 - n} \right) \right] - \frac{\alpha}{R\rho} \right\} = 0, \text{ або } \frac{2\alpha}{R\rho} = \Delta\mu^0 - \ln \frac{n_0}{n_0 - n}.$$

а) $\frac{n_0 - n}{n_0} \rightarrow 1$, тобто $n_0 \gg n$, тоді $\frac{2\alpha}{R\rho} = \Delta\mu^0$ і $R_{\min} = \frac{2\alpha}{\Delta\mu^0 \rho}$ і $n_{\min} = \frac{32\alpha^3}{3\rho^2 (\Delta\mu^0)^3}$, із збільшенням концентрації, критичний розмір кластера зменшується. При цьому висота енергетичного бар'єру утворення кластера складає: $\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\alpha^3}{3\rho^2 (\Delta\mu^0)^3}$.

б) $n_0 \approx n$, але завжди $n_0 > n$. Тоді $R_{\max} = \frac{2\alpha}{\rho \left(\Delta\mu^0 + \ln \left[\frac{n_0 - n}{n_0} \right] \right)}$, $n_{\max} = n_0 - \frac{2}{2 + \Delta\mu^0}$

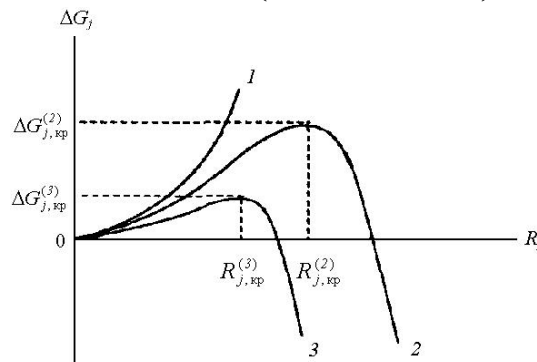


Рис.8.3. Графік залежності зміни енергії Гібса системи від радіусу зародку нової фази при різних $\Delta\mu$: 1 – $\Delta\mu$ ($\Delta\mu = 0$); 2 – $\Delta\mu^{(2)}$; 3 – $\Delta\mu^{(3)}$ ($\Delta\mu^{(3)} > \Delta\mu^{(2)}$)

Система, що містить зародки критичного розміру, знаходиться в стані нестійкої рівноваги.

- Для ансамблів атомів з $R_n < R_{n,кр}$ потенціал системи зменшується: агрегати, менші $R_{n,кр}$, розпадаються.
- Для ансамблів атомів з $R_n > R_{n,кр}$, потенціал системи зростає, що також знижує енергію системи. Саме ці частинки і будуть зародками.

Збільшення глибини впровадження в метастабільну область (зростання $\Delta\mu$ характеризує ступінь відхилення системи від рівноважного стану) сприяє зменшенню висоти енергетичного бар'єру $\Delta G_{j,кр}$ при зародженні нової фази.

Для утворення зародків металу критичного розміру, при гомогенній конденсації з парів металу при температурі плавлення, не потрібно високих перенасичень і для утворення критичного зародку можна записати: $s_{кр} = P_{кр}/P_0 = 1,10 \dots 1,22$.

8.4. Гомогенне анізотропне зародкоутворення

Нехай зародки являють собою сферичні краплі з поверхневим натягом, характерним для масивної фази. Така модель описує ізотропне формування зародків, для яких рівноважна форма являє собою кулю.

Якщо результатом зародкоутворення являються тверді металовмісні ансамблі, то формування термодинамічно рівноважного кристалічного зародку відбувається анізотропно в силу кристалографічної нерівноцінності поверхневої енергії його границі: змінюється площа поверхні, густина і взаємне розміщення атомів в поверхневому шарі. В ході утворення зародків елементи поверхні розділу і самі поверхні створюються і зникають. З врахуванням доданку $(\Delta G_j)_{мікр}$ в рівнянні енергії Гібса утворення кристалічного зародку вірно записувати у вигляді суми декількох членів: $(\Delta G_j)_{мікр} = \sum \sigma_h S_h$,

де σ_h , $S_h = \lambda_h r_h^2$ – питома вільна поверхнева енергія і площа поверхні грані h кристалу; r_h – довжина нормалія з центру кристалічного зародку до грані h ; λ_h – коефіцієнт форми (параметр, що залежить від форми кристалу). Енергія кристалу залежить від його об'єму і числа атомів на різних гранях, кутах і ребрах.

Для утворення кубічного зародку із стороною a вираз для повної зміни енергії Гібса буде наступним:

$$\Delta G_j = (\Delta G_j)_{макр} + (\Delta G_j)_{мікр} = -a_j^3 \Delta\mu / \Omega + 6a_j^2 \sigma.$$

для кубу критичного розміру ($\partial \Delta G_j / \partial L_j = 0$):

$$A_{j,кр} = 4\Omega\gamma / \Delta\mu$$

потенціальний бар'єр утворення появи критичного зародку:

$$W_{кр} = \Delta G_{j,кр} = 32(\Omega\gamma / \Delta\mu)^2 \sigma^3.$$

Припустимо, що поверхневі енергії кулі та грані кубу рівні, отримуємо: $W_{кр}$ (куб) $\approx 1,9W_{кр}$ (куля), тобто потенціальний бар'єр у випадку утворення зародку кубічної форми майже вдвічі більший, ніж для сферичного зародку. Тому найбільш ймовірною рівноважною формою ізотропно-утвореного кристалічного зародку являється форма

кулі, що відповідає мінімуму енергії. Основні концепції даної моделі зародкоутворення при конденсації з газової фази не мають принципових відмінностей при розгляді ізотропного утворення нової фази в розчині чи розплаві. Тому в рівнянні змінюється тільки вміст виразу для $(\Delta G_j)_{\text{макр}} = j\Delta\mu$.

Інша картина буде при формуванні нової фази в твердій матриці, для якої, як правило, характерна просторова анізотропія властивостей. Виникнення зародку нової фази із своїм питомим об'ємом і структурою, що відрізняються від материнських, призводить до появи напруг, які виникають при деформації решітки в результаті утворення зародку.

При умові, що модуль зсуву материнської і нової фази однакові, а множники, що мають коефіцієнти форми зародку і коефіцієнти Пуассона рівні одиниці, то енергію матриці і зародку в загальному вигляді можна представити як:

$$(\Delta G_j)_{\text{упр}} = \lambda(U_{ik}^0)^2 j \Omega,$$

де U_{ik}^0 – деформація решітки, викликана утворенням зародка материнської фази і характеризує при $i \neq k$ зсув, $U_{ii}^0 = U_{xx}^0 + U_{yy}^0 + U_{zz}^0$ – відповідна відносна зміна об'єму [10;11], λ – модуль зсуву (відношення кута зсуву до дотичної напруги).

Як і поверхнева енергія $(\Delta G_j)_{\text{нов}} = \sigma(j\Omega)^{2/3}$, пружня енергія $(\Delta G_j)_{\text{пр}}$ пропорційна об'єму зародку; її збільшення призводить до зростання енергії Гібса системи.

Використовуючи значення $\sigma \approx 10^5$ Дж/см², $\sigma \approx 10^{-6} \dots 10^{-5}$ Дж/см², $U_{ii}^0 \approx 10^{-2} \dots 10^{-1}$, $U_{ik}^0 \approx 10^{-3} \dots 10^{-1}$, Відомо, що якщо лінійний розмір зародку $(j\Omega)^{1/3} \approx \sigma/\lambda(U_{ik}^0)^2 \approx 1$ нм пружня і поверхнева енергії співмірні. Тому для $\Omega \approx 2 \cdot 10^{-23}$ см³ кількість частинок в зародку $j \approx 50$.

В таблиці наведено радіус критичного зародку $R_{j,\text{кр}}$ і число атомів $j_{\text{кр}}$, його утворень, при кристалізації металу з розплаву.

Метал	$\sigma \cdot 10^7$, Дж/см ²	$\Delta H_{\text{пл}}/T_0$, Дж/(моль·К)	$\Delta T_{\text{кр}}$, К	$\Omega \cdot 10^{23}$, см ³	$R_{j,\text{кр}}$, нм	$j_{\text{кр}}$
Fe	204	8,6	295	1,21	1,17	553
Co	234	8,9	330	1,12	1,07	457
Ni	255	10,1	319	1,13	1,07	453
Pd	209	8,4	332	1,51	1,36	696
Pt	240	10,45	370	1,54	1,15	418
Cu	177	9,6	236	1,21	1,14	512
Ag	126	9,2	227	1,75	1,27	489
Au	132	9,5	230	1,73	1,26	483
Pb	33,3	7,95	80	3,08	1,94	991
Sb	101	22,1	135	3,39	1,38	324
Al	93	11,65	130	1,67	1,23	466
Sn	54,4	14,1	105	2,76	1,22	275
Hg	31,2	9,7	79	2,52	1,24	316

Повна зміна енергії Гібса системи при твердофазному утворенні зародку:

$$\Delta G_j = (\Delta G_j)_{\text{макр}} + (\Delta G_j)_{\text{унр}} + (\Delta G_j)_{\text{нов}} = -j[\Delta\mu - \lambda(U_{ik}^0)^2\Omega] + \sigma(j\Omega)^{2/3}.$$

Зародження нової фази відбувається лише при умові, що $\Delta\mu \geq \lambda(U_{ik}^0)^2\Omega$, тобто коли $U_{ik}^0 \approx 3 \cdot 10^{-2}$, $\Delta\mu \geq 2 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Якщо $\Delta\mu \approx \Delta H \Delta T / T_0$, де ΔH – теплота переходу (як правило, $\Delta H \leq 7 \cdot 10^{-21}$ Дж); T_0 – температура переходу; $\Delta T = T_0 - T$ – переохолодження, то нова фаза може формуватись в об'ємі твердої материнської фази, коли відносне переохолодження $\Delta T / T_0 \geq 0,3$.

Якщо в материнській фазі релаксація напруг протікає за час, значно більший за час зародження, то по відношенню до зародка, материнську фазу можна вважати пружною, тобто утворення зародку при $\Delta T / T_0 < 0,3$ термодинамічно не вигідно.

Критичний зародок виникає, коли $\partial \Delta G_j / \partial j = 0$:

$$j_{\text{кр}} = \left[\frac{2}{3} \frac{\sigma \Omega^{2/3}}{\Delta\mu - \lambda(U_{ik}^0)^2\Omega} \right]^3 = \frac{8}{27} \frac{\sigma^3 \Omega^2}{[\Delta\mu - \lambda(U_{ik}^0)^2\Omega]^3}.$$

при $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-6}$ Дж/см², $\lambda \approx 10^5$ Дж/см³, $U_{ik}^0 \approx 3 \cdot 10^{-2}$, $\Omega \approx 2 \cdot 10^{-23}$ см³ і $\Delta\mu \approx 2 \cdot 10^{-21}$ Дж отримаємо $j_{\text{кр}} \approx 140$. Відповідно $(j_{\text{кр}} \Omega)^{1/3} \approx 1,4$ нм.

Ці особливості утворення нової фази відносяться до твердих тіл із ідеальною кристалічною решіткою. В реальних кристалічних тілах завжди присутні певні дефекти, які підвищують термодинамічний потенціал кристалу. Тому утворення навколо них областей нової фази може бути із виграшем по енергії, порівнянно із ідеальною решіткою.

Енергія, необхідна для створення критичного зародку в ідеальній решітці, достатньо велика, тому для зародкоутворення потрібне значне відхилення від умов рівноваги фаз. Наявність дефектів зменшує цю енергію, каталізує процес зародкоутворення в деяких випадках так, що зародження нової фази може відбуватись без подолання значних енергетичних бар'єрів, з енергією активації порядку енергії активації дифузії.

Якісно зародження когерентної фази можна представити наступним чином [12]: утворення зародку – в деякій області v кристалу, призводить до зміни енергії Гібса кристалу, яку при існуванні різкої границі розділу фаз можна представити у вигляді суми трьох доданків:

$$\Delta G_j = (\Delta G_j)_S + (\Delta G_j)_V + (\Delta G_j)_I.$$

- Перший доданок відображає зміну пов'язану із виникненням поверхні розділу фаз:
 $(\Delta G_j)_S = \sigma S > 0,$

де σ – питома поверхнева енергія. Із збільшенням характерного розміру зародку R ця енергія зростає по параболічному закону.

- Другий доданок, пропорційний об'єму V , та враховує вклад як зміни хімічного потенціалу фаз $\Delta\mu$ при претворенні, так і роботу на створення напруг в ході перетворення:

$$(\Delta G_j)_V = (\Delta\mu + A\lambda U_m^2)V,$$

де λ – модуль зсуву; U_m – найбільший компонент тензору деформації перетворення U_{ik} ; A – числовий множник, що залежить від форми області і деформації. Із збільшенням R енергія ΔG_j збільшується як R^3 .

- Третій доданок відображає вклад взаємодії зародку з полем пружних напруг $\varepsilon_{ik}^{(n)}$ дефекту кристалічної решітки: $(\Delta G_j)_I \approx - \int_V \varepsilon_{ik}^{(n)} U_{ik} d^3 R$.

Із збільшенням R енергія зменшується пропорційно до $R^{3-\alpha}$ – закон зменшення напруг дефекту. Форму критичного зародку знаходять з умови перетворення в нуль першої похідної ΔG_j . Тому середня кривизна в точці поверхні критичного зародку визначається різницею хімічних потенціалів фаз $\Delta\mu$, поверхневою енергією зародку σ та повною деформацією зародку U_{ik}^* і повною напругою в цій точці:

$$\varepsilon_{ik}^* = \varepsilon_{ik}^{(n)} - \varepsilon_{ik}^{(3)},$$

де $\varepsilon_{ik}^{(3)}$ – напруга, що створюється зародком.

Зародження нової фази на лінійних дефектах (дислокаціях) – поширене явище при перетвореннях в твердому тілі. Поблизу дислокації кривизна поверхні критичного зародку прямує до нескінченності. Сукупність цих факторів призводить до того, що критичний зародок являє собою фігуру форми веретена. При зближенні значення параметра A_{ik} до σ енергія утворення критичного зародку $\Delta G_{j,kr} \sim (\sigma - A)^{3/2}$ прямує до нуля, причому зародок все більш притискається до дислокації. В випадку $A \geq \sigma$ на дислокації можливе безбар'єрне зародження нової фази.

При структурних перетвореннях, відбувається однорідна перебудова решітки. Структурне перетворення, що протікає із змінами симетрії решітки, може супроводжуватись значними викривленнями, що потребує енергетичних затрат. Дефекти кристалу, із змінами симетрії решітки можуть перебудувати локальну частину матеріалу до стану, що близький до решітки нової фази. Для утворення в гомогенній однокомпонентній системі зародків нової фази, що здатні до подальшого росту, потрібно значне зміщення фази в метастабільну область, що призводить до достатнього для досягнення критичного стану перенасичення (переохолодження). Розглянуті моделі гомогенного зародкоутворення дозволяють оцінити рівень критичного перенасичення, розмір та кількісний склад критичного зародку.

8.5. Гетерогенне зародкоутворення

В реальних твердих кристалічних тілах зародкоутворення може проходити не тільки гомогенно, але і гетерогенно, як в області макродефектів (тріщин, сколів, тощо), так і мікродефектів, поблизу ступенів росту, дислокації, границь зерен, тощо.

Розмір критичних зародків нової фази при гомогенній конденсації значно менший за 10 нм. Тоді будь-які поверхні на яких відбувається утворення зародків, що мають радіус кривизни більший 10^{-5} см, можна розглядати, як плоскі.

Особливості ізотропного утворення зародку на плоскій поверхні можна розглядати в термодинамічному наближенні, апроксимувавши форму зародку поверхневим сегментом з радіусом кривизни R_j , поверхня якого утворює з поверхнею підкладки кут змочування θ . Цим кутом визначається об'єм поверхневого сегменту (співвідношення між висотою h_j та діаметром основи $2r_j$). Для цієї моделі, розглядають перетворення з двофазної системи у трифазну з трьома поверхнями розділу: матриця

(мс) – середовище з поверхневою енергією $\sigma_{мс}$, зародок (з) – середовище з поверхневою енергією $\sigma_{зс}$, і матриця – зародок з з поверхневою енергією $\sigma_{мз}$.

Припустимо, що лінійна границя змочування незмінна, тобто виконується умова рівномірного змочування: $\sigma_{зс} \cos \theta = \sigma_{мс} - \sigma_{мз}$. Значення $\cos \theta$ служить мірою змочування чим більше співвідношення $(\sigma_{мс} - \sigma_{мз}) / \sigma_{зс}$, тим краще змочування.

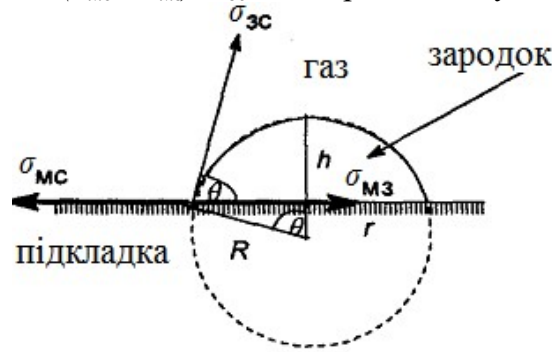


Рис.8.5. Схема моделі ізотропного утворення зародка на твердій поверхні: θ – кут змочування; R – радіус кривизни сферичної поверхні зародку; h – висота сферичного сегмента; r – радіус основания сегмента

Величина $\Delta\sigma = \sigma_{зс} + \sigma_{мз} - \sigma_{мс} = \sigma_{зс} (1 - \cos \theta)$ показує зміну енергії Гібса поверхні розділу, а повна зміна енергії Гібса системи при утворенні зародку на поверхні $(\Delta G_j)_{\text{гет}}$ являє собою сумму трьох членів.

- перший: $(\Delta G_j)_{\text{макр}}$ – це, як і у випадку гомогенного зародкоутворення, виграш в об'ємній енергії;
- другий: $(\Delta G_j)_{\text{м-с} \rightarrow \text{з-м}}$ – враховує зміну енергії при зміні границі “м-с” на “з-м”,
- третій: $(\Delta G_j)_{\text{зс}}$ – враховує зміну енергії при виникненні поверхні розділу сферичної границі зародку з середовищем: $(\Delta G_j)_{\text{гет}} = (\Delta G_j)_{\text{макр}} + (\Delta G_j)_{\text{м-с} \rightarrow \text{з-м}} + (\Delta G_j)_{\text{зс}}$

$$= -\pi R_j^3 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \frac{\Delta\mu}{3\Omega} + \pi R_j^2 \sin^2 \theta (\sigma_{мз} - \sigma_{мс}) + 2\pi R_j^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{зс}$$

З врахуванням умови рівноважного змочування можна записати:

$$(\Delta G_j)_{\text{гет}} = \left(-\frac{4\pi R_j^3 \Delta\mu}{3\Omega} + 4\pi R_j^2 \sigma_{зс} \right) f(\theta).$$

Повна зміна енергії Гібса системи досягає максимального значення при утворенні критичного зародку:

$$(\Delta G_j)_{\text{гет}} = (\Delta G_j)_{\text{кр,гом}} f(\theta) = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\Omega}{\Delta\mu} \right)^2 \sigma_{зс}^3 \frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{4}, \text{ де } R_{j,\text{кр}} = 2\Omega \sigma_{зс} \Delta\mu.$$

Функція кута змочування $f(\theta)$ змінюється від 0 ($\theta = 0^\circ$ – поверхня абсолютно змочуюча) до 1 ($\theta = 180^\circ$ – поверхня абсолютно незмочуюча). Енергетичний бар'єр гетерогенного утворення критичного зародку на поверхні є меншим від бар'єру гомогенного утворення в об'ємі: $(\Delta G_j)_{\text{кр,гет}} \leq (\Delta G_j)_{\text{кр,гом}}$.

Якщо $(\Delta G_j)_{\text{кр,гет}} \ll (\Delta G_j)_{\text{кр,гом}}$, тобто $(\Delta G_j)_{\text{кр,гет}} \rightarrow 0$, то ймовірність утворення зародку критичного розміру на поверхні настільки велика, що перенасичення буде меншим від значення для гомогенного об'ємного зародкоутворення. Для абсолютно

змочуючої поверхні ($\theta \rightarrow 0$) неможливо отримати пару при наявності твердої фази, а зародкоутворення буде відбуватися тільки на поверхні твердої фази. Найбільш вигідним є гомогенне зародкоутворення в об'ємі.

Аспекти гетерогенного зародкоутворення з врахуванням анізотропії поверхневої енергії фазових границь середовища розглянуті в роботах [4,13–18]. Анізотропія впливає як на взаємоорієнтацію кристалічного зародку і матричної поверхні так і на форму зародку.

8.6. Електрохімічне зародкоутворення

Електрокристалізація металів і сплавів являється одним із важливих електрохімічних процесів, що протікають на катоді при електролізі розчинів. Зародження нової фази в умовах електрокристалізації має ряд особливостей [19–21].

При електрокристалізації зміна хімічного потенціалу системи $\Delta\mu = k_B T \ln(P/P_0)$, виражається через зміну електрохімічного потенціалу:

$$\Delta\mu_{el}^* = \Delta\mu + zF\Delta E = \Delta\mu + zF\eta_k,$$

де z – число електронів, що беруть участь у електрохімічній рівновазі; F – число Фарадея.

Відхилення електродного потенціалу ΔE в позитивну сторону від його рівноважного значення характеризується перенапруженням:

$$\eta_k = k_B T \ln(C_{ad,0}/C_{ad,\eta}),$$

де $C_{ad,0}$ і $C_{ad,\eta}$ – концентрації адсорбованих атомів в умовах рівноваги і при даному перенасиченні.

Зміна енергії Гібса утворення критичного зародка при умові, що $\Delta\mu \approx 0$, виражається

$$\text{залежністю [19]: } (\Delta G_{j,кр})_{эл}^* \approx \Phi \left(\frac{\Omega}{zF\eta_k} \right)^2 \gamma^3, \text{ де } \Phi - \text{фактор форми.}$$

Вважається, що γ не залежить від перенапруження η_k , що виражає зміну електрохімічного потенціалу при накладанні потенціалу на електрод. У випадку зародження малоатомних металічних кластерів уже не можна оперувати значеннями $\Delta\mu$, що властиві макрофазам, і варто врахувати зміну хімічного потенціалу при утворенні високодисперсних систем, в результаті зменшення концентрації іонів, що розряджаються. Величина η_{ef} , визначається співвідношенням [4]:

$$\eta_{ef} = \eta - \Delta\eta^* - \Delta\eta_{om} - \Delta\eta_{конц}$$

де $\Delta\eta^* = zF\Delta\mu^*$; $\Delta\eta_{om}$ і $\Delta\eta_{конц}$ – омична і концентраційна складова перенапруження.

Час відриву і приєднання атомів до кластера зародку визначається швидкістю електрохімічної реакції з врахуванням кривизни поверхні зародку, тобто швидкістю розряду іонів на поверхні кластера, і впливає на зміну величини $\Delta\mu$.

8.7. Особливості формування нової фази

В термодинамічних моделях гомогенного зародкоутворення ріст ансамбля із j атомів металу розглядався як флуктуаційний процес зменшення і збільшення розміру

зародків, який протікає дифузно. Зародок з числом атомів $j=j_{кр}$ знаходиться в метастабільній рівновазі з оточуючим середовищем. Щоб сформувались зародки нової фази, системі слід подолати енергетичний бар'єр $\Delta G_{j,кр}$.

Згідно теорії флуктуації ймовірність події, при якій потенціал системи відрізняється від середнього на величину $\Delta G_{j,кр}$, пропорційна $\exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T))$. Число зародків $N_{j,кр}$ та густина зародків $n_{j,кр} = N_{j,кр}/V$ (V – об'єм системи) в представленні термодинамічної рівноваги з одиночними атомами N_1 з густиною n_1 згідно принципу Больцмана задається рівняннями:

$$N_{j,кр} = N_1 \exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T));$$

$$n_{j,кр} = n_1 \exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T)).$$

Якщо величина $\Delta\mu$ мала, то величина $\Delta G_{j,кр} \sim (\Delta\mu)^{-2}$ достатньо велика і ймовірність утворення критичних зародків незначна, тобто утворення великих зародків є неможливим. В цьому випадку функція $f(\Delta G) = N_1 \exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T))$ описує розподіл докритичних зародків. Поява критичних зародків є достатньо ймовірною при великому значенні $\Delta\mu$ (малому значенні $\Delta G_{j,кр}$).

8.8. Швидкість гомогенного зародкоутворення

Швидкість утворення критичних зародків $W_{j,кр}$, тобто числа зародків, що формуються в одиниці об'єму за одиницю часу, пропорційна їх густині і швидкості $v_{j,кр}$ приєднання атомів до критичного зародку:

$$W_{j,кр} = v_{j,кр} n_{j,кр} = v_{j,кр} n_1 \exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T)).$$

Швидкість $v_{j,кр}$ залежить від швидкості v переходу атомів металу через границю розділу фаз і від густині атомів n_s , що знаходяться в околі критичного зародку:

$$W_{j,кр} = v n_s C_1 \exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T)) = B \exp(-\Delta G_{j,кр}/(k_B T)).$$

З макрокінетичної точки зору формування зародку являється багатостадійним процесом і може відбуватись згідно різних механізмів, що описують лімітну стадію зародження. Тобто існують два механізми, що визначають крайні режими утворення зародку.

- Кінетичний механізм: швидкість росту ансамблю атомів визначається процесами на границі розділу фаз. Швидкість росту зародків пропорційна концентрації атомів металу в околі зародку.

Внаслідок того, що з ростом зародку його поверхня збільшується, збільшується і протяжність дифузійного поля, лінійний розмір ансамблю атомів зростає, як $t^{1/2}$. Можливі проміжні кінетичні режими утворення та росту зародків нової фази, а також зміна одного режиму іншим в ході конденсації.

Наприклад, в ударній трубі ріст частинок в процесі конденсації свинцю відбувається в основному за рахунок приєднання атомів до зародку, а не в результаті коагуляції зародків, що підтверджується гаусівською формою кривої розподілу частинок по розмірах.

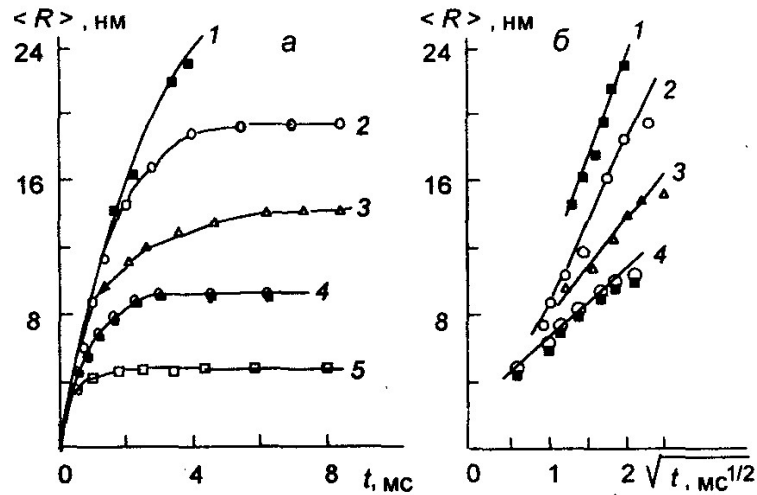


Рис.8.8. Кінетика росту середнього радіусу $\langle R \rangle = \bar{R}_j(t)$ частинок Pb після винекнення частинок в ударній трубі при різних температурах T і перенасиченнях s :

- 1 – $T = 1181 \text{ K}$, $s = 30$;
- 2 – $T = 1140 \text{ K}$, $s = 54$;
- 3 – $T = 1140 \text{ K}$, $s = 60$;
- 4 – $T = 1123 \text{ K}$, $s = 94$;
- 5 – $T = 990 \text{ K}$, $s = 683$

При малих значеннях часу конденсації (до $\sim 10^{-4}$ с) залежність $\bar{R}_j(t)$ лінійна, тобто ріст зародків є кінетично контрольований, із збільшенням часу конденсації концентрація атомів в околі зародків зменшується в результаті їх витрати і ріст частинок Pb переходить в дифузійний режим: швидкість падає і \bar{R} зростає, із збільшенням часу, як $t^{1/2}$.

Площа поверхні сферичного зародку з радіусом $R_{j,\text{кр}}$, згідно класичного рівняння Герца–Кнудсена, рівна $4\pi R_{j,\text{кр}}^2 (2\pi m k_B T)^{1/2}$, з врахуванням того, що не всі атоми, що поступили на поверхню зародку, на ній залишаються, а залишається лише їхня частина ε – ефективний «коефіцієнт конденсації» ($\varepsilon \approx 10^{-1} \dots 10^{-3}$ [4]):

$$B = \frac{4\pi\varepsilon R_{j,\text{кр}}^2}{\sqrt{2\pi m k_B T}} P n_1 = \frac{16\pi\varepsilon \Omega^2 \sigma^2}{(\Delta\mu)^2 \sqrt{2\pi m k_B T}} P n_1.$$

Відомо, що $R_{j,\text{кр}} = 2\Omega\sigma/\Delta\mu$. Приймаючи, що для ідеального газу $P = n_1 k_B T$, і виразивши $\Delta\mu$ через перенасичення ($\Delta\mu = k_B T \ln s$, де $s = P/P_0$ – перенасичення, P_0 – тиск парів), отримаємо:

$$B = \frac{16\pi\varepsilon}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \left(\frac{\Omega \sigma n_1}{k_B T \ln s} \right)^2 = \frac{16\pi\varepsilon}{RT \sqrt{2\pi m k_B T}} \left(\frac{N_A \Omega \sigma P}{k_B T \ln s} \right)^2$$

Множник B пропорційний квадрату густини пари n_1 (число атомів в 1 cm^3) і обернено пропорційний $(\ln s)^2$. Оцінка величини B для конденсації капель Fe в умовах ударної труби при наступних умовах: $T = 1600 \text{ K}$, $s = 3040$, $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$,

$P_{1600\text{K}} \approx 0,1 \text{ Па}$, $\Omega = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $\varepsilon \approx 10^{-2}$, $M = 58 \text{ г/моль}$, $R = 8,31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – показує [4], що $B \approx 10^{11} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$.

Для опису утворення кристалічних зародків із насиченої пари в результаті переохолодження множник B потрібно змінити. Нехай кристалічний зародок, складається із j атомів і має кубічну решітку з параметрами a і $\sigma \approx \Delta H/(6a^2)$, де ΔH – теплота випаровування [4], знаходиться в рівновазі із власною насиченою парою з тиском P_0 : $\varepsilon a^2 P (2\pi m k_B T)^{-1/2} = \nu \exp(-\Delta H/(k_B T))$.

Ліва частина являє собою швидкість адсорбції атомів із гомогенною газовою фазою на поверхні зародку, а правая частина – швидкість десорбції з поверхні в розрахунку на один атом (ν – частота коливань адсорбованого атома) і $P \approx P_0$. Тоді, записавши $\Delta\mu$ через переохолодження пари ($\Delta\mu = \Delta H \Delta T/T$), отримаємо:

$$B = 16\pi \left(\frac{2\pi m}{k_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu T}{6\varepsilon a \Delta T} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\Delta H}{k_B T}\right).$$

Для $T = 1600 \text{ К}$, $\varepsilon \approx 10^{-2}$, $\Delta H \approx 6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ [25], $\Delta T = 100 \text{ К}$, $a \approx 0,3 \text{ нм}$, $\nu \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $m = 9,8 \cdot 10^{-23} \text{ г}$, $\sigma \approx 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/(см}^2\cdot\text{моль)}$ множник $B = 10^{23} \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$, швидкість утворення зародків (при кристалізації із насиченої пари в режимі переохолодження) значно більша, аніж при конденсації із перенасиченої пари.

Швидкість зародкоутворення в конденсованих рідких середовищах, так як і при конденсації зародків із пари, пропорційна квадрату густини атомів і їх потоку на поверхні зародку. В конденсованій фазі переміщення атомів являється активним процесом, оскільки потрібне подолання потенціальних бар'єрів, пов'язане із розривом чи змінами характеру зв'язків ближнього порядку з середовищем при переході в зародок.

Для розчину – це дифузія атомів до поверхні зародку та їх перехід в зародок.

Для розплаву – це перебудова ближнього порядку при переході атома в зародок (енергію активації такої перебудови в цілому можна характеризувати енергією активації вязкої течії, при якій відбувається відносне зміщення атомів [4]).

У двох випадках вигляд передекспоненціального множника в виразі для швидкості утворення зародків однаковий. Для сферичного зародку, площа якого $4\pi R_{j,\text{кр}}^2$ отримаємо:

$$B \approx 4\pi R_{j,\text{кр}}^2 n_l^2 a \nu \exp(-\Delta G_{\text{тр}}/(k_B T)),$$

де $\Delta G_{\text{тр}}$ – енергія Гібса активації переносу між двома рівноважними положеннями на відстані a .

Для розчинів $\Delta G_{\text{тр}}$ включає в себе енергію активації дифузії і перебудови, пов'язаної з переходом атома із середовища в зародок. Даний процес є маловивчений, внаслідок чого можна оцінити тільки енергію активації для входження атомів в решітку макроскопічного кристалу [4]. Запишемо вираз для оцінки передекспоненціального множника:

$$B = 16\pi \left(\frac{\Omega \sigma n_1}{\Delta\mu} \right)^2 a \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{тр}}}{k_B T}\right) = 16\pi \left(\frac{\Omega \sigma n_1}{k_B T \ln s} \right)^2 a \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{тр}}}{k_B T}\right).$$

Для кристалізації металічного заліза із розчину (наприклад, при відновленні водних розчинів залізовмістимих солей) при $\Omega = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$, $s = 4$,

$n_1 \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (приблизно 1 атом Fe на 1000 молекул розчинника), $v \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $a = 0,3 \text{ нм}$ [4], $T \approx 300$ то отримаємо $B \approx 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, а при $T \approx 373$ та $B \approx 10^{24} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким чином, швидкості кристалізації із розчину прирівнюємо із швидкостями конденсації з насиченої пари в режимі переохолодження.

Вираз для B у випадку зародкоутворення із розплаву в результаті переохолодження можна записати у вигляді:

$$B = 16\pi \left(\frac{\Omega \sigma n_1}{\Delta H_{\text{пл}} \Delta T / T_0} \right)^2 \text{avexp} \left(-\frac{\Delta G_{\text{тр}}}{k_B T} \right),$$

де ΔT – переохолодження; $\Delta H_{\text{пл}} / T_0$ – приведені значення ентропії плавлення. Значення $\Delta G_{\text{тр}}$ в розплавах нижча, ніж в розчинах, і по оцінках [4] $\Delta G_{\text{тр}} \approx (0,33 \dots 0,5) \Delta H_{\text{пл}}$.

Для кристалізації заліза із розплаву при $T_{\text{пл}} = 1810 \text{ К}$, $\Delta T = 295 \text{ К}$, $\Omega = 1,2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $\gamma \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/см}^2$, $v \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $a = 0,3 \text{ нм}$, $\Delta H_{\text{пл}} = 1,66 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$, $\Delta G_{\text{тр}} \approx 0,5$, $\Delta H_{\text{пл}} = 1,4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж/моль}$ отримаємо $B \approx 1,7 \cdot 10^{39} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, тобто швидкість формування зародків із розплаву в режимі переохолодження значно вища, ніж із розчину, що обумовлено, як більш високою концентрацією атомів в розплаві, так і більш низкими значеннями $\Delta G_{\text{тр}}$.

8.9. Швидкість гетерогенного зародкоутворення

Зародження нової фази на регулярній поверхні можлива навколо будь-якого із статистично адсорбованих атомів із питомою густиною n_s (атом/см²). Тому вираз для питомої швидкості зародкоутворення I_s аналогічний як і у випадку, коли нові атоми поступають до зародку за рахунок потоку із об'єму середовища $P/(2\pi m k_B T)^{1/2}$, вираз

для B_s , (атом/(см²·с)), прийме вигляд:
$$B_s = \frac{2\pi R_{j,\text{кр}}^2 (1 - \cos \theta)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} P n_s,$$

де $2\pi R_{j,\text{кр}}^2 (1 - \cos \theta)$ – площа сегменту. Якщо утворення нової фази відбувається в конденсованому середовищі, то вираз для потоку $P/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ варто змінити на $\text{avexp}(-\Delta G_{\text{мп}}/(k_B T))$, тоді:

$$B_s = 2\pi R_{j,\text{кр}}^2 (1 - \cos \theta) n_s \text{avexp}(-\Delta G_{\text{мп}}/(k_B T)).$$

Коли зародок формується із потоку адсорбованих атомів, то:

$$B_s = 2\pi R_{j,\text{кр}}^2 (1 - \sin \theta) n_s \text{avexp}(-\Delta G_{\text{мп}}/(k_B T)).$$

В реальних ситуаціях утворення нової фази відбувається на поверхневих дефектах – тріщинах, сколах, ступенях росту, областях виходу дислокації, які являються центрами утворення. Тому енергія утворення зародків $\Delta G_{j,\text{кр}}^*$ на цих центрах може суттєво знижуватись порівняно із регулярними областями поверхні. Тоді величину n потрібно замінити на n^* – питому густину потенціальних центрів утворення, а $\Delta G_{j,\text{кр}}$ замінити на $\Delta G_{j,\text{кр}}^*$.

Для гетерогенного утворення добуток $B_s S_\Sigma$ (де S_Σ – загальна площа поверхні (стінок посудини, пор)), може бути менший за добуток $B_s V_\Sigma$ для гомогенного зародкоутворення (де V_Σ – сумарний об'єм системи). Зменшення енергії утворення

зародків на адсорбційно-активних поверхнях призводить до підвищення ймовірності утворення.

Розглянуті вище особливості швидкості утворення нової фази на нерегулярній поверхні відносяться і до зародкоутворення в реальній твердій фазі, де також можуть бути як макродефекти (наприклад тріщини), так і мікродефекти, пов'язані із порушенням трансляційної симетрії кристалічної решітки (вакансії, дислокації), що сприяє зниженню енергії утворення зародків].

8.10. Швидкість зародкоутворення при електрокристалізації металів

На відмінну від кристалізації із газової фази частота преднання і відриву атомів від кластера визначається енергією активації електрохімічних реакцій розряду-іонізації і залежить від кривизни поверхні кластера. При стадійності розряду багатовалентних іонів швидкість зародкоутворення може змінюватись в залежності від співвідношення швидкостей окремих стадій електрохімічних реакцій і масопереносу.

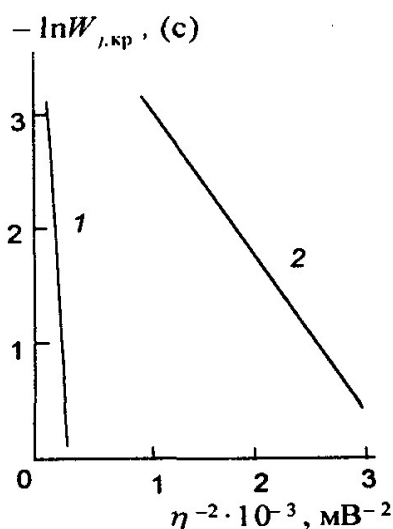


Рис.8.10. Залежність швидкості утворення зародків W критичного розміру від величини перенапруження η [4]:

- 1 – Ag із розчину AgNO_3 ;
- 2 – Pb із розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Швидкість доставки іонів до поверхні основи в умовах електрокристалізації менша, ніж при рості із парів, внаслідок чого доставка «будівельних елементів» при рості, а в деяких випадках і при зародженні, повинні відігравати більш важливу роль.

Залежність швидкості утворення зародків критичного розміру в процесі електрокристалізації має вигляд :

$$W_{j,\text{кр}} = B \exp(-\Psi/\eta^2),$$

$$\text{де } B = \frac{q_0 S_{\text{кр}} N (\Delta G_{j,\text{кр}})_{\text{ел}}}{j_{\text{кр}} 3\pi k_B T}; \Psi = \frac{(\Delta G_{j,\text{кр}})_{\text{ел}}^* \eta^2}{k_B T};$$

q_0 – густина потоку атомів; $S_{\text{кр}}$ – поверхня критичного зародку; $j_{\text{кр}}$ – число атомів в критичному зародку; η – перенапруження.

В умовах електроосадження металів зміна електрохімічного потенціалу системи та перенасичення пов'язані безпосередньо з вимірюючими перенапруженнями.

Внаслідок цього електрохімічні системи являються зручними об'єктами для вивчення механізму зародження і росту кристалів, для перевірки моделей формування нової фази. Залежність швидкості зародкоутворення кристалів від перенапруження при електрокристалізації багаторазово експериментально перевірялось на ряді модельних систем (осадження Ag, Hg, Cd, Pb на Pt).

Утворення кристалів Pb відбувається з більшою швидкістю, аніж Ag. Зменшення величини $(\Delta G_{j,\text{кр}})_{\text{ел}}^*$ сприяє той чинник, що $\sigma_{\text{Pb}} < \sigma_{\text{Ag}}$. Лінійність залежності $[\ln W_{j,\text{кр}}, \eta^{-2}]$ виконується у вузькому колі інтервалів зміни потенціалів. Це пов'язано з тим, що, по-перше, в умовах електрокристалізації (на відмінну від кристалізації із пари) потік речовин q_0 залежить від кінетики електрохімічної реакції і перенапруження катоду, по-друге, кінетика електрохімічної реакції, що визначає частоту відриву і преднання атомів до зародку, впливає на зміну електрохімічного потенціалу.

9. Отримання нанодисперсних матеріалів

9.1. Класифікація методів отримання нанодисперсних матеріалів

Нанодисперсні матеріали отримують у вигляді золя, гелю, концентрованої дисперсії, пасти (осаджений колоїд) або дрібнодисперсного порошку, пористого тіла. Діапазон методів отримання наночастинок (НЧ) класифікують за ознаками:

- стратегія синтезу - метод отримання високодисперсних систем, що базується на вживанні двох принципово різних методів - диспергування (Top-Down Strategy) і конденсації (Bottom-Up Strategy);
- природа процесу синтезу (фізична, хімічна);
- використання в процесі синтезу різних джерел енергії (лазер, плазма, нагрівання, заморожування, горіння, тощо);
- середовище, в якому формуються наночастки або нанокристали (газ, рідина або тверде тіло).

Вибір тієї або іншої технології визначається рядом чинників, до яких належать фізико-хімічні властивості отримуваних часток, продуктивність, енергоємність процесу, екологічність, тощо.

Вимоги до методів отримання наноматеріалів:

- висока швидкість утворення центрів зародження часток
- мала швидкість росту часток
- найбільший розмір отримуваних часток не більше 100 нм
- вузький діапазон розподілу часток по розмірах
- стабільність отримання часток заданого розмірного діапазону
- відтворюваність хімічного і фазового складу часток
- підвищені вимоги до контролю і управління параметрами процесу отримання.

9.2. Вибір стратегії синтезу

9.2.1. Диспергування (Top-down Strategy)

Високодисперсні частки оксидів можна отримувати поступовим подрібненням речовини до дрібніших часток або видаленням частини речовини з об'ємної фази фізичною, хімічною або комбінованою дією на макросистему.

Фізичні методи базуються на подрібненні твердих або рідких тіл в інертному середовищі, при якому різко підвищується дисперсність і утворюється дисперсна система, що володіє значною міжфазною поверхнею.

Диспергування відбувається з виконанням зовнішньої роботи, яка витрачається на подолання міжмолекулярних сил при дробленні речовини. Механізм диспергування обумовлений тим, що при деформації твердого тіла на його поверхні утворюються мікротріщини, при цьому міцність твердих тіл різко зменшується. Мікротріщини з'являються в слабких місцях кристалічної решітки (дефекти, границі зерен,

неоднорідності, дислокації). Полегшення диспергування відбувається під впливом адсорбції – ефект Ребіндера. При механічному подрібненні матеріалу відбувається також і зворотний процес – злипання часток.

9.2.2. Конденсація (Botton-Up Strategy)

На даний час найбільший розвиток отримали хімічні способи синтезу НЧ. У хімічній технології виділяють три основні напрями синтезу наночасток методом конденсації:

- осадження з рідкої (як правило, водної) фази, що базується на використанні різних реакцій взаємодії двох або більше речовин, що призводить до утворення нової фази;
- високотемпературні методи, що базуються на використанні реакцій взаємодії двох або більше речовин, що призводить до утворення нерозчинного продукту;
- конденсація з газової фази – окисно-відновна реакція або реакція гідролізу, що протікає в газовій фазі.

Не завжди можна розмежувати ці методи, або віднести ту або іншу технологію НЧ до конкретної групи, оскільки часто використовують комбіновані методи. Загальною умовою конденсаційних методів синтезу наночасток є забезпечення пересичення системи фазоутворюючою речовиною.

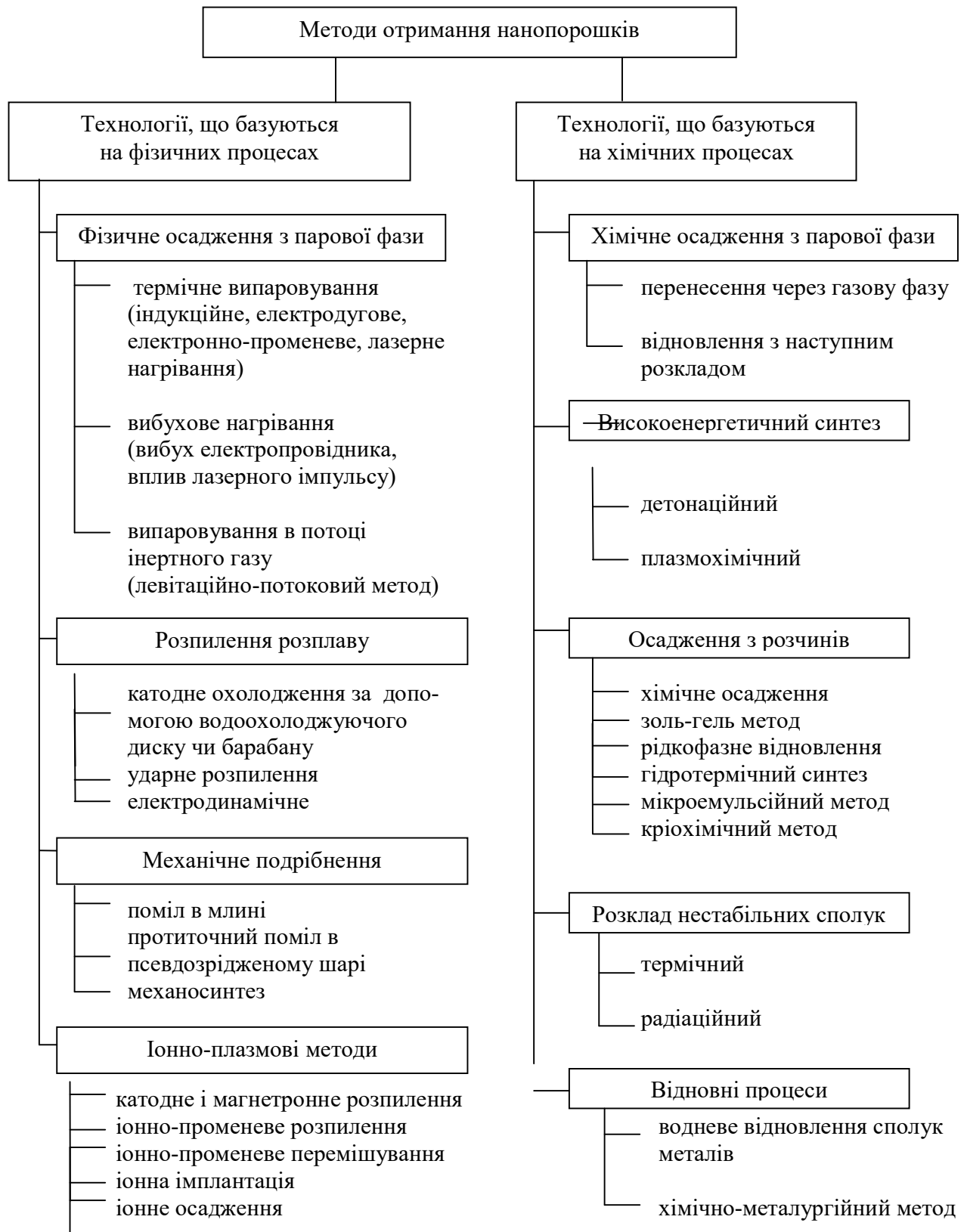
9.3. Технології синтезу наноматеріалів

Загальною особливістю нанопорошків, отриманих будь-яким методом, є їх схильність до об'єднання в агрегати і агломерати. Необхідно враховувати не тільки розміри окремих наночасток, але і розміри їх об'єднань. Чіткої термінологічної відмінності між агрегатами і агломератами провести не можна, проте вважається, що в агрегатах зв'язок між кристалітами міцніший, а міжкристалітна пористість менша. Для досягнення заданої пористості матеріалу агрегатований порошок вимагає великої температури і тиску.

Всі групи методів отримання нанопорошків можна умовно розділити на дві групи. До першої групи можна віднести технології, що базуються на хімічних процесах, а до другої - на фізичних процесах. Відповідно до цього розглянемо основні методів отримання нанопорошків, що використовуються в даний час.

Всі групи методів отримання нанопорошків можна умовно розділити на дві групи. До першої групи можна віднести технології, що базуються на хімічних процесах, а до другої - на фізичних процесах. Відповідно до цього розглянемо основні методів отримання нанопорошків, що використовуються в даний час.

Класифікація методів отримання нанопорошків



9.4. Фізичне осадження з газової фази

Дана група методів часто позначається англійською аббревіатурою PVD (Physical Vapour Deposition). Ця група методів об'єднана загальною схемою нанесення покриття і використанням вакууму. Спочатку матеріал для покриття переводиться з конденсуючого стану в стан пари, потім проводиться його транспортування до підкладки (матеріалу на який наноситься покриття), де відбувається осадження матеріалу, покриття з парової фази і формування покриття. Використання вакууму полегшує перехід матеріалу в парову фазу.

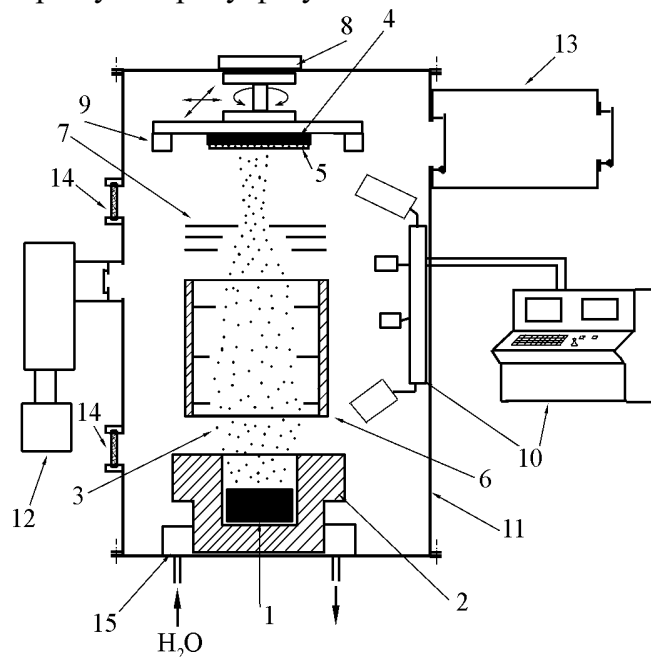


Рис. 9.4.1. Типова схема установки для нанесення покриття PVD-методом: 1-матеріал, 2-системи переводу матеріалу в парову фазу, 3-потіки речовини, що випарувалася, 4-підкладки, 5-покриття, що формується, 6-системи транспортування матеріалу покриття в паровій фазі до підкладки, 7-системи фокусування (і/або сканування) потоку речовини, що осідає на підкладку, 8-системи закріплення підкладки і її контрольованого переміщення, 9-системи регулювання температури нагріву підкладки, 10-системи управління і контролю технологічними параметрами (температура підкладки, швидкість перекладу матеріалу в парову фазу, тиск в камері, швидкість осадження покриття, товщина покриття і ін.), 11- вакуумна камера, 12- системи створення і підтримки високого вакууму (система вакуумних засувок, форвакуумних і високовакуумних насосів, азотна пастка і ін.), 13- шлюзова камера і система подачі і зміни підкладок, 14- оглядові контрольні вікна, 15- системи охолодження

Переваги PVD-методів:

- можливість отримання дуже рівномірних поверхневих шарів товщиною від 1 нм до 200 мкм з дуже хорошою відтворюваністю властивостей;
- розмір поверхні, що покривається, може бути обмеженим, а може у ряді випадків (магнетронне напилення) складати смуги практично необмеженої довжини;
- можливість селективного нанесення на вибрані ділянки; майже необмежений вибір матеріалів підкладки (теоретично матеріал підкладки може бути будь-яким);
- достатня гнучкість до вимог по температурі підкладки; широкий вибір матеріалів для поверхневих шарів (метали, сплави, хімічні сполуки);
- можливість отримання багатошарових покриттів з шарами різної товщини і з різних матеріалів;
- можливість зміни складу, структури і властивостей шарів шляхом варіювання технологічними параметрами нанесення;
- можливість виконання вимог до високої чистоти матеріалу покриття;
- мінімальне забруднення навколишнього середовища.

Недоліки PVD-методів:

- складність і велика вартість технологічного і контрольного устаткування,
- необхідність високої кваліфікації обслуговуючого персоналу,
- порівняно низька продуктивність,
- складність розробки технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття (особливо для отримання покриттів із з'єднань при витримці великої точності хімічного складу);
- необхідність спеціальної підготовки поверхонь, що покриваються.

Класифікація методу визначається використанням поєднанням способів випаровування, транспортування і осадження.

9.4.1. Термічне випаровування

Вперше цей метод був використаний для осадження тонких шарів металів ще в кінці 19 століття. Проте тільки з появою достатньо довершеного вакуумного устаткування в другій половині 20 століття він знайшов широке застосування для отримання, наприклад, прояснюючих покриттів для оптики, дзеркал, інтерференційних фільтрів, затемнюючих оптичних покриттів, декоративних покриттів на пластиках і тканинах, плівок напівпровідників і електронно-оптичних матеріалів. Іноді цей метод називають також газофазним осадженням, вакуумним або термічним напиленням.

При даному методі проводять нагрів випаровуваної речовини в тиглі. В даний час використовуються різні способи нагріву, як правило, з використанням високоінтенсивних джерел енергії: високочастотний індукційний, електронно-променевий, електродуга, плазмовий, лазерний.

Процес термічного випаровування здійснюють у вакуумі при тиску близько 10^{-3} - 10^{-5} Па. При такому тиску довжина вільного пробігу атомів або молекул складає близько декількох метрів. Отримана в результаті нагріву парова фаза речовини, що напильється вільно осідає на підкладку, що має температуру набагато нижчу, ніж температура парової фази.

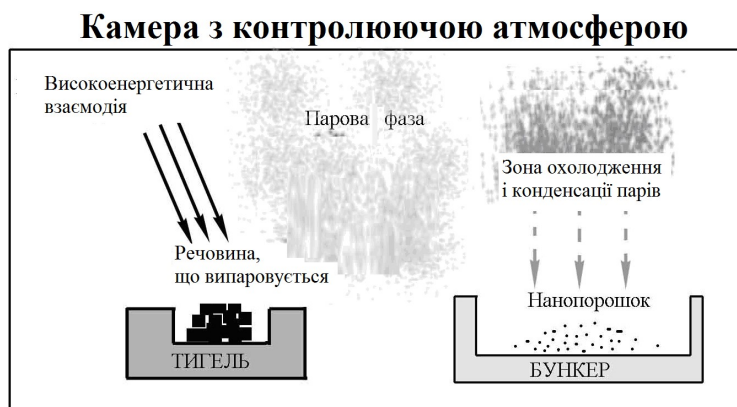


Рис.9.4.2. Схема отримання нанопорошку методом термічного випаровування і конденсації матеріалу з парової фази

Залежно від джерела нагріву набули поширення наступні варіанти методу:

- електротермічний нагрів (пряме пропускання електричного струму або нагрівання в тиглі),
- нагрівання в індукторі,
- випаровування за рахунок розряду електродуги,
- нагрівання електронним або лазерним променем.

Більшість з цих методів розрахована на випаровування металевих матеріалів. Нагрівання в тиглі і використання лазерного випромінювання дозволяють випаровувати широку гамму матеріалів. При цьому перший метод може використовуватися для випаровування матеріалів з невисокою температурою випаровування, яка визначається температурною і хімічною стійкістю матеріалу тигля. Так, наприклад, при тиглі з графіту забезпечують температуру процесу до 1400°C , а з Al_2O_3 - до 1600°C .

Важливою умовою вибору матеріалу для тигля є відсутність хімічної взаємодії між ним і випаровуваною речовиною при високих температурах. Для забезпечення кращих умов випаровування і подолання ряду інших недоліків випаровування з тиглів використовується електронно-променеве випаровування. В цьому випадку електропровідний випаровуваний матеріал поміщають у водоохолоджуваний тигель, що нагрівається електронним променем.

Недоліком електронно-променевого випаровування, як і випаровування з тиглів, є складність випаровування матеріалу, що складається з компонент з різними щільностями пари при одній і тій же температурі, що викликає проблематичність отримання покриття із заданим хімічним складом.

Використання лазерного випромінювання (імпульсного або безперервного) дозволяє уникнути більшості температурних і хімічних обмежень і усуває потребу в

тиглях. Практично миттєве випаровування речовини дозволяє зберегти співвідношення хімічних компонентів в облягаючій плівці таким же як і випадку випаровуваного матеріалу. До недавнього часу застосування лазерного випромінювання в цих цілях стримувалося високою вартістю імпульсних і безперервних лазерів і складністю юстирування оптичних систем для транспортування, фокусування і наведення лазерних променів.

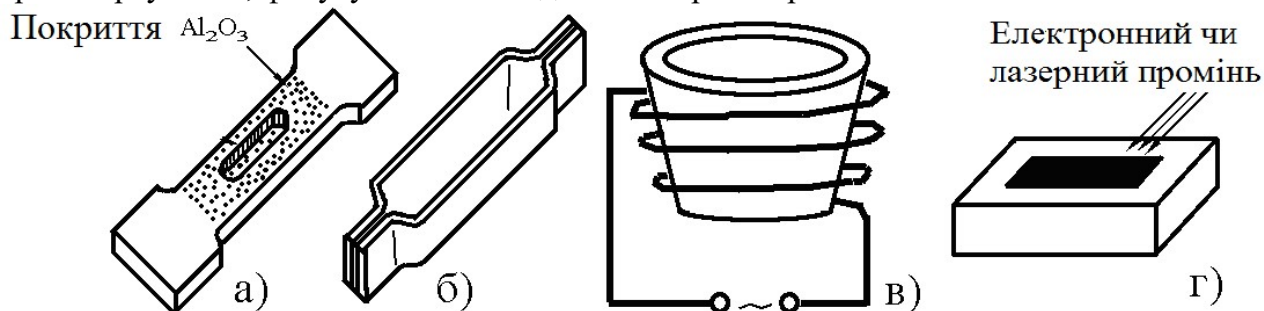


Рис.9.4.3. Варіанти методу термічного випаровування: а) випарник з металевого листа із захисним покриттям, б) металевий випарник у вигляді човника, в) керамічний тигель із зовнішнім нагрівальним елементом, г) випаровування лазерним або електронним променем

Використання вакууму призводить до того, що у ряді випадків температура, при якій досягається інтенсивна швидкість випаровування, що забезпечує бажану продуктивність процесу, виходить нижчою за температуру плавлення випаровуваної речовини. Для оцінки робочих температур нагріву зазвичай використовують температуру, що забезпечує значення сталого тиску пари випаровуваного матеріалу.

Для більшості матеріалів робочі температури випаровування знаходяться в межах 1100-2600 °C. Швидкість осадження покриттів може складати від декількох ангстрем до декількох мікрон в секунду. Для поліпшення адгезії або для створення певної структури осідаючого покриття у ряді випадків застосовується підігрів підкладки.

Для створення покриття із сплавів і сполук, як правило, проводять випаровування кожний компоненти з окремого джерела. Це пов'язано з тим, що при випаровуванні складної речовини його компоненти можуть мати значення тиску пари, що сильно розрізняються. В цьому випадку склад парової фази, а отже, і склад покриття відрізнятиметься від складу випаровуваної речовини. Крім того, випаровування з'єднань часто супроводжується процесами дисоціації чи асоціації, що також перешкоджає отриманню заданого складу покриття.

До переваг методу термічного випаровування відноситься відносна простота устаткування і контролю процесу, а до недоліків - низька адгезія покриття унаслідок малої енергії осідаючих на підкладку атомів чи молекул і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок і забруднень. Вплив цих недоліків можна понизити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічне очищення, іонне травлення).

9.4.2. Вибухове випаровування

Даний метод базується на виділенні великої кількості енергії за малий проміжок часу. При цьому матеріал випаровується, а потім за рахунок швидкого збільшення об'єму охолоджується з конденсацією пари в частинки малого розміру. У ряді випадків частина матеріалу що не встигла випаруватися, розплавляється і вибуховим чином розділяється на рідкі краплі. Додатковим чинником, сприяючим розпилюванню, може бути виділення розчинених в початковому матеріалі газів. Для підведення необхідної кількості енергії використовуються потужний імпульс струму, дуговий розряд або імпульс лазерного випромінювання.

Найбільшого поширення набув варіант технології при якій використовують вибух дроту діаметром 0,1-1 мм під дією імпульсу струму тривалістю 10^{-5} - 10^{-6} з, напругою 10-15 кВ і щільністю струму 10^4 - 10^6 А/мм².

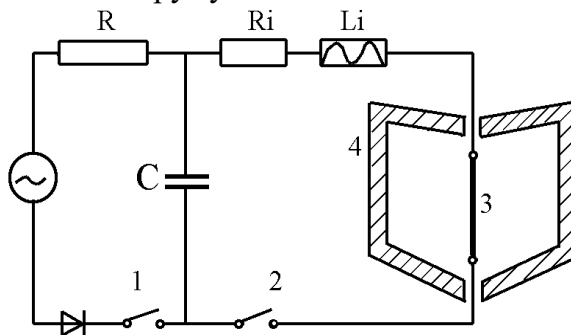


Рис.9.4.4. Схема отримання порошку з дроту вибуховим випаровуванням: 1- зарядний контур, 2- розрядний контур, 3- дріт, що вибухає, 4- камери з інертним газом

Отримувані цим методом НМ мають сферичну або ограновану форму. Перевагою методу є отримання чистих порошків з вузьким розподілом частинок за розмірами, а недоліком - низька продуктивність процесу. Управління розмірами і структурою частинок відбувається в основному за рахунок зміни щільності і швидкості енергії, що підводиться.

Метод дозволяє виготовляти НМ високої чистоти сферичної форми з розмірами частинок до 5-10 нм, зокрема з металів з високою температурою плавлення і великою хімічною активністю. Недоліками методу є: значна витрата енергії і, як наслідок, відносна дорожня отримуваних нанопорошків, трудність видалення частинок мікронного діапазону, які виникають з крапель розплаву.

9.4.3. Випаровування в потоці інертного газу (левітаційно-потоківий метод)

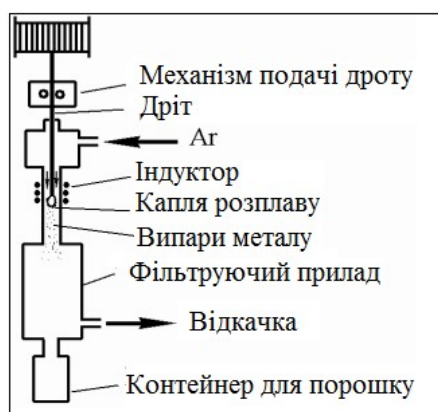


Рис.9.4.5. Схема установки для отримання нанопорошків випаровуванням в потоці інертного газу

В даному методі випаровування металу відбувається в потоці інертного газу.

При даному методі випаровування металу відбувається в потоці інертного газу, наприклад із каплі розплаву на кінці дротини, що розігрівається високочастотним магнітним полем.

Розмір частинок залежить від швидкості потоку газу, тобто із збільшенням швидкості розмір часток може зменшуватись із 500 до 10 нм, одночасно зменшується розкид часток по розмірах.

Даним методом отримують нанопорошки нанопорошки Mn і Sb. Крім того внаслідок великої швидкості потоку газу при певних умовах Sb може бути аморфним. Існує підвид даного методу, що називається методом криогенного плавлення, який заключається в тому, що плавлення дротини проводять в рідині з досить низькою температурою, наприклад в рідкому азоті.

9.5. Розпилення розплаву

Дана група методів базується на швидкому розпилюванні і охолодженні розплаву початкового матеріалу. Ця технологія дозволяє отримати порошок розміром більшим ніж 100 нм. Разом з тим, отримувані НМ з розміром частинок 0,5-10 мкм мають нанокристалічну (у ряді випадків аморфну) структуру і можуть також бути віднесені до наноматеріалів, а технологія їх отримання - до нанотехнологій. Процеси отримання порошку можна вести в захисній атмосфері.

9.5.1. Електрогідродинамічне розпилення

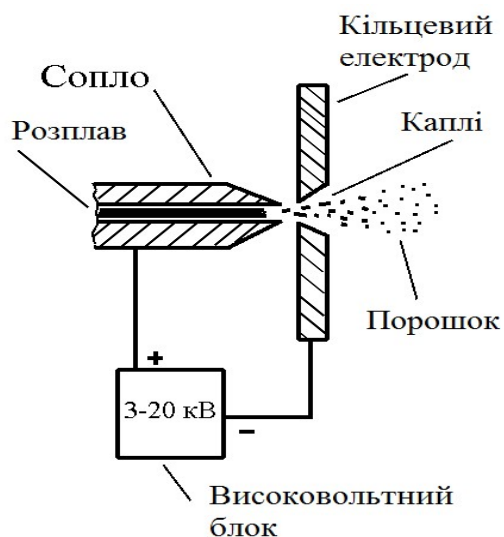


Рис. 9.5.1. Електрогідродинамічне розпилення

У цьому методі для розпилювання розплаву використовуються електростатичні сили. Струмінь розплаву подається в сопло з діаметром отвору близько 80 мкм, перед

яким розташований кільцевий електрод, до якого прикладається постійна напруга 3-20 кВ.

З сопла вилітають позитивно заряджені дрібні краплі розплаву. Розмір частинок залежно від матеріалу і технологічних параметрів може складати 100 нм - 10 мкм.

Недоліком цього методу є дуже низька продуктивність (2 г/год з одного сопла).

9.5.2. Ударне розпилення

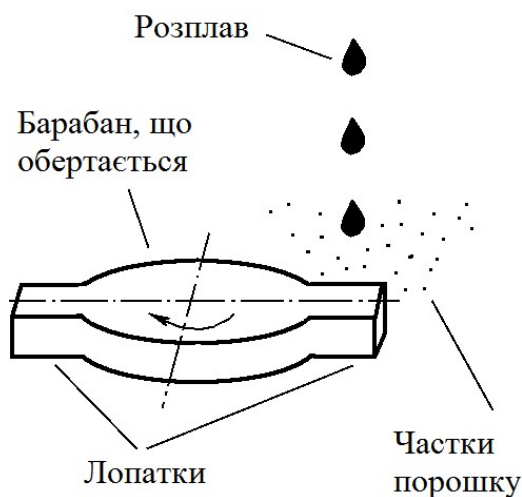


Рис. 9.5.2. Ударне розпилення

При цьому методі струмінь розплаву механічно розбивається на дрібні частинки при зіткненні з інтенсивно охолоджуваними металевими лопатками, що швидко обертаються. Забезпечується швидкість охолодження до 107 К/с.

Як і в попередньому методі частинки порошку мають неправильну форму і для отримання при подальшому формуванні якісних виробів з однорідною структурою необхідно додатково піддавати порошок механічному подрібненню.

9.5.3. Контактне охолодження за допомогою водоохолоджуючого дису, або барабану

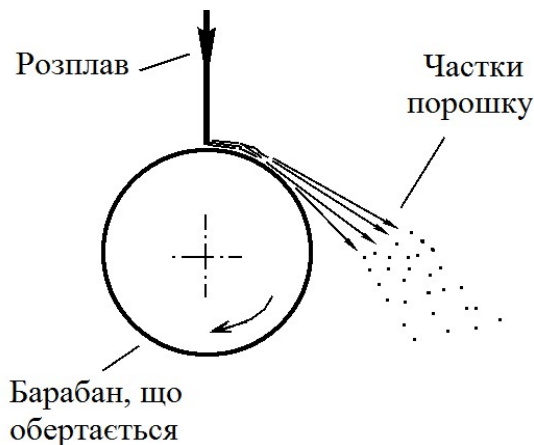


Рис. 9.5.3. Контактне охолодження за допомогою водоохолоджуючого диску, або барабану

Даний метод базується на подачі розплавленого матеріалу на водоохолоджуваний диск (або барабан), який швидко обертається, який виготовлений з матеріалів з високою теплопровідністю (наприклад з міді). При цьому забезпечується швидкість охолодження до 10^8 К/с. Поверхня барабана або диска є шорсткою, оскільки у разі гладкої поверхні забезпечуватиметься отримання фольги, смуги або дроту завтовшки близько 10-50 мкм з аморфною або нанокристалічною структурою.

Отримуваний порошок відрізняється пластинчастою формою частинок, що може призводити до неоднорідної структури і анізотропії властивостей у виробів, сформованих з подібних порошків. У зв'язку з цим отримувані даним методом НМ додатково піддають механічному подрібненню – головний недолік методу.

9.6. Іонно-плазмові методи

9.6.1. Катодне і магнетронне розпилення

Катодне розпилення найчастіше використовують для отримання шарів із металічних матеріалів. Найбільш простий варіант катодного розпилення – двоелектродний. Він базується на використанні плазми тліючого розряду в вакуумі при тиску $1\text{--}0,1$ Па ($10^{-2}\text{--}10^{-3}$ мм.рт.ст.).

Перед початком процесу з метою видалення реактивних газів у вакуумній камері створюють вакуум до $10^{-2}\text{--}10^{-3}$ Па, потім подають в камеру інертний газ і доводять тиск до робочих значень. Найчастіше використовують аргон. Між катодом (мішенню з розпилюючого матеріалу) і анодом (тримачем підкладки, на яку наноситься покриття) прикладається постійна напруга $1\text{--}5$ кВ. Така величина напруги перевищує потенціал іонізації і напругу пробоя, тому з катоду емітує достатня кількість електронів. Ці електрони, рухаючись від катода до анода, вдаряються об атоми газу та іонізують їх.

В результаті виникає тліючий розряд. Іони, що утворились з інертного газу бомбардують мішень-катод і вибивають з неї атоми покриття. Ці атоми осаджуються на підкладку, яка разом з тримачем замкнута на масу, але в певних випадках функції анода та тримача можуть співпадати. Швидкість осадження при даному варіанті методу низька (порядку $0,1 - 1$ мкм/хв). Недоліком цього методу є значне нагрівання підкладки, що досягається при температурі $300\text{--}500$ °С. У випадку магнетронного розпилення для підвищенні ефективності процесу на область розряду накладають магнітне поле, яке концентрує плазму на мішені-катоді. Силкові лінії магнітного поля направлені від одного полюса магніту до іншого.

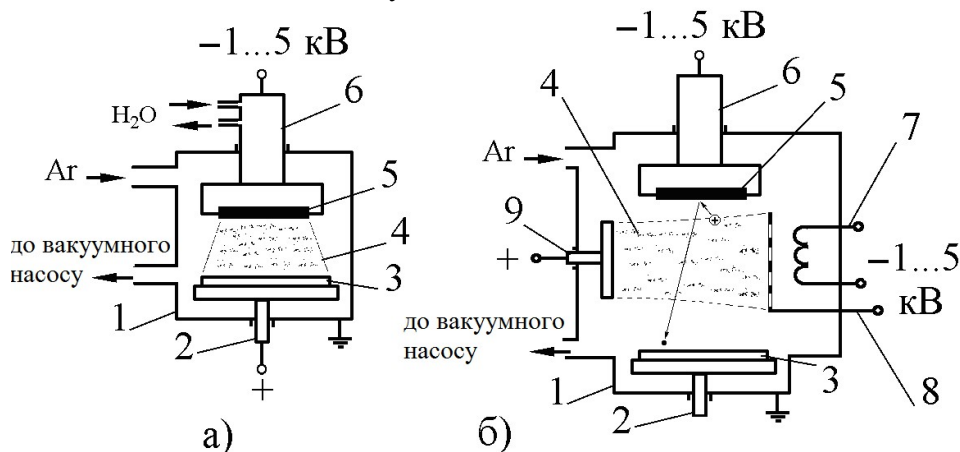


Рис.9.4.6. Основні принципові схеми катодного розпилення: а) двоелектродний метод, б) чотирьохелектродний метод, 1- вакуумна камера, 2- тримач підкладки (в двоелектродному методі також являється анодом), 3- підкладка, 4- зона плазми тліючого розряду, 5- мішень (розпилюючий матеріал), 6-основний катод, 7- тепловий катод, 8- стабілізуючий електрод, 9- анод

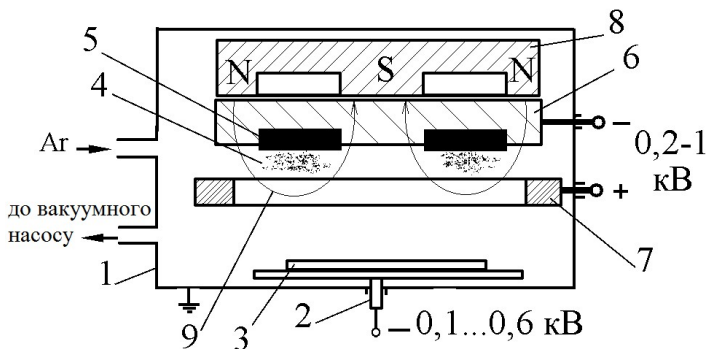


Рис.9.4.7. Схема магнет-ронного розплення, на прикладі алюмінієвого наноструктурного покриття отриманого на мартенситностаріючій сталі: 1- вакуумна камера, 2-тримач підкладки, 3- підкладка, 4-зона концентрації плазми тліючого розряду, 5- матеріал, що розпн-люється, 6- катод, 7- анод кільцевий або рамочної форми, 8- магніт, 9- силові лінії магнітного поля

Траєкторії руху електронів проходять між міцями входу і виходу силових ліній магнітного поля.

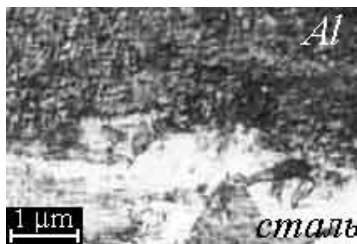


Рис.9.4.8. Алюмінієве наноструктурне покриття на мартенситностаріючій сталі

В цих місцях і локалізується інтенсивне утворення плазми і протікання процесів розпилення. За рахунок такої локалізації появляється можливість розпилення не тільки металічних, але і діелектричних і напівпровідникових матеріалів. Метод магнетронного розпилення дозволяє знизити нагрів підкладки до 100-250 °С і забезпечити швидкість осадження до 1-2 мкм/хв.

9.6.2. Іонно-променеве розпилення

Іонно-промене́ве розпи́лення являє собою вдосконали́й ва́ріант катодного і магнетронного розпи́лення. Основна відмінність в тому, що іони інертного газу

подаються до розпилюючого матеріалу (мішені) із окремо розміщеного незалежного іонного джерела у вигляді концентрованого потоку з енергією 1-10 кеВ .

Дослідження проводять у вакуумі $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. Оскільки утворення іонного променя не пов'язане із розпилюючим матеріалом, то можливе розпилення як і металічних, так і діелектричних матеріалів. Матеріал мішені, що розпилюється може іонізуватись і додатково прискорюватись при прикладанні до обкладки додаткового потенціалу зміщення. Концентрація плазми розряду всередині джерела іонів дозволяє уникнути сильного нагріву матеріалу підкладки.

Недостатком іонно-променевого розпилення являється складність точного дотримання хімічного складу осаджуючого покриття. Це пов'язано з тим, що при ударах іонів з поверхнею мішені, в ній протікає цілий комплекс складних процесів, які можуть змінити хімічний склад верхнього шару мішені і матеріалу, що напилюється . Метод іонно-променевого розпилення знайшов застосування для отримання багатошарових структур для нанoeлектроніки с товщиною шарів 1-10 нм .

9.6.3. Іонно-променеве перемішування

В даному методі іонному опроміненню піддається композиція із матеріалу з вже нанесеним поверхневим шаром. Іони, які бомбардують поверхню вибивають поверхневі атоми матеріалу шару і основи із їх рівноважних положень, що породжує каскади атомних ударів [103,109]. В результаті границя між поверхневим шаром і основою розмивається і відбувається перемішування. Цей метод дозволяє подолати такі недоліки іонної імплантації, як обмеження максимальної концентрації легованого елемента ефектом розпилення, можливість зниження енергії іонів, часу і дози іонного опромінення.

Процес проводять у вакуумі $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Па. В якості інертного газу найчастіше використовують аргон чи ксенон. Використання іонів з більш високими атомними номерами призводить до підвищення ефективності процесів перемішування .

9.6.4. Іонна імплантація

Метод заснований на впровадженні іонів високих енергій в поверхню матеріалу. Процес проводять у вакуумі порядку $10^{-4} \dots 10^{-3}$ Па за допомогою іонно-променевих прискорювачів (імплантерів). Ці установки включають один чи декілька іонних джерел, в яких відбувається перехід матеріалу в іонний стан плазми.

Імплантовані іони можуть утворюватись електродуговим методом, методами термічного випаровування, в тому числі лазерного випаровування. Утворені іони поступають в систему аналізу і сепарації, де від основного пучка відділяються іони домішок. Після сепарації пучок іонів за допомогою фокусу вальних лінз концентрується в промінь, який падає в прискорювач, де іони розганяються до високих енергій в електричному полі. Для стабілізації іонного променя і його сканування служить система електричних лінз і відклоняючі пластин. Попадаючи на модифікований матеріал іони впроваджуються в нього на глибину 5-500 нм в залежності від енергії.

Умовно виділяють низькоенергетичну іонну імплантацію з енергією іонів 2-10 кеВ і високоенергетичну іонну імплантацію з енергією іонів 10-400 кеВ. В залежності від конструкції імплантанта діаметр плями іонного променя на поверхні матеріалу може складати 200 мм, а значення середнього іонного струму - 1-20 мА . Величина дози іонного опромінення зазвичай складає 10^{14} - 10^{18} см⁻².

При взаємодії бомбардованих іонів з поверхневими шарами модифікованого матеріалу протікає цілий комплекс складних процесів. Крім імплантації також виникають такі процеси, як: розпилення поверхні, розвиток каскадів ударів частинок, каскадне перемішування атомів в поверхневому шарі, радіаційно-стимульована дифузія, утворення метастабільних фаз, нагрів, тощо.

Співвідношення між цими процесами залежить від типу імплантованих іонів, модифікованого матеріалу і технологічного режиму обробки.

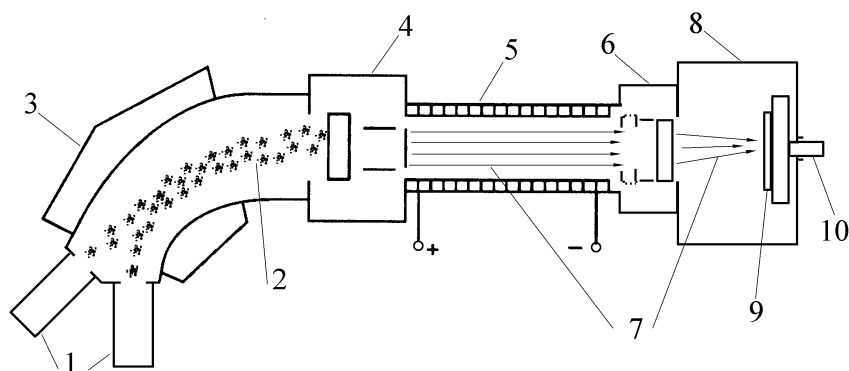


Рис.9.4.9. Схема методу іонної імплантації: 1- джерело іонів, 2- потік іонів, 3- система аналізу і сепарації іонів, 4- система фокусування, 5- прискорювач іонів, 6- система стабілізації і сканування іонного променя, 7- іонний промінь, 8- вакуумна камера, 9- модифікований матеріал, 10- тримач матеріалу

Основними перевагами іонної імплантації як методу створення модифікованих поверхонь наношарів являються: можливість зміни співвідношень матеріалів в поверхневому шарі, незалежність від границь розчинностей компонентів в твердій фазі, низькі температури модифікованого матеріалу, відсутність проблеми адгезії, контрольована глибина обробки, стабільність процесу та висока чистота у вакуумі, можливість одночасної чи послідовної імплантації іонів різних матеріалів.

До недоліків відноситься: можливість обробки матеріалів тільки в зоні прямої дії іонного променя, мала глибина проникнення іонів в матеріал (при низьких енергіях), протікання процесів розпилення поверхні, висока витратність та складність технології.

9.6.5. Іонне осадження

Цей метод являє собою удосконалений метод термічного напилення. Частина парової фази матеріалу, що утворюється за допомогою термічного випаровування, іонізується та переходить в стан плазми за рахунок збудження між випаровувачем та

підкладкою тліючого розряду. Заряджені частинки під дією електромагнітного поля прискорюються до високих енергій.

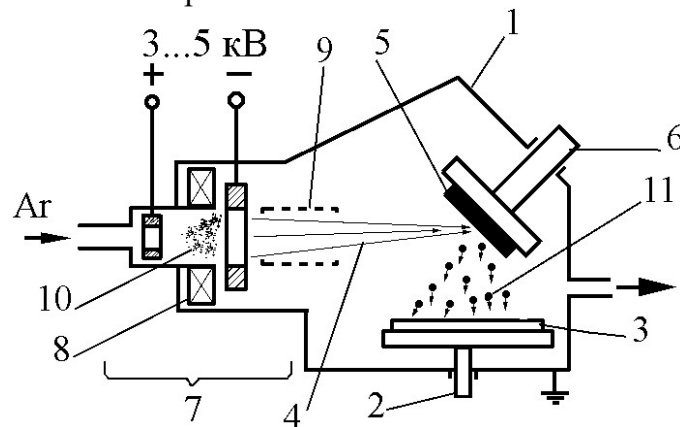


Рис.9.4.10. Схема іонно-променевого розпилення: 1- вакуумна камера, 2- тримач підкладки, 3- підкладка, 4- концентрований потік іонів, 5- розпилюючий матеріал, 6- тримач мішені, 7- іонно-променеве джерело, 8- магнітна система концентрації плазми тліючого розряду, 9-прилад фокусування іонного променя, 10- зона концентрації плазми тліючого розряду, 11- потік частинок матеріалу, який осаджується

Процес проводиться при тиску 0,1-1 Па, що забезпечує збереження значення швидкості при якій долітають до підкладки іони. До переваг методу відносять порівняно низьку температуру нагріву і простоту реалізації в технічному плані.

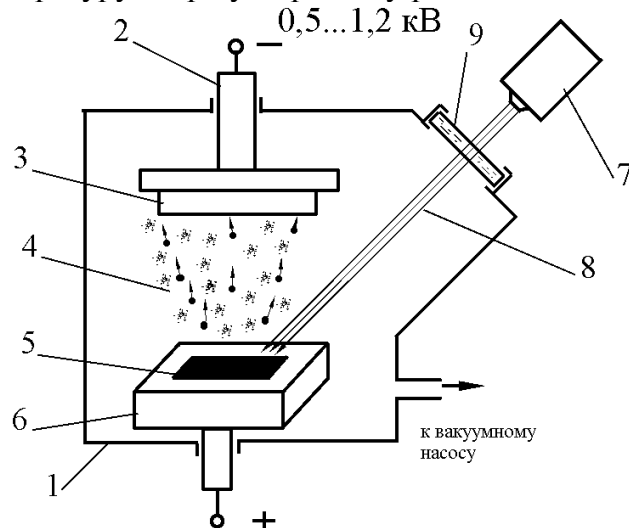


Рис.9.4.11. схема методу іонного плакування: 1- вакуумна камера, 2- тримач підкладки-катод, 3- підкладка, 4- зона плазми тліючого розряду, 5- матеріал, що випаровується, 6- випаровувач-анод, 7- лазер і прилад фокусування лазерним променем, 8-лазерне випромінювання, 9-прозоре для лазерного випромінювання вікно

Проте, ефект розсіювання і водночас осадження іонізованих та неіонізованих частинок не завжди забезпечує рівномірне покриття. Підкладка повинна бути електропровідною. Для випаровування можна використовувати будь-який вид

термічного випаровування, проте найкращим є лазерний метод, в якому достатньо легко можна отримати покриття до декількох наночарів.

9.6.6. Лазерна абляція

Абляція — багатозначний фізичний термін, що визначає перенос речовини з поверхні твердого тіла під дією випромінювання і обтікаючого потоку гарячого газу. Лазерна абляція — метод видалення речовини з поверхні лазерним імпульсом. При низькій потужності лазера низької потужності лазера речовина випаровується чи сублімується у вигляді вільних молекул, атомів і іонів, тобто над випромінюючою поверхнею утворюється слабка, зазвичай в даному випадку темна (цей режим часто називається лазерна десорбція). Якщо густина даного лазерного імпульсу перевищує певне значення, відбувається мікрровибух з утворенням кратеру на поверхні і утворюється плазма разом із твердими частинками. Даний режим абляції називається лазерною іскрою.

Лазерна абляція використовується для прямого локального і пошарового аналізу зразка. При лазерній абляції невелика частина поверхні зразка знаходиться в стані плазми і аналізується методами емісійної чи мас-спектрометрії.

Відповідним методами аналізу лазерно-іскрова емісійна спектрометрія і лазерно-іскрова мас-спектрометрія. Також, зараз, досить активно розвивається метод мас-спектрометрії з індуктивно-пов'язаною плазмою і лазерною абляцією, при якій аналіз відбувається шляхом переносу продуктів лазерної абляції (аерозолі) в індуктивно-пов'язану плазму з наступним детектуванням вільних іонів у мас-спектрометрі. Дані методи відносяться до групи аналітичної атомної спектрометрії з більш загальною сукупністю методів елементарного аналізу.

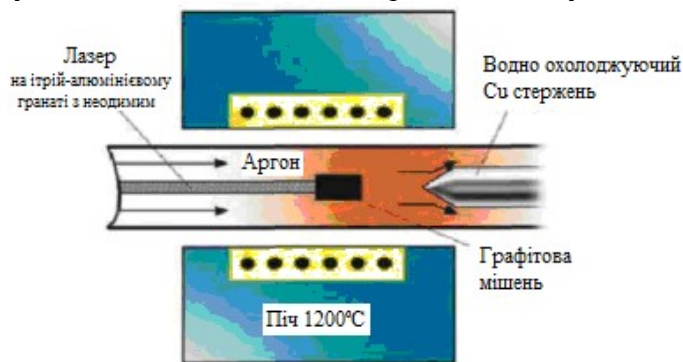


Рис.9.4.12 Схема установки лазерної абляції

Метод лазерної абляції застосовується для визначення концентрації як елементів, так і ізотопів. Він конкурує з іонним зондом. Останній потребує значно менший об'єм для аналізу, проте, чк правило, є суттєво дорожчим. Лазерна абляція також застосовується для тонкої технічної обробки поверхні та нанотехнології (наприклад, при синтезі одностінних вуглецевих нанотрубок).

9.6.7. Математичне моделювання процесів лазерної абляції

Механізм лазерної абляції металічних мішеней визначається, перш за все, потужністю лазерного імпульсу та включає нормальне випаровування та кипіння аж до вибухового випаровування. Кінетика теплового випаровування конденсованих тіл описується законом

$$v = v_0 e^{-\frac{T_a}{T}}, \text{ де } v_0 \text{ і } T_a \text{ константи.}$$

Під дією лазерного імпульсу температура (T) і швидкість лазерної абляції $v(t)$ змінюються з часом і визначають механізм лазерної абляції. При аналізі цих закономірностей в арреніусових координатах:

$$\ln v = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

тут тепловому процесу відповідає пряма лінія. Оскільки експериментально, для коротких лазерних імпульсів досить складно визначити $T(t)$ і $v(t)$, то часто аналізують величину маси матеріалу видаленого за імпульс, як функцію дози опромінення q :

$$q = \int_0^\infty I(t) dt,$$

де $I(t)$ інтенсивність падаючого лазерного випромінювання. Для інтенсивно поглинаючих металічних мішеней залежності: $m = m(q)$ містять три характерні ділянки, що відносяться до: допорогового процесу ($q < q_{\text{пор}}$), абляція в безпосередній близькості від порогу ($q \sim q_{\text{пор}}$) і режиму розвиненої абляції ($2,5q_{\text{пор}} < q < 5q_{\text{пор}}$). В останньому випадку, на процес абляції суттєво впливає екранування випаровуваної поверхні паро-плазмовим факелом.

Оскільки оптична товщина екранованого шару пропорційна масі випаровуваної речовини, то, із-за відповідного поглинання випромінювання в плазмі, доза опромінення на поверхні буде:

$$q = q_0 e^{-\alpha h},$$

де α – ефективний коефіцієнт поглинання випромінювання в плазмі, h – товщина шару видаленого за імпульс.

В режимі інтенсивно розвиненої лазерної абляції має місце формування нанокластерів, що яскраво спостерігається і в наших експериментальних роботах. Однак, багато явищ формування нанокластерів ще не вивчено, а ряд параметрів важливих для фізичного розуміння процесу важко експериментально виміряти. Для таких процесів характерні швидкості охолодження пари при її розльоті в продуктах лазерної абляції досягають 10^{10} - 10^{11} К·с⁻¹, що свідчить про сильно нерівноважні умови конденсації. А тому, теоретичне моделювання залишається одним з важливих джерел відомостей про ряд характеристик даного процесу. На даний час існує ряд моделей опису процесів лазерної абляції основні з яких наведені в монографії. Однак всі вони стосуються переважно моделювання процесів розвитку паро-плазмового факелу та формування кластерів із-за охолодження продуктів випаровування у вакуумі. Але, як

відомо, при високих густинах лазерних потоків має місце формування нанокрапель безпосередньо з кратера та його поверхні. А тому є особливо актуальним математичне моделювання саме таких нерівноважних лазерних процесів, до того ж, у газовому середовищі із врахуванням як руху розплаву по поверхні мішені, так і супроводжуючих процес тепловіділеннях.

Запропонована модель дає змогу визначити величину видаленого лазером матеріалу та характер його розподілу на поверхні цинкової мішені. Характер лазерної абляції з поверхні металічної мішені зображений на рисунку 9.4.13.

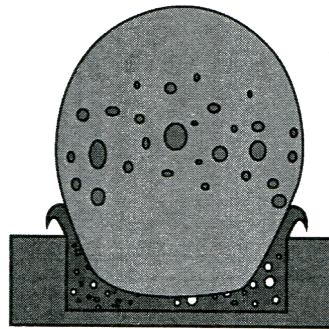


Рис.9.4.13. Схематичне зображення процесу імпульсної лазерної абляції

Для такого дослідження і аналізу використовують нестационарні рівняння теплообміну та механіки руху рідини.

Вважалося, що опромінення поверхні з заданою питомою потужністю мало

гаусів розподіл:

$$\varphi = \frac{2\varepsilon P_C}{\pi w^2} e^{(-\frac{2x^2}{w^2})},$$

де P_C – питома потужність, ε - коефіцієнт відбивання, w - радіус пучка.

Поверхневий шар розплавленого металу швидко досягає заданої температури аж до випаровування (T_B). При цьому:

- поверхня залишається з температурою випаровування T_B ;
- випаруваний матеріал створює тиск віддачі на шарі рідини.

Для моделювання даного ефекту, необхідно знати еволюцію тиску віддачі, що створюється при видаленні (абляції) матеріалу. Нами моделювався термічний цикл, що полягає в імпульсному нагріві на протязі 120 нс з наступним охолодженням в умовах кисневого середовища. Була розроблена двовимірна модель взаємозв'язку нестационарного теплообміну і руху рідини (розплаву), яка вважалася нестисливою. Для моделювання руху рідини під дією тиску віддачі використовувалося рівняння Нав'є-Стокса. Рівняння теплопровідності з врахуванням руху рідини через адвекцію:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot (-k \vec{\nabla} T) + \rho C_p \vec{u} \cdot \vec{\nabla} T + q_{\text{хім}} = \varphi$$

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \vec{\nabla} \cdot [\eta(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^t)] + \rho(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} + \vec{\nabla} p = \vec{f} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \\ q_{\text{хим}} = q \cdot K_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}} \end{cases}$$

де ρ – густина, k – коефіцієнт теплопровідності, C_p – теплоємність, $q_{\text{хим}}$ – теплота реакції, ϕ – густина потужності, η – в'язкість, q – тепловий ефект хімічної реакції, E_a – енергія активації.

Різниця між твердим і рідким станами проявляється в дуже великому значенні в'язкості, коли матеріал знаходиться ще в твердому стані (температура нижча ніж температура плавлення). Ефект тиску віддачі на вільній частинці шару рідини описується з допомогою рівняння Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \cdot C$$

де p – різниця тисків; σ – коефіцієнт поверхневого натягу; C – кривизна поверхні. Граничні умови зображені на рис. 9.4.14

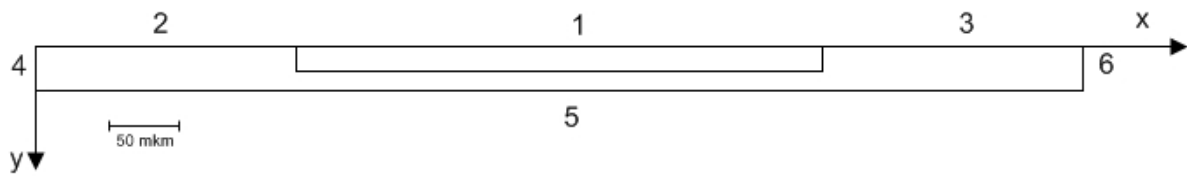


Рис.9.4.14. Геометрія опромінення і граничні умови

На межах 1-3 накладені наступні граничні умови:

- на поверхню діє постійний потік енергії, поки температура поверхні $T = T_{\text{в}}$;
- температура поверхні $T = T_{\text{в}}$ стабільна до кінця дії лазерного імпульсу;
- охолодження в середовищі відбувається стаціонарно.

Гідродинамічні умови: границя 1 піддається ефекту двох сил: із-за тиску віддачі, зумовленого імпульсною абляцією і силою поверхневого натягу:

$$\begin{aligned} [-pI + \eta(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^t)] \cdot \vec{n} &= -P_r \vec{n}, \\ P_r \vec{n} - \sigma \frac{\partial \vec{\epsilon}}{\partial s} &= 0, \end{aligned}$$

де \vec{n} – нормальний, $\vec{\epsilon}$ – тангенціальний вектор і P_r – тиск віддачі.

Межі 2 і 3 піддаються стаціонарним граничним умовам, а на границях 4, 5 і 6 накладається умова переміщення в результаті чого компонента нормальної швидкості дорівнює нулю. Межі 1, 2 і 3 відповідають вільній частині матеріалу та вільному переміщенню поверхні.

Приклад характеристик, необхідних для розрахунків, для речовини ZnO:

Величина	Позначення	Значення
Прихована теплота випаровування (кДж·кг ⁻¹)	L_v	25.499
Температура випаровування (К)	T_v	1179
Коефіцієнт відбивання	ε	0.6
Прихована теплота плавлення (кДж·кг ⁻¹)	L_m	111
Температура плавлення (К)	T_m	692.5
Поверхневий натяг (Н·м ⁻¹)	σ	0.8
Густина (Кг·м ⁻³)	ρ	7133
Провідність (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	k	110.95
Теплоємність (Дж·Кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	C_p	0.383
Теплове розширення (К ⁻¹)	α	$64 \cdot 10^{-6}$
Тепловий ефект хімічної реакції (кДж·моль ⁻¹)	q	350
Енергія активації (кДж·моль ⁻¹)	E_a	361

На рисунку 9.4.15. зображено розрахований профіль деформованої поверхні цинкової мішені в зоні кратеру лазерної дії.

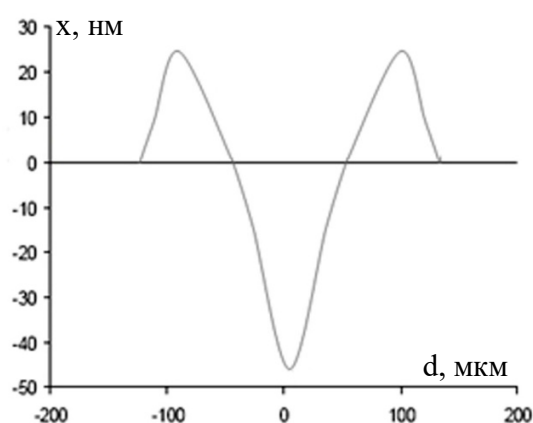


Рис.9.4.15. Розрахований профіль деформованої поверхні цинкової мішені

Одержані результати добре узгоджуються з експериментальними даними формування кратеру. Утворення кратеру супроводжується крапельною абляцією з його

країв, а ефект тиску віддачі є суттєвішим, ніж ефект поверхневого натягу. Запропонована математична модель описує частковий характер формування нанокрапель безпосередньо з кратеру, що має місце при лазерному синтезі нанопорошків.

9.7. Механічне подрібнення

9.7.1. Особливості механосинтезу

Механічне подрібнення частинок матеріалу належить до найбільш поширених методів виготовлення порошків. Особливо легко отримувати НМ на основі крихких матеріалів. Наноматеріали пластичних, високоміцних і аморфних матеріалів отримати важче, оскільки у цьому випадку зростає ймовірність нагріву матеріалу і забруднення його продуктами зносу робочих частин технологічного устаткування.

Основою механосинтезу є механічна обробка твердих сумішей, при якій відбуваються подрібнення і пластична деформація речовин, прискорюється масоперенос, а також здійснюється перемішування компонентів суміші на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів. В результаті механічної дії в приконттактних областях твердої речовини створюється поле напруг. Релаксація його може відбуватися шляхом виділення тепла, утворення нової поверхні, виникнення різних дефектів в кристалах, збудження хімічних реакцій в твердій фазі. Переважний напрям релаксації залежить від властивостей речовини, умов навантаження (потужності підведеної енергії, співвідношення між тиском і зсувом), розмірів і форми частинок. У міру збільшення потужності механічного імпульсу і часу дії відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до релаксації, пов'язаної з руйнуванням, диспергуванням і пластичною деформацією матеріалу та появою аморфних структур різної природи. Нарешті, каналом релаксації поля напруг може бути хімічна реакція, що ініціюється різними механізмами, такими як пряме збудження і розрив зв'язку, які можуть реалізуватися у вершині тріщини, локальне теплове розігрівання, безвипромінювальний розпад екситонів, тощо.

Механічна дія при подрібненні матеріалів є імпульсною, тому виникнення поля напруг і його подальша релаксація відбуваються не протягом всього часу перебування частинок в реакторі, а тільки у момент зіткнення частинок і в короткий час після нього. З цієї причини при механохімічному синтезі потрібно враховувати характер формування поля напруг в часі і кінетику подальших процесів релаксацій. Механічна дія не тільки імпульсна, але і локальна, оскільки відбувається не у всій масі твердої речовини, а лише там, де виникає і потім релаксує поле напруг.

Механічне стирання є найпродуктивнішим способом отримання великих кількостей нанокристалічних порошків різних матеріалів: металів, сплавів, інтерметалідів, кераміки, композитів. В результаті механічного стирання і механічного сплавлення може бути досягнута повна розчинність в твердому стані таких елементів, взаємна розчинність яких в рівноважних умовах є дуже малою.

При механічному стиранні порошоків деформація спочатку локалізується в смугах зсуву, що містять велике число дислокацій з високою густиною. Досягши певного рівня напруг ці дислокації анігілюють і рекомбінують з малокутовими границями, що розділяють окремі зерна; на цьому етапі стирання вже утворюються зерна діаметром 20—30 нм, і їх кількість росте у міру стирання. На наступному етапі стирання орієнтація окремих кристалітов один щодо одного стає випадковою унаслідок ковзання границь зерен. Така поведінка при стиранні є типовою для ОЦК-металів та інтерметалідів.

Механічний вплив призводить до появи напруг в кристалі. Внаслідок анізотропії кристалічної решітки, особливості електронних та іонних властивостей, різниця в природі та енергії хімічних зв'язків у структурі, релаксація напруг може відбуватись за допомогою різних механізмів. Такими механізмами можуть бути коливання, зміна степеня іонності хімічних зв'язків, розрив зв'язків, перегрупування атомів, міграція атомів та іонів, тощо. Варіюючи інтенсивність їх характер механічного впливу можна контролювати властивості матеріалів, отриманих за допомогою механічної активації. Одним із найпоширеніших ефектів є руйнування мікрокристалів, що призводить до зменшення розмірів часток речовини. Руйнуванню передують процеси накопичення, взаємодії і концентрування дефектів, утворення тріщин і їх поширення по кристалі. Проте пряме механічне подрібнення не завжди дозволяє отримати наночастинки, так як механічна активація призводить до прискорення процесів масо переносу за рахунок утворення метастабільних дефектів, що є наслідком зменшення надлишкової енергії. Крім того, частина пружної енергії переходить в тепло і температура в зоні удару може суттєво збільшуватись. Це сприяє протіканню процесів рекристалізації речовини. Метод механічного подрібнення застосовується для отримання НМ порошоків і сплавів. Поміл оксидних матеріалів дозволяє отримати порошки з розмірами часток близько сотні нанометрів. Для отримання більш дрібних часток використовують інші методи.

Для помолу використовують кульові, вібраційні, планетарні та інші млини. При одночасному помолі порошоків можливе утворення механічних сплавів (ефект механохімічної сплавки компонент, що не змішуються при рівноважних умовах). Розмір часток залежить від температури плавлення металу і часу помолу (від декількох годин до кількох днів). Чим більша температура плавлення металу і білий час помолу, тим більший розмір частинок. Суттєвим недоліком даного методу є забруднення порошку унаслідок зносу робочих частин устаткування, велика енергоємність і тривалість процесу. Крім того в ході подрібнення можливе утворення нерівноважних (γ , δ) а також аморфних фаз.

9.7.2. Ультразвукове диспергування макроскопічних частинок в розчинах

Наночастинки можна отримати шляхом ультразвукового подрібнення речовин, які знаходяться в стані колоїдних розчинів. Даний метод є досить ефективний для речовин шаруватої будови. Для таких речовин є можливим

самовільне диспергування твердих тіл в рідкій фазі. Шаруваті речовини (напр. MoS_2) характеризуються слабкою ван-дер-вальсовою взаємодією між окремими шарами Mo-S-Mo . Тому молекули розчинника, що проникають поміж шарами речовини, збільшують міжшарову відстань, взаємодія між шарами стає слабшою і під дією теплових коливань стає можливим відділення наночастинок від поверхні макрофази.

Ультразвукова обробка дисперсної системи з великими частками твердої речовини може призводити до утворення наночастинок. На даний час механічне диспергування, для отримання наночастинок, не є широко поширеним, оскільки в даному методі надзвичайно високі витрати енергії.

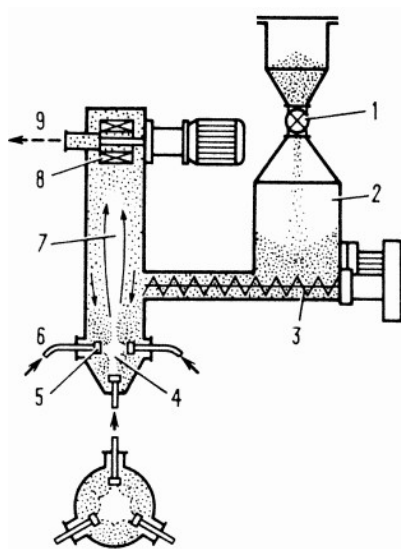
9.7.3. Подрібнення з застосуванням млинів

При механічному роздрібненні з використанням млинів зменшення розмірів частинок матеріалу відбувається в результаті інтенсивного роздавлювання між робочими частинами млина. Залежно від виду матеріалу і необхідних властивостей нанопорошку використовуються в основному планетарні, кульові і вібраційні млини. Іншим варіантом методу може бути використання апаратів з нерухомим корпусом-барабаном і мішалками, що передають рух кулям в барабані. В цьому випадку подрібнення матеріалу, що розмелюється, йде головним чином за рахунок стирання, а не удару. Головний недолік методу - забруднення порошку унаслідок зносу робочих частин устаткування.

Середній розмір одержуваних порошоків може складати від 200 до 5—10 нм. Так, при помолі в кульовому млині бориду $\beta\text{-FeV}$ вдається отримати порошок $\alpha\text{-FeV}$ з середнім розміром кристалітів близько 8 нм. Механічна обробка титанату барія BaTiO_3 в планетарному млині дозволила отримати нанокристалічний порошок з середнім розміром частинок 5—25 нм.

9.7.4. Метод протиточного помелу

При методі протиточного помелу в псевдозрідженому шарі подрібнення частинок порошку відбувається за рахунок зіткнення один з одним. При цьому процеси взаємного зіткнення частинок, розігнаних до високих швидкостей в струмені газу, відбуваються в середині псевдозрідженого шару, утвореного цими частинками. Тільки дуже незначна частка частинок стикається із стінками камери, в якій здійснюється процес помелу.



*Рис.9.5.4. Схема установки для протиточного помолу у псевдорозрідженому шарі:
1-механізм подачі часток, 2- бункер з вихідними частинками речовини, 3- система подачі частинок в камеру помолу, 4- псевдорозріджений шар, 5- сопло подачі газу, 6- трубопрові подачі газу високого тиску, 7- камера для помолу, 8- сепаратор, 9- вихідний колектор газу з мілкими частинками*

У нижній частині робочої камери є система сопел, з яких під високим тиском виходить газ. Газові струмені, що утворюються, зустрічаються один з одним в центрі нижньої частини камери, розпушують речовину, що розмелюється, і утворюють псевдорозріджений шар. У цьому шарі частинки, що розмелюються, з великими швидкостями переміщуються від країв до центру камери. Із зони помолу потік частинок потрапляє із струменями газу у верхню частину установки в якій є сепаратор для розділення частинок за розмірами. Частинки менші певного розміру потрапляють із потоком газу в систему фільтрів, де відділяються від газового потоку і потрапляють в накопичувальний бункер. Великі за розміром частинки сепаратор направляє назад в зону помолу.

НМ отримувані цим методом відповідають високим вимогам по чистоті, володіють високою однорідністю і містять частинки приблизно однакового розміру. Інтенсивний потік газу істотно зменшує нагрів частинок при помолі.

9.7.5. Механохімічний синтез нанокompозитів і наночасток

Механохімічні процеси базуються на механічній активації твердофазних реакцій, що відбуваються в ході помолу в кульових чи планетарних млинах. Механічна енергія, яка підводиться, часто ініціює хімічну взаємодію. Для оптимізації умов механічної активації необхідно врахувати ряд факторів, так як механізм механохімічної реакції включає кілька стадій (початкова деформація кристалічних структур реагентів, утворення, накопичення та взаємодія точкових і лінійних дефектів, диспергування речовини на блоки, утворення проміжкових метастабільних станів на

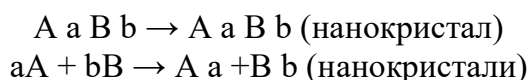
контакті фаз, хімічна гомогенізація продукту та релаксація до термодинамічно вигідного стану).

Механохімічні процеси відбуваються при відносно низьких температурах, коли формування ідеальної кристалічної структури є ускладнене, тому використання механохімії для синтезу метастабільних станів, являє собою великий інтерес. Прямий механічний помол, як правило не дозволяє отримати НМ, так як механічна активація призводить до прискорення процесів масопереносу за рахунок утворення метастабільних дефектів. Варто зазначити, що частина енергії переходить в тепло і температура в зоні удару може підвищуватись, що сприяє протіканню процесів рекристалізації речовини і зникненню дефектів, що заважають подальшому подрібненню. В цьому аспекті, більш перспективними для отримання НЧ являються процеси механічної активації гетерогенної суміші. На першій стадії активації речовина володіє високою твердістю (і поверхневою енергією), діє в якості подрібнювача, що збільшує інтенсивність процесі помолу більш м'якої компоненти.

На подальших стадіях, відбувається більш сильне диспергування, причиною якого може бути міжфазна поверхнева взаємодія між компонентами: м'яка компонента буде відігравати роль ПАР і сприяти подрібненню більш твердої компоненти та сприяти подрібненню більш твердої компоненти за рахунок ефекту Ребіндера. Тому найефективнішим методом отримання нанокompозитів є механохімічні реакції в гетерогенних сумішах. В такому випадку НЧ нової фази утворюються, або на контакті фаз, що реагують, або в результаті розпаду метастабільних станів, отриманих при механічній активації суміші. Унікальною властивістю механохімічних процесів є можливість процесу деформаційного перемішування (механічної сплавки) компонентів суміші, тобто перемішування компонент на атомному рівні. Деформаційне перемішування відбувається при низьких температурах, коли дифузійні та релаксаційні процеси є сповільнені, що дозволяє стабілізувати різні метастабільні проміжкові продукти, в тому числі нанорозмірні частинки. Механохімічний синтез нанокompозитів в металічних системах є відомий та достатньо вивчений.

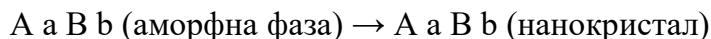
Основні типи механохімічних реакцій, за допомогою яких можна отримати нанокompозити (найчастіше в металічних системах) зводяться до наступних:

1. Звичайна механічна обробка композиту, що призводить до переходу одної компоненти в нанокристалічний стан:



Це один з найпростіших і найпоширеніших способів отримання нанокompозитів при взаємодії суміші твердих речовин з механічними імпульсами. Якщо одна компонента тверда, а інша м'яка, то будуть відбуватись два процеси – подрібнення одного і деформація іншого. В результаті можливе утворення композиту, який-би складався із пластинок м'якої компоненти, товщина якої може бути меншою за кілька нанометрів, що буде розділена НЧ більш твердої компоненти.

2. Перехід аморфної фази в нанокристал за рахунок релаксації частини накопиченої енергії:

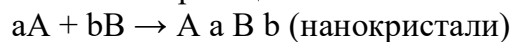


Даний процес може бути прискорений чи сповільнений відповідними домішками. Якщо обробка проводиться на повітрі, то утворенню нанокompозиту сприяє утворення на поверхні металу оксидної плівки.

3. Розпад сполук, як правило інтерметаліди із виділенням одного елемента у вигляді наночастинок:



4. Більш складні механохімічні реакції:



Механохімічні процеси володіють високою і екологічною чистотою, за це і отримали назву - "сухі" технології, тобто такі, що не потребують розчинників для хімічної реакції.

9.8. Хімічне осадження з газової фази

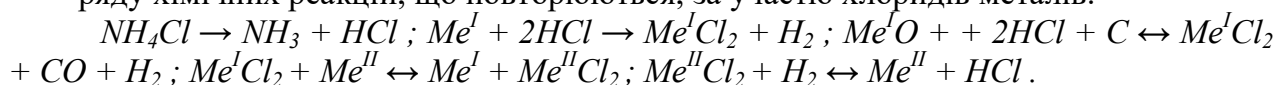
Дані методи отримання нанопорошків в даний час є доволі перспективними. Це пов'язано з тим, що технології випаровування речовини за допомогою різних високоінтенсивних джерел енергії і подальшого осадження з парової фази є достатньо відпрацьованими, легко контролюються і забезпечують високі вимоги по чистоті отриманого нанопорошку, особливо при використанні камер з контрольованою атмосферою. У останньому випадку найчастіше використовуються вакуумні камери або камери заповнені інертними газами - гелієм або аргоном, ксеноном.

При випаровуванні металів (найчастіше при температурах 500-1500°C) у вакуумі або інертному газі атоми металу що перейшов в газову фазу (пара) прагнуть до об'єднання в частинки близьких до декількох нанометрів, які потім осідають на охолоджуючу підкладку. Дана група методів дозволяє отримувати леговані НМ, сплави заданого складу можна отримувати як випаровуванням заздалегідь легованого матеріалу, так і одночасним випаровуванням окремих компонентів.

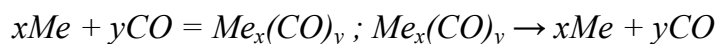
Розмір частинок отримуваних порошків залежно від різновиду методу і технологічних параметрів може складати від 5 до 100 нм. Дана група технологій базується на використанні хімічних реакцій сполук металів, що знаходяться в газовій фазі. При цьому ці сполуки в певній зоні реакційної камери термічно розкладаються з утворенням твердого осаду у вигляді нанопорошку і газоподібних речовин або вступають в хімічні реакції також з утворенням порошку і газоподібних речовин. Як початкова сировина можуть використовуватися галогеніди (головним чином хлориди) металів, алкільні сполуки, карбоніли, оксихлориди. Розмір отримуваних частинок може регулюватися температурою і швидкістю осадження. За такою технологією отримана нанопорошок кремнію, бору, оксидів титану, цирконію, алюмінію, нітриди, карбіди і карбонітриди кремнію і діборід титану з розміром частинок від 20 до 600 нм.

У даній групі технологій можна виділити два основні методи: перенесення через газову фазу і відновлення з подальшим розкладанням.

- Прикладом першого методу може служити процес, що базується на послідовності ряду хімічних реакцій, що повторюються, за участю хлоридів металів:



- Прикладом другого методу може бути процес, що базується на реакціях синтезу і подальшого розкладання карбонілів:



Основни недоліком методу є необхідність досягнення високих температур, що з однієї сторони негативно впливає на механічні властивості підкладки, а з іншої – створює перешкоди у випадку необхідності отримання НМ самого покриття. Основною перевагою методу є рівномірне по товщині нанесення, практично бездефектних плівок на складну поверхню.

Недавно розроблено ще один метод - високотемпературного гідролізу. Він базується на взаємодії сполук, переважно хлоридів, у воднево-кисневому полум'ї. Їм можна отримувати багатокомпонентні сполуки. Зокрема, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 .

9.9. Технології високоенергетичного синтезу

Дана група технологій заснована на використанні реакцій, що протікають з високою швидкістю в умовах далеких від рівноваги при високоенергетичній дії. Для отримання нанопорошків знайшли застосування два методи - детонаційний і плазмохімічний.

9.9.1. Детонаційний синтез

Детонаційний синтез базується на дії ударної хвилі з тиском до декілька десятків ГПа на суміш початкових реагентів. За допомогою ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами при тиску в ударній хвилі до декількох гігапаскалів одержують різні морфологічні форми оксидів Al, Mg, Zr, Zn. Більш перспективним є технологічне отримання алмазних порошків шляхом вибуху органічних речовин з високим вмістом вуглецю і відносно низьким вмістом кисню. Таким способом отримують алмазний нанопорошок з середнім розміром частинок 4 нм.

Детонація вибухових речовин, тобто енергія вибуху, достатньо широко використовується для здійснення в речовинах фазових переходів і детонаційного синтезу. Детонаційний синтез, як швидкопротікаючий процес, дозволяє одержувати тонкодисперсні порошки в динамічних умовах, коли важливу роль відіграють кінетичні процеси.

Вперше детонаційний синтез алмазу був здійснений шляхом ударно-хвильового навантаження 30 ГПа ромбоєдричного графіту до. Пізніше показано, що отриманий ударно-хвильовою обробкою сумішей графіту з металами, алмазний порошок (тривалість ударної хвилі 10—20 мкс, тиск – 20-40 ГПа) містить одиночні кристали розміром не більше 50 нм, а також скупчення і щільні агломерати розміром до 5 мкм, що складаються з окремих кристалів з розмірами 1-4 і 10-160 нм. Є можливим процес утворення дрібних дисперсних алмазних частинок при детонації конденсуючих вибухових речовин з негативним кисневим балансом.

Такий процес утворення алмазних частинок з їх подальшим охолодженням в газовій фазі ("сухий синтез") в даний час застосовується для промислового отримання ультрадисперсних алмазних порошків різного технічного призначення. В іншому варіанті детонаційного синтезу алмазних порошків з конденсуючих вибухових речовин з негативним кисневим балансом ("водний синтез"), використовується водяний охолоджувач алмазних частинок.

Тиск в сотні тисяч атмосфер і температура декілька тисяч градусів, що характеризують детонаційний процес, відповідають області термодинамічної стійкості алмазної фази, тому використання детонаційного методу для синтезу алмазу в динамічних умовах є цілком природно. Варто зазначити, що при малому часі

існування високого тиску і температур, необхідних для утворення алмазу, важливе значення належить кінетиці утворення і росту зародків алмазної фази.

В промислових умовах існує конверсійний спосіб отримання алмазного нанопорошку шляхом вибуху боєприпасів в спеціальних камерах. В результаті створення при вибуху високого тиску і температур відбувається синтез алмазу з вуглецевмісних вибухових речовин. Каталізатором в даному випадку є частинки і пари металу з оболонок боєприпасів.

Характерною особливістю алмазних нанопорошків, що одержуються детонаційним синтезом, є надзвичайно мала дисперсія розмірів наночастинок: основна частка частинок має розмір 4—5 нм. Визначення розміру наночастинок методом комбінаційного розсіяння світла і по розширенню рентгенівських дифракційних відбивань показує, що частинки алмазу, незалежно від методу і кінетики охолодження, є нанокристалами з характерним розміром 3-4 нм. Вузький діапазон розмірів, що спостерігається в нанокристалах алмазу - наслідок того, що при малих розмірах наночастинок саме алмаз, а не графіт є термодинамічно стабільною формою вуглецю.

9.9.2. Плазмохімічний синтез

Плазмохімічний синтез здійснюється з використанням низькотемпературної плазми дугового або тліючого розрядів (звичайного, височастотного чи надвисочастотного розрядів). Як початкова сировина використовуються метали, галогеніди чи інші сполуки. За рахунок високої температури плазми (до 10000 К) і високих швидкостей взаємодії забезпечується перехід практично всіх початкових речовин в газоподібний стан і їх подальша взаємодія і конденсацією продуктів у вигляді нанопорошку з частинками правильної форми, що мають розміри 10-200 нм. Найбільш високі температури і потужність забезпечується при використанні установок з дуговими плазмотронами, а найбільш чисті та однорідні НМ отримуються при використанні СВЧ-плазмотронів. При використанні активних середовищ, що містять вуглець, азот, бор чи кисень плазмохімічним синтезом отримують нанопорошки карбідів, нітрідів, боридів і оксидів різних елементів, а також багатокомпонентні сполуки. При використанні відновних середовищ є можливим отримання порошоків тугоплавких металів з оксидів. Як джерело створення і підтримки плазми нагрівом може використовуватися і лазерний нагрів.

При нагріванні плазми до 10000 К, в ній відбувається поява іонів, електронів, радикалів і нейтральних частинок, що знаходяться у збудженому стані. Наявність таких частинок призводить до високих швидкостей взаємодії і швидкого (10^{-3} – 10^{-6} с) протікання реакцій. Висока температура забезпечує перехід практично всіх початкових речовин в газоподібний стан з їх подальшою взаємодією і конденсацією продуктів.

Плазмохімічний синтез включає декілька етапів. На першому відбувається утворення активних частинок в дугових, високочастотних і надвисокочастотних плазмотронах. Найвищою потужністю і коефіцієнтом корисної дії володіють дугові плазмотрони, проте отримані в них матеріали є забруднені продуктами ерозії електродів, а безелектродні високочастотні і НВЧ плазмотрони не мають цього недоліку. На наступному етапі в результаті гартування відбувається виділення продуктів взаємодії. Вибір місця і швидкості гартування дозволяє отримати порошки із заданими складом, формою і розміром частинок.

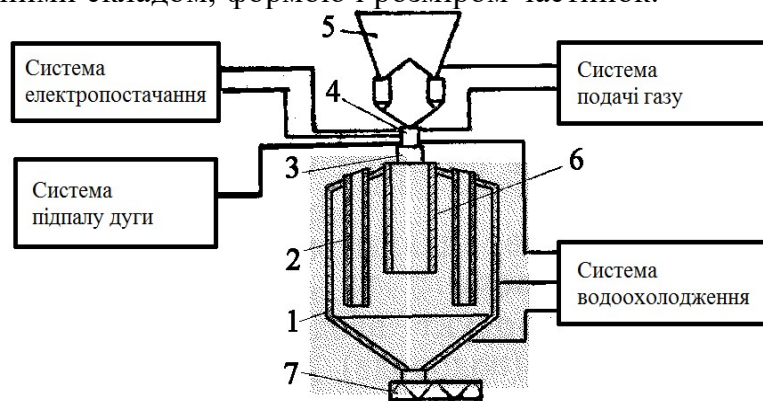


Рис.9.9.2. Схема установки для отримання порошків туго-плавких металів методом плаз-мохімічного синтезу (віднов-лення оксидів): 1- корпус уста-новки, 2- рукавні фільтри, 3- реакційна камера, 4- плазмо-трон, 5- пристрій введення від-новлюваного продукту в плаз-мовий струмінь, 6- труби відпалу порошку, 7- розвантажувальний пристрій

Плазмохімічні порошки карбідів металів, бору і кремнію переважно отримують взаємодією хлоридів відповідних елементів з воднем і метаном чи іншими вуглеводнями в аргонівій високочастотній або дуговій плазмі; а нітриди – взаємодією хлоридів з аміаком або сумішшю азоту й водню в низькотемпературній НВЧ-плазмі. За допомогою плазмохімічного синтезу можна також одержати багатокомпонентні ультрадисперсні порошки, які представляють собою суміші карбідів та нітридів, нітридів та боридів, нітридів різних елементів, тощо.

Синтез оксидів в плазмі розряду електродуги проводиться шляхом випаровування металу з подальшим окисленням пари або частинок металу в кисневмісній плазмі. Інтенсивне охолодження в плазмохімічному синтезі не тільки гальмує зростання частинок, але й збільшує швидкість утворення зародків конденсуючої фази. Плазмохімічний синтез з окисленням частинок алюмінію в потоці кисневмісної плазми призводить до утворення більших частинок оксиду порівняно з окисленням заздалегідь отриманої пари металу.

Основними перевагами плазмохімічного синтезу є високі швидкості утворення і конденсації сполук та достатньо висока продуктивність. Головні недоліки - широкий розподіл частинок за розмірами і, внаслідок цього, наявність досить великих (до 1-5 мкм) частинок, тобто низька селективність процесу, а також високий вміст домішок в порошок. На даний час плазмохімічним методом отримані високодисперсні порошки нітридів титану, цирконію, гафнію, ванадію, ніобію,

танталу, бору, алюмінію і кремнію, карбідів титану, ніобію, танталу, вольфраму, бору і кремнію, оксидів магнію, ітрію та алюмінію. Найбільш широко плазмохімічний метод застосовується для синтезу нітридів перехідних металів IV і V груп.

9.10. Технології осадження з розчинів

Дана група технологій є одним з найбільш вивчених способів отримання нанопорошків. Загальною межею цієї групи є проведення хімічних реакцій у водних розчинах солей. Використовуються декілька різних методів.

У методі хімічного осадження після приготування розчинів солей металів створюють відповідні умови для осадження, додають речовину-осаджувач і проводять осадження порошку оксиду металу при відділенні осаду гідрооксиду. Умови осадження регулюють шляхом зміни рН, температури, додавання буферних розчинів. Як осаджувач найчастіше використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, щавлеву кислоту, оксалат амонію, а як прекурсори - розчинні азотнокислі солі. В результаті отримують нанопорошки оксидів. При необхідності шляхом їх термообробки у відновному середовищі можна отримати металеві нанопорошки. Метод знайшов достатньо широке застосування для отримання багатокомпонентних порошків, коли з багатокомпонентних розчинів отримують відразу декілька сполук. Основним недоліком методу є використання великих об'ємів, значний вміст домішок в порошках і великий розкид частинок за розмірами.

Золь-гель процес був розроблений спеціально для отримання оксидної кераміки. Процес включає наступні стадії: приготування розчинів алкоксидів, їх каталітична взаємодія з подальшим гідролізом, конденсаційна полімеризація, подальший гідроліз. Як продукт процесу отримують оксидний полімер (гель). Його піддають старінню, промивці, сушці і термообробці. Недоліком методу є складність апаратурного оформлення, а перевагами - висока чистота і однорідність синтезованих з'єднань, а також можливість отримання різноманітних нанопорошків.

Метод рідкофазного відновлення з розчинів використовується тільки для отримання нанопорошків металів з невисокими значеннями відновного потенціалу (мідь, срібло, нікель). Він полягає в приготуванні розчину органічної солі металу з подальшим додаванням сильного відновника і випаданням в осад металевого нанопорошку. Розмір частинок порошку складає 20-40 нм, при цьому розкид частинок за розміром дуже низький. Прикладом використання цього методу може бути отримання нанопорошку міді, при використанні водного розчину гідразингідрату з сульфатом літію та розчину нітрату міді в 4-метилпентанолі. Ці розчини змішують і

отримують емульсію, після розшарування якої нанопорошок міді знаходиться в органічній фазі. Для отримання власне порошку його відокремлюють, фільтрують і сушать.

Метод гідротермічного синтезу базується на хімічній реакції гідротермального розкладу і окислення, які протікають у водних середовищах при підвищених температурах (100-370 °C) і тиску (до 100 МПа). Метод дозволяє отримувати нанопорошки оксидів з вузьким розкидом частинок за розмірами. Недоліком методу є висока вартість і складність устаткування.

Мікроемульсивний метод включає наступні етапи: приготування емульсії з двох рідин, що не змішуються - водного розчину і масла, осадження гідрооксиду металу в межах крапель водної фази шляхом додавання органічного осаджувача, розділення компонентів, сушка продукту осадження.

Кріохімічний метод отримання нанопорошків оксидів металів полягає в розчиненні солей, швидкому заморожуванню отриманих розчинів, сублімації розчинника і термічному розкладі залишку.

9.10.1. Осадження з колоїдних розчинів

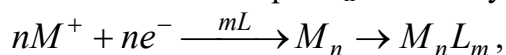
Звичайний спосіб отримання наночастинок за допомогою колоїдних розчинів полягає в їх синтезі з початкових реагентів розчину і припиненні реакції в певний момент часу, після чого дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий.

Так, наприклад, нанокристалічні порошки сульфідів одержують за допомогою реакції сірководневої кислоти H_2S або сульфиду Na_2S з водорозчинною сіллю металу. Нанокристалічний сульфід кадмію CdS одержують при осадженні з розчину перхлорату кадмію і сульфиду натрію; зростання розмірів наночастинок переривають стрибкоподібним збільшенням рН розчину. Утворення металевих або напівпровідникових кластерів можливе всередині пор молекулярного сита (цеоліту). Ізоляція кластерів всередині пор зберігається при нагріві до досить високих температур. Наприклад, напівпровідникові кластери $(CdS)_4$ були синтезовані усередині порожнин цеолітів.

Серед всіх методів отримання ізольованих наночастинок і нанопорошків, метод осадження з колоїдних розчинів володіє найвищою селективністю і дозволяє одержувати стабілізовані нанокластери з дуже вузьким розподілом за розмірами, що є досить важливим при використанні наночастинок в якості каталізаторів або в пристроях мікроелектроніки. Основна проблема методу осадження з колоїдних розчинів була пов'язана з тим, як уникнути коалесценції наночастинок.

Існують різні хімічні прийоми отримання наночастинок в колоїдних розчинах, проте у будь-якому випадку необхідно запобігти коалесценції частинок. Стабілізація колоїдних частинок і кластерів досягається за допомогою молекул ліганда. В якості

лігандів використовують різні полімери. Схематична реакція отримання стабілізованого лігандом металевго кластера M_n має наступний вигляд:



де L – молекула ліганда.

Отримані у такий спосіб металеві кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів. Металеві кластери мають кубічну або гексагональну щільноупаковану структуру. В них центральний атом є оточений декількома оболонками, число атомів в яких рівне $10k^2 + 2$ (де k – номер оболонки), тобто перша оболонка містить 12, друга — 42, третя — 92 атоми і т.д. В кластерах, стабілізованих лігандами, можна виділити металеве ядро, в якому найближчими сусідами атома металу є тільки металічні атоми, і зовнішню оболонку з металевих атомів, частково пов'язаних з молекулами ліганда. Металеві кластери, що складаються з 55 атомів, розміщених в двох оболонках, є, мабуть, найменшими за розміром частинками, які ще зберігають частину властивостей металу; проте скануюча тунельна спектроскопія свідчить про розщеплювання електронних рівнів в таких частинках при кімнатній температурі.

Гідроліз солей металів використовують для отримання колоїдних частинок оксидів. Наприклад, нанокристалічні оксиди титану, цирконію, алюмінію, ітрію можна отримати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоридів. Тонкодисперсний оксид титану одержують також гідролізом титаніл-сульфату з подальшим прожаренням аморфного осаду при 1000—1300 К. Для стабілізації колоїдних розчинів щоб уникнути коагуляції наночастинок використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні іони.

Колоїдні розчини напівпровідникових оксидних і сульфідних наночастинок безпосередньо (без осадження) застосовуються у фвідокаталітичних процесах синтезу, розкладання води, тощо. Для отримання високодисперсних порошків осад колоїдних розчинів, який складається з агрегованих наночастинок, прожарюють при 1200—1500 К. Наприклад, високодисперсний порошок карбіду кремнію ($d \sim 40$ нм) одержують гідролізом органічних солей кремнію з подальшим прожаренням в аргоні при 1800 К. Для отримання високодисперсних порошків оксидів титану і цирконію досить часто використовується осадження за допомогою оксалатів.

Для створення високодисперсних порошків з колоїдних розчинів застосовується також кріогенна сушка. Розчин розпилюється в камеру з кріогенним середовищем і внаслідок цього замерзає у вигляді дрібних частинок. Потім тиск газового середовища знижують так, щоб він був меншим ніж рівноважний тиск над замороженим розчинником, і нагрівають матеріал при безперервному відкачуванні для сублімації розчинника. В результаті утворюються надтонкі пористі гранули, а внаслідок їх прожарювання одержують порошки.

До методів осадження можна віднести і спосіб отримання нанокристалічних композицій з карбіду вольфраму та кобальту, які призначені для виготовлення твердих сплавів. Колоїдні розчини солей вольфраму і кобальту висушують розпиленням, потім отриманий порошок піддають низькотемпературному карботермічному відновленню в зваженому шарі, завдяки чому зберігається висока

дисперсність. Для гальмування зростання зерен і зменшення розчинності карбїду вольфраму в кобальті в суміш додають нестехіометричний карбїд ванадію в кількості до 1 мас. %. Отриманий з цієї нанокристалічної композиції твердий сплав відрізняється оптимальною комбінацією високої твердості і великої міцності.

9.10.2. Методи отримання ліофобних колоїдних розчинів

- диспергування (подрібнення твердого тіла до колоїдного стану); здійснюється різними методами: механічним розмелюванням речовини в млинах, розпилюванням металів в електричній дузі, дробленням речовини за допомогою ультразвуку.
- способи конденсації полягають в укрупненні часток, атомів, молекул до часток колоїдних розмірів (хімічна реакція з утворенням осаду);
 - метод заміни розчинника – речовину, що знаходиться в молекулярно-дисперсному стані, можна перевести в колоїдний стан при заміні одного розчинника іншим (приклад – отримання золя каніфолі, що не розчиняється у воді, але розчиняється в етанолі; при поступовому додаванні спиртного розчину каніфолі до води відбувається різке пониження розчинності каніфолі, внаслідок чого утворюється колоїдний розчин каніфолі у воді).
 - метод хімічної конденсації – базується на проведенні рідкофазних хімічних реакцій, що супроводжуються утворенням нерозчинних або малорозчинних речовин; використовуються різні реакції розкладу, гідролізу, окислювально-відновні, тощо.
(приклад – червоний золь золота отримують відновленням натрієвої солі золотої кислоти формальдегідом: $\text{NaAuO}_2 + \text{HCOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Au} + \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$, золь гідроксиду заліза(III): $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot n \text{FeO}^+ \cdot (n-x)\text{Cl}^-\}^{x+}$).
 - Метод іонного обміну – реалізація реакцій, в результаті яких виділяється нерозчинна сіль, яка формує колоїдний розчин (приклад – отримання золя йодиду срібла).
- способи пептизації – отримання золів з гелю або пористих осадів при дії на них речовин, здатних адсорбуватися на поверхні колоїдних часток, що сприятиме їх переходу в золь; при пептизації не відбувається зміна дисперсності частинок, що утворюють гель чи осад, а тільки їх роз'єднання через підвищення агрегативної стійкості золя, внаслідок утворення на поверхні часток осаду подвійного електричного шару. Пептизаційне отримання буває двох видів: безпосереднє (на поверхні часток адсорбується речовина - пептизатор (стабілізатор)) і опосередковане (на поверхні часток адсорбується продукт взаємодії речовини-пептизатора з речовиною частинок чи дисперсійного середовища).

9.11. Золь-гель технологія

9.11.1. Золь-гель процес: загальні поняття

Найбільш ефективним методом синтезу наночастинок вважається золь-гель технологія, що представляє хімічний конденсаційний метод синтезу в рідкій фазі.

Золь-гель процес – технологія отримання матеріалів з заданими хімічними і фізичними властивостями, що включає отримання золя і його перетворення в гель. На першій стадії золь-гель процесу формується хімічний склад продукту, що отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину - золя. Розмір частинок дисперсної фази в стабільному золі 10^{-9} - 10^{-6} м.

Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до появи коагуляційних контактів між частками та початку структуризації - гелеутворення (друга стадія золь-гель процесу).

Коагуляційні структури характеризуються низькою міцністю, яка визначається ван-дер-Ваальсовими силами, при цьому взаємодія частинок здійснюється через рівноважний по товщині прошарок дисперсійного середовища. Для коагуляційних структур далекої взаємодії сила взаємодії частинок складає 10^{-11} - 10^{-10} Н/контакт, а відстань між ними - 10^{-8} - 10^{-7} м. Такі структури характеризуються повним самовільним відновленням після механічного руйнування.

При фіксації частинок в структурі, що відповідає ближній коагуляції. Міцність коагуляційних контактів зростає до 10^{-9} - 10^{-8} Н, а відстань між частинками зменшується до 10^{-9} м. На цій стадії можуть виникнути і атомні (точкові) контакти, що характеризуються міцністю 10^{-8} - 10^{-6} Н/контакт. На практиці частіше зустрічаються коагуляційні структури обох типів. Для підвищення стабільності структур і управління процесами структуроутворення міцність контактів змінюється шляхом модифікації поверхні частинок добавками ПАР.

Золь-гель технологія дозволяє проводити процес в оптимальних умовах з точки зору ефективності управління властивостями кінцевого продукту, енергетичних витрат і продуктивності процесу. Цей метод у поєднанні з подальшою термообробкою продуктів реакції широко застосовується для отримання оксидних матеріалів (як однокомпонентних оксидів, так і дво-, трьо- і більш компонентних систем з отриманням хімічних сполук типу феритів, титанатів, силікатів).

9.11.2. Золь-гель методи

Найбільш поширені наступні методи золь-гель технології:

- гідроліз солей металів;
- часткова нейтралізація солі металу з утворенням стабільного гідрозоля, що містить НЧ відповідного гідрооксиду;

- повна нейтралізація солі металу з подальшим промиванням і пептизацією осаду з утворенням стабільного гідрозоля;
- гідроліз металоорганічних сполук (зокрема алкоксидів).

Синтез нанодисперсних часток в рідкому дисперсійному середовищі базується на змішуванні розчинів вихідних солей (або алкоксидів), що володіють високою розчинністю і утворенні малорозчинних сполук в ході хімічної реакції (обміну, відновлення, окислення, гідролізу). В основі синтезу НЧ оксидів лежить процес гідролітичної поліконденсації іонів, що призводить до утворення поліядерних гідрокомплексів (ПЯГК), агрегація яких, в рамках нуклеаційного процесу фазоутворення, призводить до формування зародків і появи первинних часток малих розмірів, а також до появи аморфної метастабільної структури. Зміна умов осадження (температури, рН, співвідношення компонентів, їх концентрацій) дозволяє в широких межах ефективно регулювати фазовий склад, розмір і форму наночасток.

Типовими є золь-гель процеси, в яких твердий матеріал є неорганічним полімером, тримірна сітка якого складається з тетраедрів MO_4 та (або) октаедрів MO_6 , що мають спільні атоми кисню. Тетраедри MO_4 можуть мати спільні вершини, ребра, площини граней.

9.11.3. Типи гелів

На відміну від методу осадження (співосадження) золь-гель метод полягає у неперервному перетворенні золевого розчину прекурсорів (вихідних речовин) у тверді продукти - гідрогель, алкогель. Гелі розрізняють в залежності від складу розчинника:

- аквагелі, гідрогелі - продукти синтезу у водних розчинах;
- алкогелями - продукти, одержані із спиртових розчинів.

Заміна розчинника повітрям перетворює гідрогель (алкогель) у аерогель - готовий пористий матеріал.

9.11.4. Золь-гель процес: етапність

Існують такі етапи золь-гель методу

- Етап гідролізу та конденсації.
- Етап утворення золя.
- Етап формування гелю: гідрокомплекси елементів в залежності від їх кислотно-основних властивостей вступають в кислому або лужному середовищі в реакцію конденсації. Колоїдні частинки можуть об'єднуватися як за рахунок утворення ковалентних зв'язків (реакції конденсації), так і за рахунок міжмолекулярної взаємодії, утворюючи тривимірну сітку (кістяк).
- Етап старіння гелю: частинки колоїдного розчину прикріплюються до кістяка, змінюючи його просторову будову; процес поліконденсації призводить до формування зародків окремих фаз.
- Етап термообробки: даний етап є визначальним у формуванні структури одержаного наноматеріалу, оскільки в процесі висихання гелю відбуваються реакції конденсації між його частинками.

Основні фактори, що необхідно контролювати: температура і швидкість нагріву; вони визначають значення швидкості випаровування розчинника і реакцію поліконденсації.

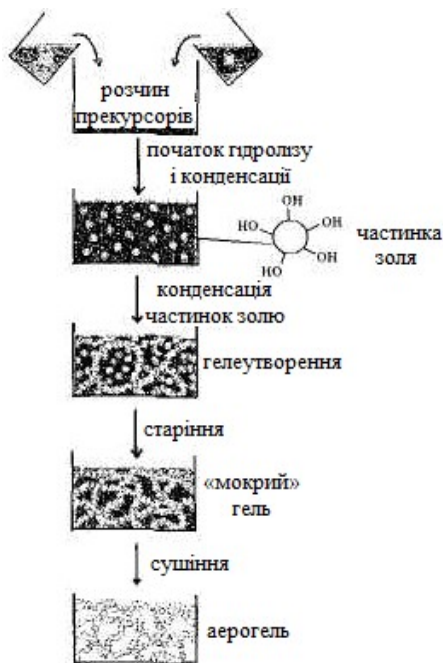


Рис.9.11.4. Загальна схема золь - гель методу

9.11.5. Вплив pH на структуроутворення гелю

Ключовий фактор, що впливає на структуру гелю – величина pH реакційного середовища.

Розглядають дві моделі впливу pH на структуроутворення гелю, в яких визначальними факторами особливостей структури наноматеріалу є відносні швидкості реакцій гідролізу і конденсації.

Мономер - структурна ланка полімера, низькомолекулярна хімічна сполука, яка є первісним матеріалом для синтезу полімерів.

Полімери, що складаються з відносно невеликого, точно визначеного числа мономерів, називаються олігомерами. Для дуже малих олігомерів вживаються назви димер, тример.

В кислому середовищі (pH 2-5) гідроліз відбувається з відносно високою швидкістю, лімітуючим фактором гелеутворення є швидкість реакції поліконденсації. За цих умов утворюється велика кількість мономерів та олігомерів з реакційними групами Ti-OH , об'єднання яких призводить до утворення слабозгалужених полімерних ланцюгів. Окремі кластери конденсуючись, формують полімерну сітку з порами малого радіусу - реакція обмеженої агрегації кластерів (RLCA).

В лужному середовищі (pH < 2) лімітуючою стадією процесу гелеутворення є гідроліз; реакції конденсації протікають за участі центральних атомів окремих олігомерів. Кластери матеріалу ростуть за рахунок об'єднання (конденсації)

мономерів, полімерна сітка формується великими блоками, гель характеризується наявністю пор відносно великого радіусу – реакція обмеженого зростання кластерів з мономерів (RLMC).

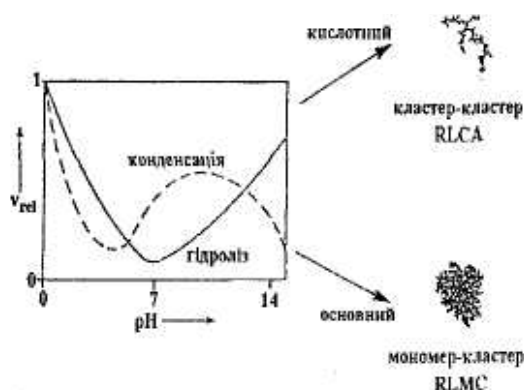


Рис.9.11.5. Кінетичні моделі гелеутворення, що залежать від відносних швидкостей реакцій гідролізу і конденсації. На даному рисунку відображено особливості будови полімерної сітки гелю, які проявляються в залежності від умов синтезу та типу прекурсорів

Тривимірна сітка гелю утворюється як результат взаємодії первинних частинок (кластерів). В колоїдних гелях сітка утворюється при об'єднанні відносно великих колоїдних частинок і володіє лінійним характером (рис. а). В полімерних гелях лінійні або розгалужені ланцюги утворюються в результаті конденсації малих кластерів (рис. б). Комбінація умов синтезу може призвести до утворення розгалужених полімерних ланцюгів з окремими зонами нуклеації (рис. в).

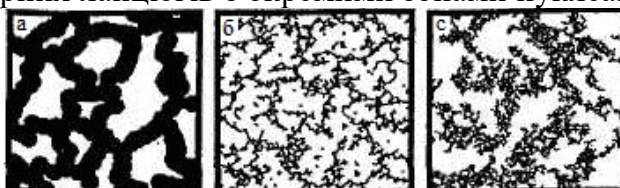


Рис.9.11.6. Будова полімерної сітки гелів, а) колоїдні гелі; б) полімерні гелі; в) полімерні гелі із складною формою пор

9.11.6. Старіння та визрівання гелю

Перехід золю в гель (точка гелю) відбувається при формуванні тривимірної сітки по всьому об'єму гелю, при цьому продовжують відбуватись хімічні реакції поліконденсації. Полімерна сітка гелю досить гнучка, тому сусідні групи Е-ОН або Е-ОР можуть наблизитись одна до одної і вступити в реакцію конденсації, що зумовлює “старіння” гелю. Реакції гідролізу і конденсації є оборотними, тому термодинамічно вигідними стають процеси розриву полімерних ланцюгів з

наступним їх перегрупованням (оствальдівське визрівання гелю); імовірність такої перебудови є максимальною в областях структурної неоднорідності матеріалу – пори, тріщини, вузькі горловини в частинках.

В результаті відбувається заповнення полімерної сітки, з розчину зникають малі частинки, пори малого радіусу забудовуються. Старіння гелю і оствальдівське визрівання робить полімерний кістяк жорсткішим і механічно стійкішим.

Завершальною стадією синтезу матеріалів за золь-гель технологією є сушіння гелю. Метод сушіння гелів часто настільки визначає будову і властивості одержаних матеріалів, що остаточний продукт називається за типом сушіння: кріогелі, аерогелі, ксерогелі.

9.11.7. Фактори впливу на перебіг процесу

Фактори, які потрібно жорстко контролювати при синтезі матеріалу за золь-гель технологією на стадії утворення золя з прекурсорів:

- **Склад і концентрацію прекурсорів:** швидкості реакцій гідролізу і конденсації можуть відрізнятися на кілька порядків для прекурсорів різного типу. В залежності від відносної концентрації прекурсорів гелеутворення може відбуватись за різними механізмами, утворюючи продукти з різним типом полімерної сітки; особливе значення має вибір прекурсорів при синтезі багатокомпонентних оксидних матеріалів. В даному випадку, для досягнення молекулярного змішування потрібно збалансувати швидкості гідролізу (конденсації) різних прекурсорів.
- **Тип розчинника:** розчинник є компонентом (реагентом) реакцій процесу гелеутворення, від його властивостей і концентрації залежать як процеси гелеутворення, так і властивості одержаного матеріалу. Розчинник визначає всі процеси, пов'язані з фазовими рівновагами, процесами старіння і оствальдівського дозрівання;
- **Тип каталізатора:** відносні швидкості реакцій гідролізу і конденсації визначаються мірою і типом каталізатора.
- **Величину рН:** кислотність реакційного середовища критично впливає на тип та структуру полімерної сітки, пористість, механічні властивості матеріалу.
- **Температуру:** температурний режим важливий на всіх етапах синтезу, від стадії утворення золю до стадії сушіння.

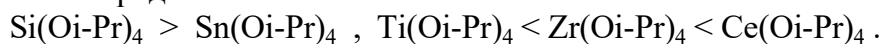
Початкові умови (природа і концентрація прекурсорів, тип розчинника, співвідношення вода / алкооксид, рН середовища, температура) впливають на швидкість реакцій гідролізу і поліконденсації, склад гідрокомплексів і заполімеризованих фракцій і, відповідно, на величину перенасичення системи. Зародження нової фази спочатку відбувається в гомогенному розчині, досягнувши критичних мір пересичення. Чим вище пересичення, тим менший розмір зародків і більшою є швидкість коагуляції. Важливим чинником кінетики фазоутворення є

розчинність продуктів хімічної реакції, що утворюються в рідкій фазі в ході гідролізу і поліконденсації.

Хімічні реакції (гідроліз, оляція, оксоляція, комплексоутворення, поліконденсація) продовжуються на фоні коагуляційних процесів.

Видалення низькомолекулярних домішок промиванням осаду діалізом або ультрафільтрацією призводить до збільшення товщини подвійного електричного шару на поверхні частинок, переважанню поверхневих сил відштовхування над силами притягання, розподілу часток в дисперсійному середовищі в результаті броунівського руху, підвищенню агрегативної стійкості дисперсної системи і пептизації.

Найпоширенішими прекурсорами при синтезі гелів різного типу та складу є алкоксиди металів (алюмінію, титану, цирконію, олова), які порівняно швидко гідролізують при взаємодії з водою. Зростання реакційної здатності алкоксидів в реакціях гідролізу пов'язане із зниженням електронегативності катіонів та зростанням їх кислотності. Зміну реакційної здатності алкооксидів можна проілюструвати таким рядом:



9.11.8. Гель-золь процес

У концентрованих розчинах гідролізованих елементів при певній величині рН утворюються гідрогелі, в матриці яких йде кристалізація. Якщо гель (гель-прекурсор, гетерогенний за своєю природою), що спочатку формується, досить в'язкий і міцний, то його структурна сітка здатна запобігти коагуляції первинних кристалів і їх зрощенню. В цьому випадку зростання кристалів в структурі гелю здійснюється по механізму ізотермічної перекоонденсації, при якій відбувається відкладення фазоутворюючої речовини з водного розчину на певних гранях кристалів. В кінці процесів розчинення-перекристалізації вихідний гель-прекурсор зникає, і утворюється монодисперсний золь, що містить кристалічні частки. Процес отримання монодисперсного золя, що містить кристалічні частки оксидів з контрольованим розміром називається гель-золь методом (на відміну від золь-гель методу). Вихідний гель-прекурсор, що містить аморфні сферичні частки, може бути отриманий гідролізом солей елементів, алкоксидів.

9.11.9. Вплив перенасичення на перебіг процесу

Хімічне осадження з концентрованих розчинів вихідних речовин (прекурсорів) характеризується виникненням пересичення і утворенням великої кількості зародків. Наприклад, при отриманні золя гідроксиду заліза гідролізом FeCl_3 з концентрацією до 200 г/л міра пересичення досягає величини 4.

В таких системах ріст частинок за рахунок дифузії мономера і його конденсації на поверхні зародку затруднений із-за низької концентрації мономера. В цих умовах зменшення поверхневої енергії і зростання часток реалізуються при коагуляції часток. Коагуляція призводить до укрупнення часток, їх седиментації, утворення осаду або формування гелів. Напрямок процесу і властивості колоїдної системи, її агрегативна

стійкість залежать від початкових умов синтезу (концентрації і умов змішування вихідних компонентів, величини рН, наявності домішок, характеру продуктів реакції, температури).

Якщо розчин пересичений відносно всіх можливих модифікацій твердого тіла, то найменш термодинамічно стабільна аморфна фаза осідає швидше, ніж більш термодинамічно стійка фаза – правило осадження фаз Оствальда (1897 р).

У пересиченому розчині зіткнення між окремими молекулами рівноймовірні у всіх напрямках, тому первинні частки мають сферичну (або близьку до сферичної) форму і аморфну структуру.

Поява зародків нової фази пов'язана із виникненням поліядерних гідрокомплексів у водному розчині. Молекули та іони гідрокомплексів, що увійшли до складу аморфної частки, зберігають рухливість усередині цих часток. Утворена система нерівноважна й буде прагнути мінімуму енергії Гіббса шляхом впорядкування структури - процесу кристалізації. Завдяки виникненню кристалічних утворень усередині аморфної частки, утворюється напруга, і частка розпадається на безліч дрібних, але вже кристалічних часток.

9.11.10. Пептизація гелів

Пептизація осадів чи гелів відбувається при введенні в розчин електроліту один з іонів якого може адсорбуватися на поверхні часток і добудовувати кристалічну решітку дисперсної фази.

Приклад: введення в свіжоотриманий і промитий осад гідроксиду заліза розчину хлориду заліза(III). Пептизаторами можуть бути поверхнево-активні речовини або водорозчинні полімери. Вирішальний вплив на процес пептизації має кислотність середовища, оскільки величина рН визначає не лише величину, але і знак заряду поверхні часток. Аморфні осади гідрогелів гідроксидів металів часто утворюються в концентрованих розчинах солей металів при заданій величині рН.

9.11.11. Старіння гелю

В процесі старіння кристаліти можуть рости по звичайному механізму росту кристалів з розчинів, якщо концентрація розчину досягає критичного значення. В цих умовах утворюються агрегати первинних кристалів, найчастіше у вигляді ланцюгових або сітчастих структур. Коагуляція первинних кристалів супроводжується зрощенням відповідних граней, орієнтованим нарощуванням кристалів, що і є причиною мозаїчного характеру і дефектності вторинних кристалів.

Швидкість кристалізації специфічна для кожної колоїдної системи і визначається швидкістю утворення впорядкованих ділянок та їх кількістю.

При утворенні колоїдних часток з пересичених розчинів завжди присутні значні кількості електролітів, які впливають на ограновування кристалів. Форма кристалів, а також кінетика кристалізації залежать від наявності в системі поверхнево-активних речовин. Значний вплив на швидкість кристалізації аморфних часток має температура.

Утворення структури отримуваних порошків завершується на стадії термообробки. В процесі сушки гелів видаляються леткі компоненти.

9.12. Отримання НЧ TiO_2

9.12.1. Огляд методів отримання TiO_2

Промисловий метод: розчинення титановмісної сировини із хлоруванням та переробкою $TiCl_4$ на TiO_2 під час взаємодії з киснем чи повітрям, збагаченим киснем, при температурі 1273-1473 К.

Переваги: метод дозволяє створити безперервний процес отримання TiO_2 з поверненням хлору для хлорування вихідної речовини. Хлорний процес дозволяє синтезувати кристалічний діоксид титану із заданим співвідношенням кристалічних фаз рутилу і анатазу.

Недоліки: висока температура процесу синтезу (1670 – 1770 К) ускладнює технологічний процес і вимагає великих енерговитрат.

З метою зниження температури і зменшення розміру частинок виконані дослідження газофазного гідролізу тетрахлориду титану. Отримано дані, що при температурі синтезу 530-670 К утворюється аморфний TiO_2 , а при температурі 670-870 К - кристалічний (анатаз). Середній розмір частинок зменшувався із зростанням температури синтезу від 120 нм (530 К) до 18 нм (при 795 К).

Діоксид титану отримують також методом окислення металічного титану в надлишку кисню та обробкою порошкоподібного титану парами води при температурі 973-1073 К.

Дослідження синтезу нанодисперсного діоксиду титану з абляційної плазми, що формується імпульсним лазерним випромінюванням, показали, що для формування кристалічної ґратки важливі умови формування, а не початкова температура частинок. При розпилюванні титанової підкладки (рутил або анатаз) в атмосфері $He+O_2$ виявлено формування частинок TiO_2 (анатаз) і розміром частинок 10-50 нм. При лазерному розпилюванні підкладки з діоксиду титану в інертній атмосфері формувалися аморфні нанодисперсні частинки TiO_2 .

На відміну від газофазних методів синтезу нанодисперсного діоксиду титану, рідкофазний синтез відбувається при порівняно нижчих температурах, наприклад при температурах 670-870 К. Як показали термо-гравіметричні дослідження, видалення гідроксильних груп і залишків органічних компонент відбувається при температурі вище 770 К. Нагрів аморфного діоксиду титану або TiO_2 із анатазною структурою до температур 670-870 К стимулює фазовий перехід анатаз - рутил, що ускладнює синтез анатазної модифікації TiO_2 рідкофазними методами.

Поширеним способом одержання TiO_2 є гідроліз кисневмісних органічних сполук титану: кетоспиртів та алкоксидів. Рівняння реакції: $Ti(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow TiO_2 + 4ROH$.

Однією з перспективних технологій отримання TiO_2 є золь-гель технологія, яка базується на сумісному осадженні гідроксидів металів з подальшою кристалізацією

оксидів при термічній обробці. Технологія проста і дозволяє в широких межах варіювати властивостями отримуваних матеріалів і при відомих співвідношеннях компонентів досягати різних ступенів їх взаємодії та величини дисперсності.

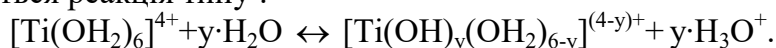
9.12.2. Методика золь-гель синтезу НЧ TiO_2

- Перший етап; вихідні прекурсори : тетрахлорид титану TiCl_4 .
Гідролізуючий реагент – соляна кислота (36 % водний розчин HCl).
Тетрахлорид титану охолоджували до 273 К з допомогою льодяної бані та по-краплинно вводили соляну кислоту до припинення виділення HCl .
В результаті реакції гідролізу тетрахлориду титану одержували розчин гідроксидхлориду титану $\text{Ti}(\text{OH})_3\text{Cl}$ у соляній кислоті ($\text{pH} \approx 3,5$)
Гідроліз суміші компонентів в соляній кислоті відбувався при наявності 5 мас. % солі сульфату натрію Na_2SO_4 , яка блокувала фазовий перехід синтезованого кристалічного анатазу в рутил.
- Другий етап. Суспензію синтезованого матеріалу підлучнювали введенням 30 % водного розчину NaOH , доводячи до $\text{pH}=7$ і витримували при кімнатній температурі впродовж 8 годин. Після осадження твердої фази суспензію наночастинок кількаразово промивали дистильованою водою до відсутності у ній іонів Na^+ та Cl^- .
- Третій етап. Після просушування матеріал піддавався термообробці при різних температурах. Будова, морфологія та дисперсність частинок визначалася швидкістю перебігу конденсаційних процесів, pH та температурою реакційного середовища.

9.12.3. Модель перебігу процесу отримання НЧ TiO_2 .

Структури анатазу і рутилу представляються у вигляді тривимірних ланцюгів з октаедрів Ti^{4+}O_6 . Центральний іон Ti^{4+} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два в аксіальних вершинах. Поліморфні модифікації TiO_2 відрізняються між собою взаємним розміщенням та типом спотворення кисневих октаедрів. В структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний з 10 сусідніми – з двома ребрами і з іншими вісьмома – вершинами; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічного напрямку $[001]$. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільних ребра з іншими; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічних напрямків $[100]$ і $[010]$, утворюючи ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до осі $[001]$.

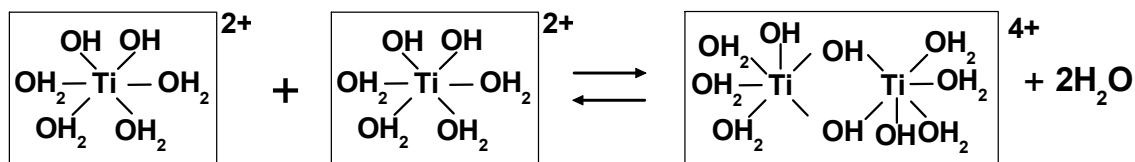
При гідролізі TiCl_4 відбувається формування мономерів $[\text{Ti}(\text{OH})_x]^{(8-6x)-}$, в яких іон Ti^{4+} перебуває в октаедричній координації. В результаті спонтанної депротонізації (при $x=2$) відбувається реакція типу :



При кімнатних температурах та низьких концентраціях TiCl_4 стабільною формою стають мономери $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]^{2+}$ з можливістю утворення димерів типу

$[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OH})_{10-p}(\text{OH}_2)_p]^{2+}$ ($p=6-10$). Початок реакції конденсації визначається значеннями рН реакційного середовища та концентрацією додаткових (домішкових) іонів.

Значення рН при якому розпочинає зародкоутворення в даному випадку регулювалося введенням 30% водного розчину NaOH. В процесі формування зародка мономери $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ можуть утворювати різні просторові структури шляхом об'єднання через екваторіальні чи вершинні іони кисню. За умови статистичного розподілу OH- та OH₂-груп по вершинах координаційного октаедра відбуваються оляційні реакції типу:



Якщо спостерігається «вершинна» просторова локалізація OH-груп (чорні точки, рис.10) то перебіг оляційного процесу призводитиме до появи димерів, для яких координаційні октаедри володіють спільним ребром, що не належатиме їх екваторіальним площинам. В результаті подальшої поліконденсації відбуватиметься утворення зигзагоподібних чи спіралевидних ланцюгів координаційних поліедрів, в результаті формуватиметься зародок анатазної фази TiO_2 . При локалізації OH-груп в екваторіальній площині октаедрів TiO_6 термодинамічно вигідним є формування зародків рутильної поліморфної модифікації TiO_2 .

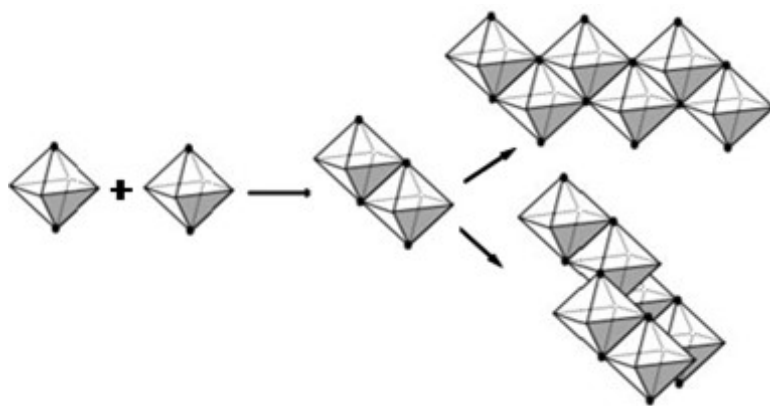


Рис.9.12.1. Схематичне представлення оляційних реакцій поліконденсації мономерів $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, що призводять до формування зародків анатазної модифікації TiO_2

В процесі дегідратації матеріалу відбувається об'єднання координаційних октаедрів через площини граней, що призводить до кристалізації анатазу. Об'єднання октаедрів Ti^{4+}O_6 через ребра екваторіальної площини призводить до кристалізації рутильної фази TiO_2 .

Присутність в реакційному розчині кислот збільшує ймовірність протонізації поверхневих Ti-OH груп та утворення Ti-OH_2^+ . Протонована поверхня легко взаємодіє з -OH групами інших октаедрів TiO_6 з утворенням зв'язків Ti-O-Ti та формуванням молекули H_2O . Процес протонізації відбувається на площинах граней координаційних

октаедрів і, як результат, термодинамічно вигідним стає формування анатазної фази TiO_2 .

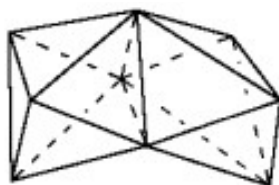


Рис.9.12.2. Схематичне представлення об'єднання координаційних октаедрів $[\text{TiO}_6]$ при кристалізації анатазної модифікації TiO_2

Наявні в реакційному середовищі сульфогрупи SO_4^{2-} з великою ймовірністю формуватимуть місткові бідентатні комплекси з іонами кисню екваторіальної площини октаедрів TiO_6 , зменшуючи ймовірність оляційного об'єднання координаційних октаедрів з спільним екваторіальним ребром і збільшуючи ймовірність утворення зародків анатазної фази.

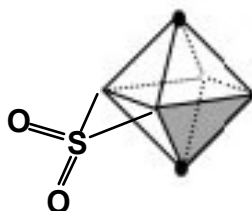


Рис.9.12.3. Рис. Схематичне представлення формування місткового бідентатного комплексу сульфогрупа SO_4^{2-} / мономер $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$

Тип кислотного залишку (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^-) впливатиме на швидкість нуклеації матеріалу та розподіл частинок за розмірами.

9.13. Розклад нестабільних сполук

В даний час технологія розглядається як перспективний спосіб отримання нанопорошків з розміром частинок 20-300 нм. Найбільш вивченим є термічний розклад азидів ($\text{Me}(\text{N}_3)_n$, де n - ступінь окислення), оксалатів (солі щавелевої кислоти, містять оксалату $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ або $(\text{COO})_2^{2-}$), перхлоратів (солі хлорної кислоти HClO_4), перманганатів (солі хлорної кислоти HMnO_4), карбонатів (солі вугільної кислоти H_2CO_3), гідратів (тверді розчини, продукти приєднання води до неорганічних та органічних речовин), цитратів (солі лимонної кислоти), ацетатів (солі оцтової кислоти), гідрооксидів, алкоголятів (продукти взаємодії лужних металів із спиртами).

Процес включає три реакції: термоліз, окислення і гідроліз. До переваг цього методу відноситься низька температура процесу, малі реакційні об'єми, відсутність трудомістких і малоефективних операцій промивки і фільтрування кінцевих продуктів, регульована дисперсність, хороша здатність до спікання і висока чистота отримуваних порошків. Недоліком даного методу є складність контролю і регулювання розмірів частинок при одночасному протіканні двох процесів - розкладання початкового сполуки і спікання частинок кінцевого продукту під впливом температури. Отримуваним цим методом порошки відрізняються високою хімічною активністю. Для отримання нанопорошків оксидів металів перспективним є використання як початкових продуктів алкоголятів (спиртних похідних металів). При цьому є можливість глибокого очищення алкоголятів від сполук інших металів внаслідок їх летючості і розчинності в органічних розчинниках.

При термічному розкладі, зазвичай використовують складні елементоорганічні і металоорганічні сполуки, гідроксиди, карбоніли, нітрати та інші сполуки металів, які при певній температурі розпадаються з утворенням речовини, що синтезується, і виділенням газової фази. Цим методом переважно отримують високодисперсні металеві порошки. Наприклад, піролізом форміатів заліза, кобальту, нікелю, міді, у вакуумі або інертному газі при температурі 470—530 створюють дисперсні порошки металів з середнім розміром частинок 100—300 нм.

Іншим варіантом піролізу є розклад металоорганічних сполук в ударній трубі, після чого вільні атоми металу конденсуються з пересиченої пари. Закрита з обох боків довга сталева труба ділиться на дві нерівні частини тонкою діафрагмою з алюмінієвої фольги. Більшу частину труби заповнюють аргоном під тиском 1000—2500 Па з домішкою 0,1—2,0 мол. % металоорганічної сполуки. Інша частина труби заповнюється гелієм або його сумішшю з азотом до тих пір, поки мембрана не прорветься. При розриві мембрани виникає ударна хвиля, на фронті якої температура може досягати 1000—2000 К. Ударний нагрів газу призводить до розкладу металоорганічної сполуки за декілька мікросекунд після проходження фронту хвилі, і вільні атоми металу утворюють доволі пересичену пару, здатну

швидко конденсуватися. Цим способом одержують тонкодисперсні порошки заліза, вісмуту і свинцю.

Комбінацією термічного розкладу і конденсації є надзвуковий витік газів з камери (в якій підтримується при сталому значенні тиск і температура) через сопло у вакуум. В цьому випадку теплова енергія молекул газу трансформується в кінетичну енергію надзвукового потоку, а газ при розширенні охолоджується і перетворюється на пересичену пару, в якій можуть утворюватися кластери, що містять від двох до мільйона штук атомів. Підвищення первинного тиску в камері при незмінній температурі призводить до зростання перенасичення. Таким чином було отримано ультрадисперсний порошок ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$) піролізом вихідної речовини, яка витікала у вигляді аерозоля через ультразвукове сопло.

Основним недоліком термічного розкладу є порівняно невисока селективність процесу, оскільки продукт реакції доволі часто є сумішшю цільового продукту і інших сполук.

9.14. Відновні процеси

Поширеним методом створення високодисперсних металевих порошків є відновлення сполук металів (гідрооксидів, хлоридів, нітратів, карбонатів) в потоці водню при температурі нижче 500 К. Хімічну реакцію відновлення на прикладі хлориду металу можна записати у вигляді: $\text{MeCl}_2 + \text{MeCl}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Me} + 2\text{HCl}$.

Переваги цього методу – низький вміст домішок і вузький розподіл частинок отриманих порошків за розмірами. В промислових умовах широко застосовують каталізatori, які, зазвичай, одержують просоченням пористого матеріалу (силікагелю, цеоліту) розчином гідроксиду або іншої сполуки необхідного металу. Просочений пористий матеріал сушать, а потім прожарюють в потоці водню для відновлення металу. В результаті в порах носія утворюються каталітично активні дрібні металеві частинки. Таким способом можна отримувати нанопорошки заліза, вольфраму, нікелю, ренію, молібдену, міді, кальцію; існує також можливість отримання нанопорошків легованих сплавів і сталей. Отримувані НП металів відрізняється низьким змістом домішок і вузьким розподілом частинок за розмірами.

До цієї ж групи можна віднести *хіміко-металургійний метод*. Відповідно до цього методу, спочатку проводиться реакція синтезу маловодних гідрооксидів шляхом газофазної взаємодії, а потім проводиться термообробка отриманих гідрооксидів у відновлюючому середовищі (наприклад у водні). В результаті отримують нанопорошки заліза, нікелю, кобальту, молібдену, вольфраму, міді. Якщо термообробку проводять на повітрі, то отримують нанопорошки оксидів (наприклад Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) або їх композиції. Переваги методу – малий розкид частинок нанопорошку за розмірами, низький вміст домішок, порівняно недороге технологічне устаткування, легкий перехід з випуску одного порошку на випуск іншого.

10. Вуглецеві наноструктури

10.1. Будова фуллеренових наноструктур

У 1985 р. вчені Гарі Крвідо і Річард Смоллі із співробітниками виявили, що в мас-спектрах пари графіту, отриманої його випаровуванням під лазерним пучком, є ряд інтенсивних піків, що відповідають кластерам (або багатоатомним молекулам) вуглецю. Найбільш стабільними з них виявилися C_{60} і C_{70} . Як з'ясувалося в результаті структурного аналізу перший з них мав форму футбольного, а другою – м'яча регбі. Згодом їх стали називати фуллеренами в честь американського архітектора Фуллера, що отримав в 1954 р. патент на будівельні конструкції у вигляді багатогранних сфероїдів для перекриття великих приміщень.

Відкрита форма вуглецю була новою по суті. На противагу алмазу і графіту, структура яких є періодичними ґратами атомів, третя форма кристалічного вуглецю (фуллерени) є молекулярною. Каркас молекули C_{60} складається з 12 правильних п'ятикутників (пентагонів) і 20 нерівносторонніх шестикутників (гексагонів).

Кількість синтезованих фуллеренів була мізерною, тому було потрібно ще п'ять років, коли в 1990 р. Вольфганг Кретчмер і Дональд Хаффман, використовуючи замість могутнього лазера просту вугільну дугу, отримали ці структури вже в макроскопічних розмірах. Розроблені ними методи були прийнятні для будь-якої лабораторії, що викликало потік досліджень.

Найбільш значущим з них стало відкриття в 1991 р. японським вченим Суміо Інджімою в катодній сажі установок синтезу фуллеренів нових графітових структур. Досить цікавими були довгі порожнисті волокна, що складаються з графітових шарів фуллереноподібної конструкції з діаметральними розмірами від 1 до декількох десятків нанометрів, їх стали називати вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

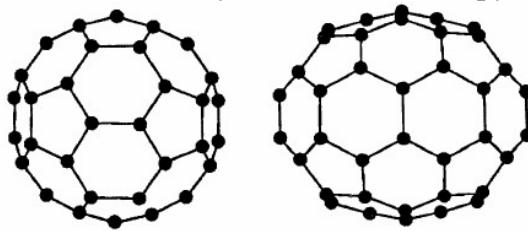


Рис. 10.1.1. Структура молекули C_{60} і C_{70}

У ВНТ відношення довжини до діаметру ~ 1000 , так що їх можна розглядати як квазіодновимірні структури. Бездефектні ВНТ є циліндровими структурами, із згорнутих графенових шарів, що складаються з атомів вуглецю, розташованих по кутах з'єднання шестикутників (гексагонів).

ВНТ можуть складатися з двох окремих поверхонь з різними фізичними і хімічними властивостями. Перша – бічна (циліндрична) частина трубки, друга, – закритий торець, що формою нагадує половину молекули фуллерену. Залежно від способу згортання графенів існує три форми циліндричних ВНТ: акіральні типу "крісло" (дві сторони кожного гексагону орієнтовані перпендикулярно осі ВНТ),

ахіральні типу "зигзаг" (при паралельному положенні до осі) і хіральні (будь-яка пара сторін гексагону розташована до осі ВНТ під кутом, відмінним від 0 або 90°). На рис.10.1.2 вказані відмінності представлені наочно.

Двомірна структура поверхні ВНТ передається вектором згортки (хіральності) C_h , який визначається рівнянням:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

де a_1 і a_2 – одиничні вектори гексагональної сітки; n і m – цілі числа (хіральні індекси). Позначення індексів ілюструє рис. 10.1.3. Індеси n і m однозначно пов'язані з діаметром нанотрубки d :

$$d = (a/\pi) [3(n^2 + m^2 + mn)]^{0,5},$$

a – міжатомна відстань в плоскій вуглецевій сітці (0,1421 нм) і хіральним кутом θ (характеризує відхилення від конфігурації зигзагу і міняється в межах від 0 до 30°):

$$\theta = \arctg[-\sqrt{3}m/(2n+m)] \text{ или } \theta = \arctg[-\sqrt{3}n/(2m+n)].$$

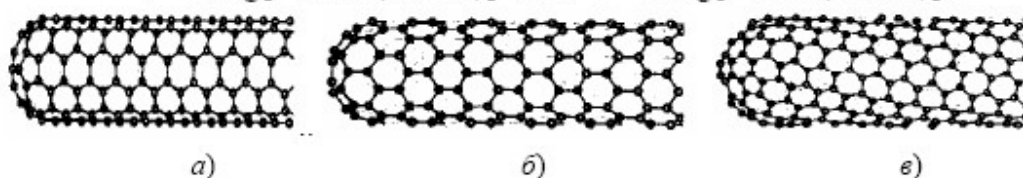


Рис. 10.1.2. Вуглецеві нанотрубки: а – типу "крісло"; б – типу "зигзаг"; в – хіральна ВНТ

Ахіральні ВНТ типу крісла мають індекси (n, n) і $\theta = 30^\circ$, типу зигзага – $(n, 0)$ або $(0, m)$ і $\theta = 0^\circ$, хоральні.

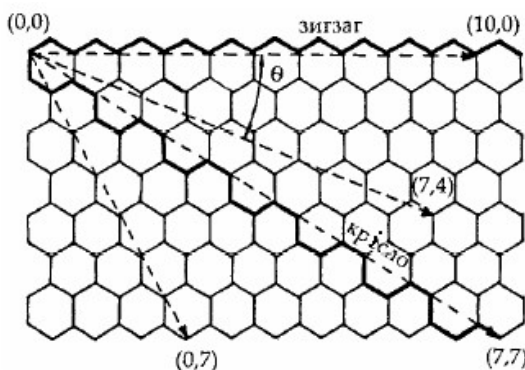


Рис. 10.1.3. Індеси і вектори для позначення одношарових вуглецевих нанотрубок

ВНТ – (n, m) , $0 > m > 30^\circ$. Радіус ВНТ $(n, 0)$ визначається рівнянням $r = 0,0392n$ нм, радіус ВНТ (n, n) – рівнянням $r = 0,0678n$ нм. Використовуючи ці рівняння, можна визначити значення діаметру ВНТ:

(n, m)	(3, 3)	(6, 0)	(5, 5)	(10, 0)	(10, 10)	(15, 0)	(15, 15)
d , нм	0,4068	0,4704	0,6780	0,7830	1,356	1,176	2,034

Найменший і найбільший діаметри одношарових вуглецевих нанотрубок (ОВНТ) складають відповідно близько 0,3 і 5 нм.

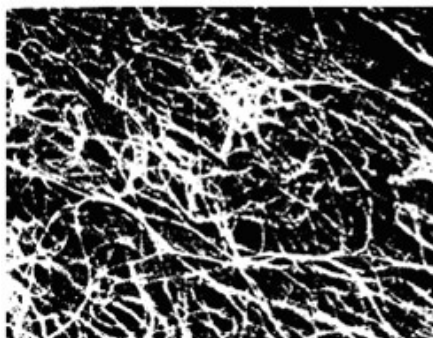


Рис.10.1.4. Масив одношарових вуглецевих нанотрубок, отриманий за допомогою скануючої електронної мікроскопії

Відмінною особливістю ОВНТ є проста їх будови, менше число дефектів і, як наслідок, високі механічні і фізико-технічні характеристики. Разом з тим слід зазначити, що практичне застосування цих наноструктур обмежується електронікою і приладобудуванням, де потрібна порівняно невелика кількість нанотрубок. Тому їх висока вартість (ціна чистих і функціоналізованих ОВНТ досягає 1000 \$/г) не може істотно понизити комерційну привабливість їх використання. Наприклад, з 1 міліграма ОВНТ можна зробити тисячі ефективних кантівілерів різних скануючих пристроїв з практично не обмеженим терміном експлуатації.

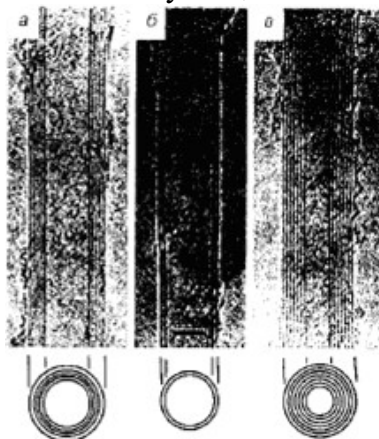


Рис.10.1.5. Нанотрубки з п'яти а), двох б) і семи в) графенових шарів

Окремо прийнято виділяти двошарові нанотрубки (ДВНТ), які є, немовби, перехідною формою між одношаровими і багатошаровими (БВНТ). Їх зовнішній діаметр варіюється від 1,8 до 7,1 нм (рис.10.1.5, б).

ДВНТ можуть конкурувати з ОВНТ по ряду показників, зокрема, по механічних властивостях. Вони мають кращу термічну стійкість, тепло- і електропровідність, ніж ОВНТ. Якщо ОВНТ починають коалісцинувати при температурі 1200 °С, то ДВНТ при температурі більше 2000 °С. Разом з тим існує складність синтезу і подальшого

очищення ДВНТ, чим визначається не набагато менша вартість продукту на ринку ВНТ, ставить під сумнів можливість використання ДВНТ в широкому діапазоні.

Нарешті найбільш численними по будові, морфологічним характеристикам і властивостям є багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ), деякі варіанти яких представлені на рис. 10.1.5, а, в. Структура експериментально спостережуваних БВНТ багато в чому відрізняється від вищепредставленої ідеалізованої картини. Перш за все, це стосується дефектів, наявність яких в БВНТ призводить до спотворення їх структури. Так присутність п'яти- і семичленних циклів в структурі не призводить до порушення їх циліндричної форми, причому при впровадженні п'ятичленного циклу утворюється опуклий вигин, а при впровадженні семичленного – увігнутий. Інші відхилення від ідеальної структури у БВНТ були виявлені в роботах, де значна частина отриманих трубок мала поперечний перетин у формі багатокутника, причому ділянки плоскої поверхні були сусідніми з ділянками поверхні великої кривизни, які містили краї з sp^3 -гібридним вуглецем.

Крім БВНТ типу "російської матрьошки" (рис. 10.1.6, а), існують БВНТ типу "рулону" (рис. 10.1.6, б) і "пап'є-маше" (рис. 10.1.6, в), але вони зустрічаються рідше. Як і для ОВНТ, для БВНТ характерне утворення зростків.

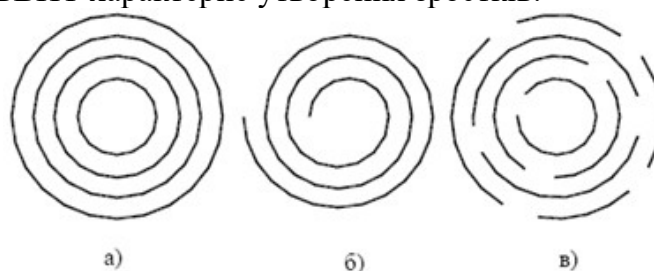


Рис. 10.1.6. Моделі будови БВНТ: а – "російська матрьошка"; б – "рулон"; в – "пап'є-маше"

Число шарів найчастіше складає не більше 10, але в окремих випадках досягає декількох Десятків. При будь-яких варіантах будови БВНТ міжшарова відстань ("Вандер-ваальсова щілина") близька до відстані між шарами графіту (0,34 нм), а у дефектних БВНТ може досягати значення 0,4-0,5 нм. Міжшарова відстань d_c в бездефектних БВНТ залежить від діаметру трубок $D_{тр}$ і зменшується у міру його збільшення: $d_c = 0,344 + 0,1e^{-D_{тр}/2}$.

Ще одним структурним різновидом ВНМ є вуглецеві нановолокна (ВНВ), до яких прийнято відносити ниткоподібні нанорозмірні вуглецеві частинки, що не мають яскраво вираженої циліндричної орієнтації графенових шарів а також внутрішньої порожнини.

Відсутність до теперішнього часу загальновизнаної класифікації ВНМ, заснованої не тільки на морфологічних ознаках, але і взаємозв'язних властивостей окремих різновидів вуглецевих наноструктур, не дозволяє категорично відносити конкретні ВНМ до розряду багатошарових трубок або волокон. Тим паче, що при синтезі ВНМ рідко виходять надзвичайно однорідні структури. Часто це суміші різних нановуглецевих утворень з очевидно різними властивостями. "Архітектурна" побудова

графенових шарів досить різноманітна і часто перешкоджає виявленню однозначної приналежності до того або іншого класу ВНМ.

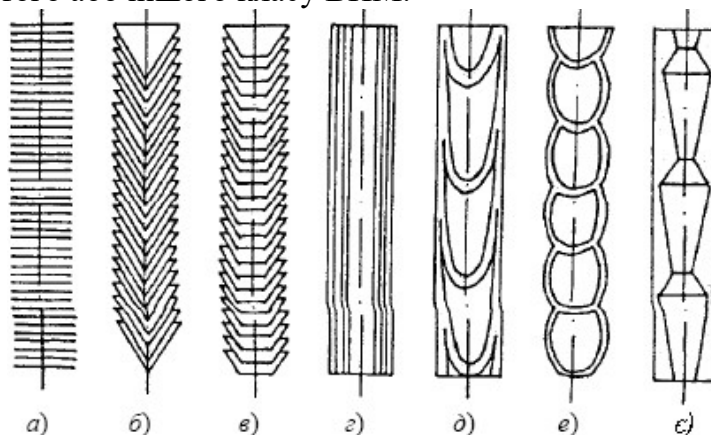


Рис. 10.1.7. Морфологічні різноманітності ВНТ і ВНВ: а – нановолокно "стовпчик монет"; б – нановолокно "ялинкової структури" (стопка конусів, "риб'яча кістка"); в – нанотрубка "стопка чашок" ("лампові абажури"); г – нанотрубка "російська матрьош-ка"; д – бамбукоподібне нано-волокно; е – нановолокно із сферичними секціями; є – нановолокно з полідричними секціями

На рис. 10.1.7 показані тільки деякі можливі конструкції розташування графенових шарів в ВНТ і ВНВ. Існують також численні структури другого і третього порядків, утворені з первинних ВНТ: зростки, джгути, кільця із зростків, агрегати з окремих ВНМ, стрічкові, спіральні, деревовидні та інші вуглецеві наноутворення.

10.2. Властивості вуглецевих наноматеріалів

На сучасному етапі вивчення вуглецевих наноструктур сформувалася очевидна думка про ті чи інші форми ВНМ, що утворюються внаслідок великої кількості чинників, з яких головні:

- спосіб синтезу;
- початкові компоненти;
- технологічні режими синтезу.

Широкий спектр умов проведення процесів синтезу ВНМ визначає такий же широкий діапазон їх якісних характеристик. При цьому результати досліджень і, зокрема, властивості ВНМ відрізняються досить значно при, здавалося б, неістотній відмінності умов їх створення. Слід зазначити, що на даному етапі дослідження особлива увага приділяється БВНТ і НВ, які є об'єктами практичних досліджень.

Пружні механічні властивості протяжної циліндричної оболонки, а саме таким об'єктом теорії пружності представляється вуглецева нанотрубка, характеризуються відповідним набором параметрів (модулів пружності). Як відомо, модуль пружності E є коефіцієнтом пропорційності між напругою (σ) і деформацією (ϵ) оболонки в певному напрямі.

10.2.1. Експериментальні значення модуля пружності ВНТ

Основним параметром ВНТ, що характеризує його міцність, вважають граничний модуль Юнга, який визначається виразом:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{N}{2\pi R h \varepsilon},$$

де σ – гранична напружка, що є відношенням граничної сили натягу N , прикладеної до ВНТ, до площі його поперечного перерізу; ε – відносне розтягування (зміна довжини) нанотрубки при такій нарузі; R – радіус ВНТ; h – товщина стінок.

Аналіз значень модуля пружності дозволяє зробити висновок, що нанотрубки є матеріалом з рекордним значенням модуля Юнга (в середньому з 1 ТПа). Слід зазначити, що помітно випадає з загального ряду значення модуля Юнга для БВНТ, синтезованих CVD-методом, правда, це стосується трубок із значними структурними дефектами і значними діаметральними розмірами (50...100 нм). Також встановлено, що E практично не залежить від такої фізичної величини, як хіральності нанотрубок.

Порівняльні дані про механічні властивості деяких матеріалів

Е,ТПа	Об'єкт	Метод вимірювань	Примітки
1,3±0,45	Одношарові ВНТ	Частота коливань	-
0,81±0,41	Багатошарові ВНТ, синтезовані електродуговим методом	Пружня деформація	-
0,0027	Багатошарові ВНТ, синтезовані методом CVD		Сильно неупорядкована структура
1,8±0,9	Багатошарові ВНТ	Теплові коливання	300≤T≤1100К; відмічена тенденція росту Е із зменшенням діаметру ВНТ
1,28±0,59	Багатошарові ВНТ діаметром 26...76 нм	Частота коливань	-
1...1,2	Багатошарові ВНТ		-
0,45±0,23	Джуги довжиною 2мм і діаметром 10мкм, що містять ВНТ з внутрішнім діаметром 12 нм і зовнішнім діаметром 30 нм	Пряме вимірювання	-
3,5	Багатошарові ВНТ діаметром 10...100 нм	Обробка результатів вимірювань гнучкої деформації	Відмічена тенденція росту Е із збільшенням ступеня кристалічності ВНТ
0,01	Одношарові ВНТ, вирощені методом CVD		-
1,23±0,09	Багатошарові ВНТ з внутрішнім діаметром 3,2 нм і зовнішнім діаметром 14,3 нм, вирощені методом CVD		-

10.2.2. Механічні властивості наноматеріалів

БВНТ поступаються ОВНТ по ряду показників міцності. БВНТ типу "лампових абажурів" (рис. 10.1.7, в) з малою довжиною і малою величиною кута конусності за розрахунками можуть перевершувати механічні властивості для ОВНТ і БВНТ з циліндричними стінками. При збільшенні довжини і кута конусності ситуація стає зворотною.

Характеристика	Графіт	Вуглецеві волокна	БВНТ	ОВНТ	Сталь
Міцність при розтягу ГПа	100	3...7	300...600	300...1500	0,4
Модуль пружності, ГПа	1000	200...800	500...1000	1000...5000	2000
Питома міцність, ГПа	50	2...4	200...300	150...750	0,05
Питомий модуль пружності, ГПа	500	100...400	250...500	500...2500	26
Граничний розтяг, %	10	1...3	20...40	20...40	26

Останнім часом виявлено нові ефекти вуглецевих властивостей ВНТ. Зокрема відкрито здатність вертикально розміщених ВНТ зазнавати осьову ейлеровську деформацію, що супроводжується істотним скороченням їх висоти, що додає цьому матеріалу незвичайні властивості. Виявлено, що вертикально-орієнтований шар нанотрубок поводить себе як піноподібний матеріал, здатний під дією навантаження оберненим чином багато разів міняти свою щільність. Вертикально-орієнтовані БВНТ заввишки до 1 мм були вирощені на площі 2 см² методом ГФХО з використанням ферроцену і ксилолу як прекурсору. Плівка "лісу" з ВНТ багато разів піддавалася вертикальному стисненню до товщини, що становить приблизно 15 % початкової, як показано на рис. 10.2.1.

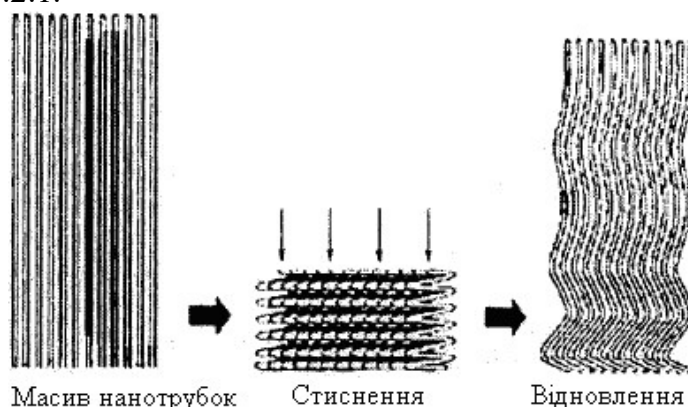


Рис. 10.2.1. Ілюстрація характеру вертикального стиснення масиву ВНТ (після зняття навантаження спостерігається майже повне відновлення висоти ВНТ)

Вимірювання показали, що після кожного стиснення ВНТ відновлюють свою початкову товщину в кінці кожного циклу. За 1000 циклів товщина плівки "лісу" зменшувалася з 860 до 720 мкм. Швидкість руху відновлення вершин ВНТ при знятті навантаження складає 2 мм/с, що істотно більше аналогічного часу, характерного для відновлення пінних полімерних матеріалів. Для стиснутих шарів ВНТ характерні

хвилеподібні вигини з довжиною хвилі, що залежить від початкової товщини шару. Для шару завтовшки 860 нм довжина хвилі складає 12 нм, а при товщині 1200 нм – довжина хвилі рівна 25 нм.

Дослідження кривих залежності напруги від деформації показало, що має місце значний гістерезис, що вказує на ефект поглинання механічної енергії при стисненні, що можливо пов'язано з тертям нанотрубок між собою. Таким чином, виявлено цікаве колективне явище, пов'язане з незвичайними механічними властивостями ВНТ.

При вигині ВНТ проявляється явище еластичності, утворюються своєрідні вузли, здатні пружно розподілятися. Ця властивість відрізняє ВНТ від більшості інших матеріалів. Значення теплопровідності λ при різних температурах для ВНТ з індексами хіральності (10, 10) показані на рис.10.2.2. Видно, що при кімнатній температурі λ досягає ≈ 6600 Вт / (м·К).

Питомий електричний опір ρ_e вдалося вивчити тільки в 1996 р. Виявилось, що ρ може приймати значення від $5 \cdot 10^{-8}$ до $0,008$ Ом·м; таким чином мінімальна величина ρ на порядок менша, ніж у графіті. ВНТ з мінімальним опором можуть пропускати струм величезної сили – $1,8 \cdot 10^{14}$ А. При температурі 250 °С такий струм зберігається протягом 2 тижнів без руйнування ВНТ за рахунок електроміграції. Ще однією особливою властивістю ВНТ є здатність до автоелектронної емісії, при цьому напруженість електричного поля (створюваного зовнішнім джерелом) в зоні "головки" ВНТ в сотні разів перевищує об'ємну напруженість. Ця властивість реалізується в аномально високих значеннях густини струму емісії ($\approx 0,5$ кА/м) при порівняно малій зовнішній напрузі (≈ 500 В).

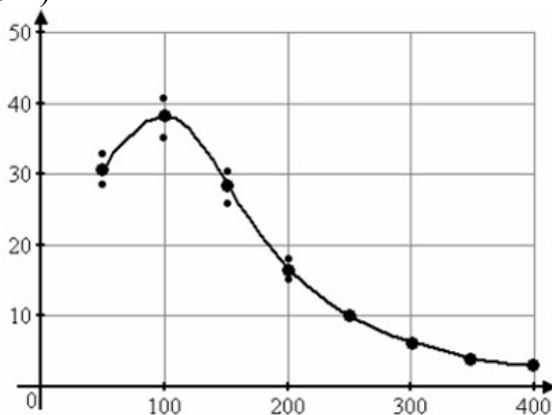


Рис. 10.2.2. Графік залежності теплопровідності (λ) ВНТ від температури (T , К)

При напруженості електричного поля, рівній 1,6 МВ/м, робота виходу електронів з ВНТ рівна $1,60219 \cdot 10^{-19}$ Дж, що робить їх кращим матеріалом для автоемісійних (холодних) катодів. Характерною властивістю ВНТ є їх здатність поглинати рідкі або газоподібні речовини. Відстань між графеновими шарами в багат шаровій ВНТ (0,34 нм) достатня для того, щоб всередині трубки могла розміститися деяка кількість речовини. Ця речовина може проникнути всередину ВНТ під дією зовнішнього тиску, або внаслідок капілярних сил. Визначено, що в порожнини ВНТ можуть проникати рідини, що мають поверхневий натяг нижчий 200 мН/м. Синтезовані ВНТ, заповнені надпровідним матеріалом (TaC), що відкриває перспективу використання НТ у технології напівпровідників.

Вуглець у вигляді ВНТ набуває незвичайних магнітних властивостей. Зокрема, виявляється велика негативна магнітна сприйнятливості ВНТ, що вказує на їх діамагнітність, і що швидше за все, обумовлено переміщенням електронних струмів по колу. З розгляду рис. 10.2.3. видно, що залежність магнітної сприйнятливості ВНТ від температури істотно відрізняється від інших форм вуглецю. Слід зазначити, що вищезгадані властивості ВНТ можуть бути значно посилені за рахунок застосування додаткових маніпуляцій з ними.

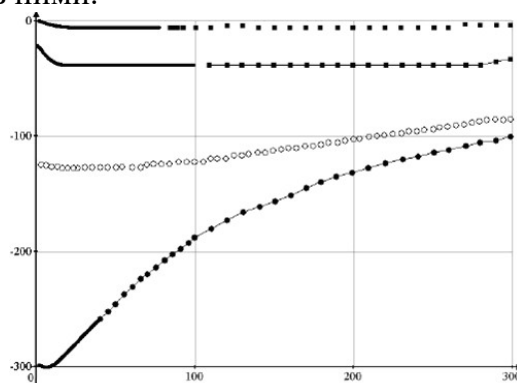


Рис. 10.2.3. Температурні залежності магнітної сприйнятливості χ для різних форм вуглецю: 1 – кристалічний фуллерен C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – активне вугілля; 4 – графіт піролітичний; 5 – ВНТ

Існують такі напрямки можливих досліджень в області вдосконалення якісних параметрів ВНТ : багатостадійне, цільове очищення, солюбілізація, самозбірка і полімеризація, модифікація шляхом функціоналізації (приєднання функціональних груп), інтеркалювання, адсорбція і хемосорбція, декорування, заповнення внутрішніх областей, тощо.

10.3. Способи отримання ВНТ

Існують три основні способи синтезу ВНТ:

- дуговий;
- лазерної абляції;
- піроліз вуглеводнів.

10.3.1. Дуговий спосіб

Найбільш поширений метод отримання ВНТ, що використовує термічне розпилювання графітового електроду в плазмі дугового розряду, який горить в атмосфері гелію (He). Метод був започаткований в 1991 р. японським ученим С. Іджімою, він відрізнявся від методу отримання фуллеренів тим, що електроди не торкалися між собою, а знаходилися на деякій відстані один від одного під час горіння дуги. У цих умовах вуглець, що випаровується з анода конденсується на катоді у вигляді осаду, переважно циліндричної форми.

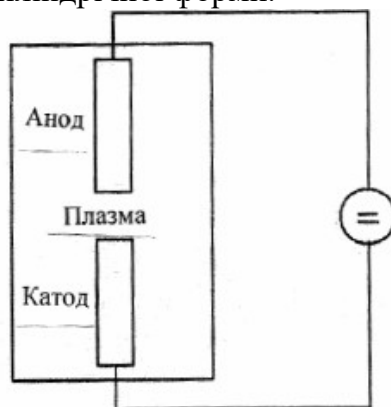


Рис. 10.3.1.1. Схема розпилювання графіту в плазмі електричної дуги (два графітові електроди використовуються для створення електричного дугового розряду в інертній газовій атмосфері)

Завдяки даному методу були отримані вуглецеві нанотрубки у формі гострих голок діаметром від 4 до 30 нм і довжиною 1 мкм на негативному кінці вуглецевого електроду при постійному струмі дугового розряду. Графітові електроди розташовувалися в об'ємі, заповненому аргоновим середовищем, де $P = 100$ торр (рис. 10.3.1.1.).

Вивчення структури голок за допомогою просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) показало, що кожна голка складається з коаксіальних трубочок, вкладених одна в одну, які, у свою чергу, складаються з гексагональних сіток графіту, у вузлах яких розташовані атоми вуглецю. Таких трубочок може бути від 2 до 50. Кожна одношарова трубочка отримана шляхом вирізування стрічки з графітового листа в будь-якому напрямі і згортання цієї стрічки таким чином, щоб вийшла так звана "безшовна" трубочка, тобто навитий навколо осі гелікоїд. Кут скручування може мінятися від трубки до трубки, а також усередині однієї трубочки. Вершини

вуглецевих нанотрубок закриті ковпачками-капельюшками, що складаються з шестикутників і п'ятикутників, як це має місце в структурі молекули фуллерену C_{60} .

Вивчення морфології зростання ВНТ, синтезованих в електричній дузі, з допомогою ПЕМ показало, що є багато варіацій по формуванню нанотрубки, особливо біля її вершини. Сконструйовані топологічні моделі показали, що п'ятикутники і шестикутники відіграють ключову роль.

Майже одночасно в 1993 р. були синтезовані ОВНТ, при цьому в процес отримання введені нові елементи. Камера, де генерувалася електрична дуга, наповнювалася сумішшю метану при тиску 10 торр і аргону при тиску 40 торр. У центрі камери електроди розташовувалися вертикально. Нижній електрод (анод) мав вузьку і глибоку порожнину, в яку закладалася вузька смужка заліза. Струм дуги складав 200 А, а напруга між графітовими електродами 20 В. Критичними для отримання ОВНТ були три компоненти: аргон, залізо і метан. Отримані зразки ОВНТ були у вигляді трійників, зібраних в зв'язки. Діаметр нанотрубок мінявся від 0,7 до 1,65 нм. Електрична дуга генерувалася між графітовими електродами за наявності в реакторі гелієвої атмосфери і тиску 500 торр. Анод мав отвір який заповнювався сумішшю металевих каталізатора (Ni/Co, Co/Y або Ni/Y) і графітового порошку. Параметри електричної дуги: струм 100 А і напруга 30 В. Отриманий матеріал містив до 80 % сплутаних вуглецевих нано зв'язок діаметром від 5 до 20 нм, що складаються у свою чергу з ОВНТ діаметром від 1,4 до 1,7 нм. Кожна зв'язка містила до декількох десятків ОВНТ. Таким чином, методом розпилювання графітового анода з каталізатором в електричній дузі можна отримати ОВНТ у вигляді зв'язок, не дуже придатних для практичного використання, проте це вносить певний вклад для вивчення одновимірних вуглецевих наноструктур.

Модифікація методу, що полягала в знаходженні оптимальних параметрів: тиску He, величини струму дуги, напруги і зазору між електродами – дозволила збільшити вихід нанотрубок. Установка підключається до вакуумної лінії з дифузійним насосом і до джерела газоподібного He. Безперервний потік He при постійному тиску є більш переважаючим, ніж статична газова атмосфера.

На рис.10.3.1.2. представлена схема установки для отримання ВНМ, що використовує дуговий спосіб синтезу в його класичній інтерпретації. У дуговому розряді між анодом і катодом при напрузі 20.25 В, стабілізованому постійному струмі дуги 50.100 А, та міжелектродній відстані 0,5.2 мм і тиску He 100.500 торр відбувається інтенсивне розпилювання матеріалу анода. Частина продуктів розпилювання, що містить графіт, сажу і фуллерени, осідає на охолоджуваних стінках камери, частина, що містить графіт і багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ), осідає на поверхні катода.

На вихід нанотрубок впливає безліч чинників. Найбільш важливим є тиск He в реакційній камері, який в оптимальних, з погляду виробництва ВНТ, умовах складає 500 торр. Іншим важливим чинником є струм дуги. Максимальний вихід ВНТ спостерігається при мінімально можливому струмі дуги. Ефективне охолодження стінок камери і електродів є також важливим для уникнення розтріскування анода і його рівномірного випаровування, що впливає на вміст ВНТ в катодному депозиті (на рис. 10.3.1.2. стрілками показаний напрям руху охолоджуючої рідини). При використанні циліндричних електродів діаметром 12,5 мм напруга дуги складала 17.20

В, струм змінювався в діапазоні 110.130 А. При цьому 90 % маси анода осідало на катоді.

Використання автоматичного пристрою підтримки міжелектродної відстані на фіксованому рівні сприяє збільшенню стабільності параметрів дугового розряду і збагаченню нанотрубками матеріалу катодного депозиту. Додавання в зону реакції атомів металів 3d-групи істотним чином змінює морфологію продуктів конденсації і збільшує продуктивність.

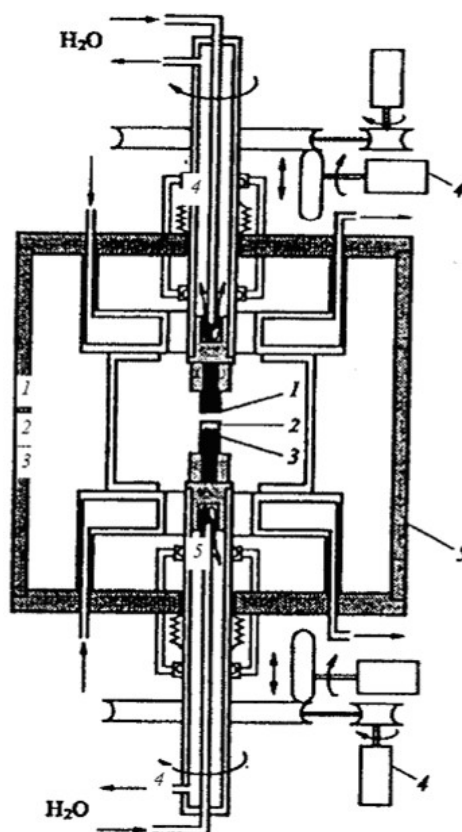


Рис. 10.3.1.2. Схема установки для отримання вуглецевих нанотрбук: 1 – графітовий анод; 2 – осад, що містить ВНТ; 3 – графітовий катод; 4 – пристрій для автоматичної підтримки міжелектродної відстані на заданому рівні; 5 – стінки камери

У роботі використовувалася стандартна установка електродуги, в якій дуга горіла при тиску He 660 торр. Катодом був графітовий стержень завдовжки 40 мм і діаметром 16 мм, анодом – графітовий стержень завдовжки 100 мм і діаметром 6 мм із висвердленим відвором завглибшки 40 мм і діаметром 3,2 мм, заповненим сумішшю металевго каталізатора і графітового порошку. Падіння напруги між електродами складало 30 В при струмі дуги 100 А і зазором між електродами 3 мм. Як каталізатор використовувалися суміші: Ni/Co, Co/Y або Ni/Y з різним процентним вмістом атомів металу по відношенню до вуглецю. Знайдено оптимальне співвідношення концентрації металів (1 % Y і 4 % Ni), при якому осадження вуглецевих продуктів конденсації спостерігалось у вигляді:

1) сажі на стінках реакційної камери;

- 2) павутини між катодом і стінками реакційної камери;
- 3) депозиту на катоді;
- 4) пористого обідка навколо катода.

У всіх продуктах конденсації були виявлені протяжні структури, концентрація яких залежала від місця осадження. Дослідження показали, що сажа із зон 1, 2 і 4 містила ОВНТ, частинки каталізатора, оточені аморфним вуглецем або графеновими шарами, частинки сажі різного ступеня структуризації. ОВНТ були організовані в пучки з діаметром від 5 до 20 нм. Міжосьова відстань в пучку для ОВНТ діаметром 1,4 нм складала 1,7 нм. Розподіл діаметрів НТ, відносна концентрація і структура нанотрубного матеріалу визначалися типом використовуваного каталізатора, а також параметрами дугового розряду. Було встановлено, що використання металів 3d-групи (Co, Ni, Fe) сприяє отриманню ОВНТ з розкидом діаметрів від 0,7 до 2,0 нм, з максимумами 0,84; 1,05 і 1,4 нм.

Найбільш висока ефективність отримання ОВНТ досягається при використанні змішаних каталізаторів, в склад яких входять два або три метали 3d-групи. Окрім цього, ефективною для отримання ОВНТ виявилася і група платини. Наприклад, при розряді постійного струму 70 А в гелієвій атмосфері, тиску 100-600 торр, з композитним анодом заповненим сумішшю металевого (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) і графітового порошоків в масовому співвідношенні 5:1, продукти термічного розпилювання осідали на стінках камери, бічній і торцевій поверхнях катода. Міжелектродна відстань підтримувалася на рівні 1.2 мм, а напруга – 25 В.

Матеріал катодного осаду, за даними просвічуючої електронної мікроскопії, містив заповнені металом багатошарові поліедричні наночастки від 20 до 200 нм. Сажа, зібрана із стінок розрядної камери і бічної поверхні катода, містила сферичні частинки металевого каталізатора розміром 5.30 нм, оточені аморфним вуглецем. Утворення ОВНТ діаметром 1,3-1,7 нм, довжиною 10-200 нм спостерігалось при використанні в якості каталізатора Rh, Pd і Pt. У разі Rh спостерігалися каталітичні частинки з виростаючими на них ОВНТ, що створювали структуру, схожу на "морського їжака". Матеріал, зібраний з бічної поверхні катода, виявився більш багатим на ОВНТ, аніж матеріал із стінок розрядної камери. Варто зазначити, що зростання ОВНТ спостерігалось на каталізаторах Ce, Gd, La, Mn, Sc, V, Zr і не спостерігалось на Co/Ru, Ni/B, Cu, Ti.

Відмінною особливістю даного способу синтезу ВНМ є те, що саме з його допомогою отримують найбільш якісні ОВНМ завдовжки до декількох мікрометрів з близькими морфологічними показниками і малим діаметром (1.5 нм). Разом з тим слід зазначити, що досягнення такої високої якості пов'язане з великими технологічними труднощами, пов'язаними в першу чергу з необхідністю здійснення багатостадійного очищення продукту від включень сажі й інших домішок. Процентний вихід ОВНТ не перевищує 20.40 %.

На стабільність протікання технологічного процесу, а отже і на якість ВНТ, впливає безліч чинників. Це – напруга, сила і густина струму, температура плазми, загальний тиск в системі, властивості і швидкість подачі інертного газу, розміри реакційної камери, тривалість синтезу, наявність і геометрія охолоджуючих пристроїв, природа і чистота матеріалу електродів, співвідношення їх геометричних розмірів, а

також ряд параметрів, яким важко дати кількісну оцінку, наприклад швидкість охолодження вуглецевої пари, тощо.

Така величезна кількість керуючих параметрів, значно ускладнює регулювання процесу, апаратне оформлення установок синтезу і ставить перешкоду для їх відтворення в масштабах промислового застосування. Це також створює труднощі при моделюванні дугового синтезу ВНМ.

10.3.2. Лазерне випаровування графіту

У 1995 р. група Р. Смоллі повідомила про синтез ВНТ лазерним випаровуванням (абляцією). Пристрій використаної установки показано на рис. 10.3.2. Імпульсний або безперервний лазер використовувався, щоб випарувати графітову мішень в розігрітій до 1200 °С печі. Камера в печі була заповнена гелієм або аргоном з тиском в межах 500 торр. В ході випаровування сформувалося дуже гаряча хмара пари, яка потім розтягувалася і швидко охолоджувалася. Молекули і атоми вуглецю конденсувалися, формуючи великі молекули, включаючи фуллерени. Каталізатори також починали конденсуватися, але з меншою швидкістю, і, приєднуючись до вуглецевих молекул, запобігали їх закриттю. З цих початкових скупчень молекул вуглецю утворювалися ВНТ, до тих пір, поки частинки каталізатора не ставали дуже великими або поки не охолоджувалися достатньо, щоб вуглець більше не міг дифундувати крізь поверхні частинок каталізатора. Також можливе те, що частинки каталізатора покривалися шаром аморфного вуглецю і не могли більше його адсорбувати, тому ріст ВНТ зупинявся.

У випадку чистих графітових електродів відбувається синтез БВНТ, а однорідні ОВНТ синтезують при використанні суміші графіту з Co, Ni, Fe, Y. Лазерне випаровування призводить до високої продуктивності при синтезі ОВНТ, а нанотрубки мають і кращі властивості і вужчий розподіл за розмірами, аніж ОВНТ, виготовлені при дуговому розряді.

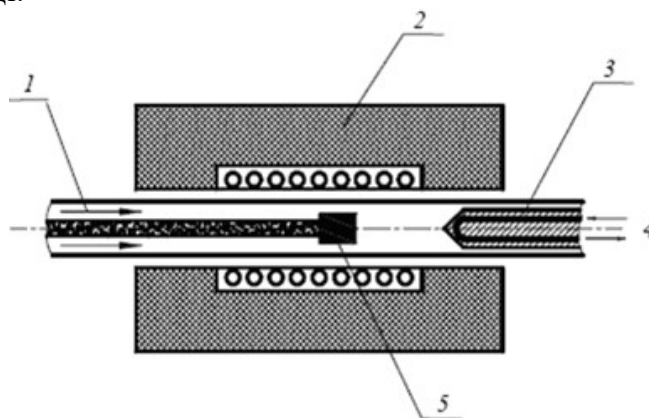


Рис. 10.3.2. Схема апарату для виробництва ВНТ методом лазерного випаровування графіту: 1 – інертний газ; 2 – піч; 3 – охолоджувальний мідний колектор; 4 – охолоджуюча вода; 5 – графітова мішень

До складу сажі, яка отримується, входять 30.35 % ВНТ, близько 20 % аморфного вуглецю: 12.15 % фуллеренів, 12.15 % вуглеводнів, 5.10 % графітизованих наночасток,

до 10 % металів (Co і Ni), 1,2% кремнію. На ефективність даного методу значно впливає склад каталізатора. Найчастіше це біметали (Ni/Co, Ni/Fe, Co/Fe, Pd/Pt).

Лазер на вільних електронах із субпікосекундною частотою імпульсів, потужністю 1 кВт при піковій щільності $5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² і нагріванні в мішені, що обертається, в печі з температурою 1000 °С, дозволяє отримати 1,5 г/год ОВНТ. Передбачається, що при збільшенні потужності до 10 кВт можна досягти продуктивності 45 г/год.

В даному методі, в порівнянні з дуговим, число параметрів, що визначають продуктивність і морфологію ВНТ є значно меншим. Тому перспектива цього способу синтезу ВНТ, як об'єкту промислового застосування, представляється більш реальною. Разом з тим слід зазначити, що реалізація лазерного синтезу передбачає використання дуже дорогого і складного в експлуатації устаткування, й вимагає великої кількості затратної енергії. Утворення вуглецевої пари відбувається при 3000 °С з твердої фази (мішені) в сильно нерівноважному стані. Сформовані таким чином нанотрубки змішані з матеріалом мішені, що робить складним очищення, а отже, практичне використання отриманого матеріалу.

10.3.3. Синтез ВНМ з вуглецевмісних газів

По початковій сировині можна виділити дві групи процесів, перша з яких включає диспропорціонування СО, друга – піроліз вуглеводнів. Роботи вченого Р. Смоллі поклали початок створенню процесу HiPCO (The High pressure CO – високий тиск СО) – методики для каталітичного виробництва ОВНТ в безперервному потоці СО (початкова сировина) з використанням Fe(CO)₅ в якості залізовмісного каталізатора. Нанотрубки отримують, пропускаючи СО, змішаний з Fe(CO)₅, крізь нагрітий реактор. Схема реактора для проведення процесу HiPCO показана на рис. 10.3.3.1. Цим методом були виготовлені нанотрубки діаметром всього 0,7 нм, які, як передбачається, мають найменші розміри досяжних хімічно стійких ОНТ. Середній діаметр отриманих ОНТ в процесі HiPCO складає приблизно 1,1 нм.

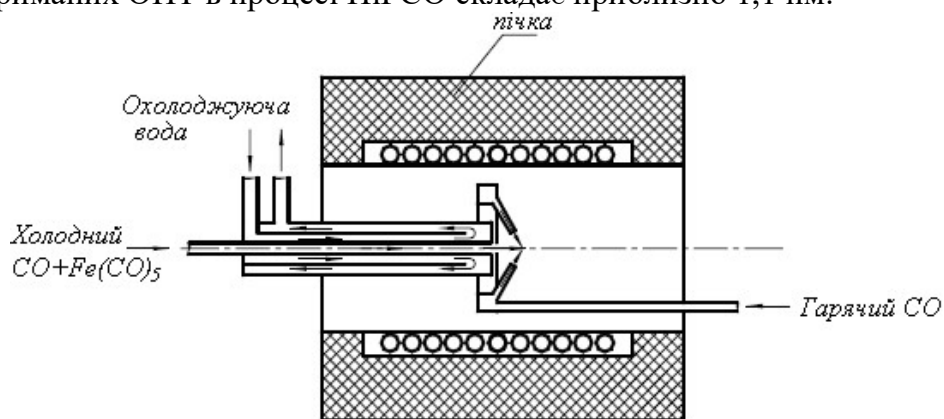


Рис. 10.3.3.1. Схема процесу HiPCO

В університеті м. Оклахома (США) розроблений процес CoMoCAT (Co/Mo - каталізатор). У цьому способі вуглецеві матеріали вирощують диспропорціонуванням СО при $t = 700-950$ °С. Методика базується на унікальному складі каталізатора Co/Mo,

який уповільнює спікання частинок Со і тому уповільнює процес формування небажаних форм вуглецю. У ході реакції Со відновлюється від оксидного стану до металевого. Одночасно Мо перетворюється у форму карбіду Mo_2C . Кобальт виступає в ролі активного центру диспропорціонування СО, тоді як елемент Мо виконує подвійну роль. З одного боку, його наявність стабілізує добре розсіяний Co^{2+} , з іншого, уповільнює утворення небажаних форм вуглецю.

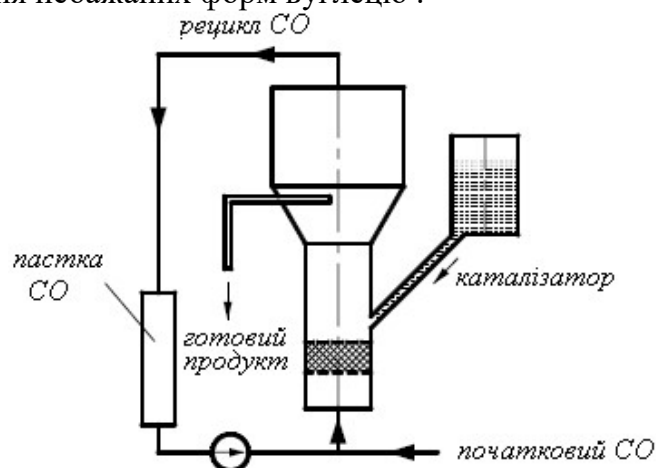


Рис. 10.3.3.2. Схема апарату для проведення процесу СоМоСАТ

Управляючи температурою й іншими параметрами процесу, метод дозволяє синтезувати ОВНТ з різними діаметрами. Приведена залежність діаметру ОВНТ від температури проведення процесу:

t, °C	d, нм
750	0,85...0,95
850	0,9...1,25
950	1,00...1,40

До істотних недоліків процесу НіРСО слід віднести проблеми проведення процесів диспропорціонування СО, які складно подолати, особливо у великих об'ємах, через необхідність подачі холодного СО в зону з високою температурою. Процес СоМоСАТ заснований на використанні унікального і, як наслідок, дорогого катализатора. Крім того СО є токсичним газом і представляє значну небезпеку при його використанні в промислових умовах.

Інша група процесів синтезу (піроліз) із вуглевмісних газів включає значно більше варіантів. Піролізу можуть піддаватися будь-які вуглецевмісні речовини. Описано, зокрема, отримання нановолокна (НВ) піролізом простих вуглеводнів парафінового ряду – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 і C_5H_{12} (першими були роботи, виконані в Інституті каталізу ім. Г.К. Бореськова, і в Північно-східному університеті, м. Бостон, США). Численні публікації присвячені піролізу C_2H_2 , вивчений піроліз таких вуглеводнів, як C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 , метилацетилен.

Насичені циклічні вуглеводні представлені циклогексаном, ароматичні вуглеводні – C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$, поліароматичні – поліфеніацетиленом, піридином і піреном, кетон – ацетоном, спирти – метанолом і етанолом. До цього ряду можна додати поліетилен і поліпропілен, CH_3CN , етилендіамін, трипропіламін,

2-аміні-4,6-дихлоро-s-триазин. Запатентовані способи отримання ВНТ з вуглеводнів з такими гетероатомами, як О, N, S, а також СІ. Для виробництва ВНТ можна використовувати газ і рослинну сировину, зокрема – камфору. З вищепереліченого випливає, що як джерело вуглецю для процесів синтезу ВНМ можуть використовуватися практично будь-які вуглецевовмісні гази. Проте, при створенні технології промислового синтезу ВНМ доцільно вибирати найбільш доступні і дешеві гази, що забезпечують високу продуктивність наприклад, метан або пропан-бутанові суміші.

Піроліз вуглеводнів. За способом організації процеси піролізу можна розділити на дві групи: з каталізатором на носіїві і з летючим каталізатором. У першому випадку активний компонент каталізатора вводять в реакційну зону на підкладці або носіїві в твердому вигляді, в другому – у вигляді пари або розчинів, розпиленних в тонкі краплі. Як пара використовують карбоніли, фталоціаніни, металоцени й інші з'єднання металів, як, наприклад, – карбоніли металів в толуолі. "Розчинний" варіант реалізують в інжекторних реакторах.

Прикладом проведення процесу з летючим каталізатором є пристрій, що містить дві зони нагріву, виступає в ролі реактора. Суміш камфори і фероцену з кварцовою підкладкою поміщається в центр труби, на рівній відстані від зон нагріву. Після нагріву печі, підкладка зміщується в зону з меншою температурою, де камфора і фероцен випаровуються при 200 °С і піддаються піролізу в зоні з температурою 900 °С, у струмі аргону 50 мл/с. Після 15 хвилин нагрів відключається. При охолодженні до кімнатної температури отримують вуглець, осаджений на кварцовій підкладці і внутрішній стінці кварцової труби, в зоні з високою температурою. Ці процеси недостатньо поширені, відсутні відомості про їх застосування в широких масштабах, проте дослідження даного методу вносить суттєвий вклад в розвиток науки.

Однією із властивостей процесів з каталізатором на носіїві є значно більша кількість ВНТ і ВНВ, отримуваних на одиницю маси каталізатора. Величина питомого виходу при синтезі ОВНТ зазвичай менша, аніж при отриманні БВНТ. Ще одним параметром, що визначає ефективність процесів з каталізатором на носіїві, є питома продуктивність по каталізатору, тобто кількість ВНТ або ВНВ, що отримуються на одиницю маси каталізатора в одиницю часу (г/гкат·с).

Використовують різноманітні способи активування процесу: термічний (зовнішній нагрів реактора, гаряча нитка, часткове спалювання вуглеводню), плазмовий (різні види розрядів), лазерний (селективне збудження коливальних мод), за допомогою електричного потенціалу на підкладці, комбінований (гаряча нитка і розряд, селективне збудження і розряд).

Піролітичні способи допускають матричний синтез шляхом, наприклад, вирощування ВНТ і ВНВ на каталізаторі, введеному в нанопори мембран. Тільки каталітичним піролізом, використовуючи можливості процесу хімічного осадження з газової фази, можна отримувати структуровані осадження ВНТ і ВНВ на підкладках з каталізатором, нанесених у вигляді впорядкованих острівців, смуг і будь-яких фігур, тобто виготовляти елементи приладів. Продуктами даного процесу, який класифікується як газофазне хімічне осадження (ГФХО) або CDC-процес, є ВНМ – ОВНТ, БВНТ і ВНВ. Періодичні процеси реалізують, як правило, в трубчастих реакторах, типова схема якого представлена на рис. 10.3.3.3.

В умовах проведення процесу зазвичай немає термодинамічних обмежень на утворення кристалічних вуглецевих відкладень, і хід процесу визначають кінетичні закономірності. Нагріту до температури піролізу (550-1000 °С) реакційну зону продувають інертним газом (Ar, He), потім всередину подають вуглецевмісний газ. Рухомий уздовж каталізатора газ дифунує крізь його шар і сорбується на поверхні активних центрів (метал), де протікає ряд послідовних хімічних реакцій, кінцевими продуктами яких є вуглець і водень.

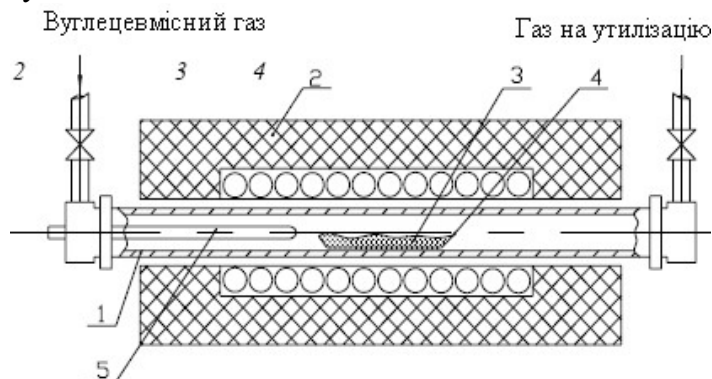
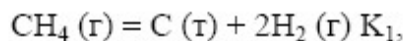


Рис. 10.3.3.3. Схема горизонтального періодичного ректора для піролізу вуглецевмісних газів: 1 – кварцова труба; 2 – ізоляція; 3 – під з резистивним обігрівом; 4 – шар каталізатора; 5 – термопара

Для загальної реакції утворення з газоподібного метану $\text{CH}_4(\text{г})$ графіту – стандартного стану твердого вуглецю $\text{C}(\text{т})$:



де K_1 – константа рівноваги реакції, активність метану $a_{\text{т}}$ можна визначити із співвідношення:

$$a_{\text{т}} = K_1 \left(P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \right),$$

де P_{CH_4} – рівноважний тиск метану; P_{H_2} – рівноважний тиск водню. Проте в результаті відбувається утворення не більш термодинамічно стабільного графіту, а метастабільної форми вуглецю – вуглецевого волокна. Тому, приймаючи $\text{C}(\text{т}) = \text{C}(\text{в}) K_2$, енергію утворення Гібса $G_{\text{в}}$ для вуглецевого волокна і активність $a_{\text{в}} = \exp(G_{\text{в}} / RT)$, отримуємо умову, при якій утворення волокна термодинамічно дозволено: $a_{\text{т}} > a_{\text{в}}$ (г – графіт, т – твердий вуглець, в – волокно).

Властивості піролітичних ВНМ відрізняються від властивостей наноструктур, отриманих дуговим і абляційним методом. Як правило, вони містять більшу кількість дефектів, мають широкий діапазон розсіяння діаметральних розмірів і довжини, великі міжшарові відстані. Піролізні способи синтезу вимагають ретельного підходу до вибору використовуваних параметрів, вивчення і оптимізації кінетичних характеристик процесу. В цьому випадку вдається отримати ВНМ з дуже високими якісними показниками, у тому числі і ОВНТ.

Основні параметри, що впливають на структуру, морфологію і властивості піролітичних ВНМ:

- склад газової суміші;

- природа каталітичних систем;
- температура і тиск;
- тривалість процесу;
- умови здійснення фазових перетворень, що визначаються конструкцією реактора.

Для отримання ВНМ даним способом найчастіше використовують диспропорціонування монооксиду вуглецю, розкладання: метану, бутану, етилену, пропилену, ацетилену. Хімічна природа використовуваного газу істотного впливу на морфологію нановуглецевих відкладень не вносить. Використання СО призводить до отримання трубок з менш ніж 20 нм діаметром. При створенні умов для отримання ВНМ в значних кількостях, слід прийняти до уваги, що зв'язок продуктивності і якості отриманого матеріалу, залежно від виду газової сировини, виявляється кінетикою процесу. Важливою є також доступність сировини і безпека виробництва. Доволі важливо добитися мінімальної присутності в продукті аморфного вуглецю, з цією метою застосовують розбавлення вуглеводню воднем. З метою пасивації активних каталітичних частинок, що перешкоджає їх закоксуванню і втраті активності, застосовують також аміак, а для збільшення виходу ВНМ додають СО.

Найважливішим компонентом піролітичного методу синтезу ВНМ є природа каталітичної системи. При цьому слід враховувати не тільки склад, але і спосіб його приготування, і нанесення на підкладку. Коло використовуваних, для отримання ВНМ, піролізом вуглеводнів є достатньо широке. В основному використовуються метали 3d-групи – залізо, нікель, кобальт і їх бінарні суміші і сплави з іншими металами: Co/Fe, Fe/Mo, Co/Mo, Fe/Cu.

Використання бінарних складів може призвести до підвищення ефективності процесу зростання ВНМ. Для ефективного зростання нанотрубок необхідно, щоб активні центри каталізаторної маси мали малі розміри. Використання високодисперсних порошків з мікрометричними розмірами, що досягається шляхом механічного дисперсування, являється малоефективним.

При синтезі каталізаторів використовують різні носії, застосовуючи при цьому методи осадження, імпрегнування, нанесення суспензій на підкладку, термічне розкладання, тощо. Як носії використовують нелеткі оксиди і гідроксиди металів (Mg, Ca, Al, La, Ti, Y, Zr), цеоліти, селікатгелі, пористий Si, алюмогель, тощо. Роль носіїв – запобігання спікання металевих частинок каталізатора, забезпечення їх рівномірного розподілу в каталізаторній масі. Вибір носія визначається рядом чинників, головний з яких – рівень складності видалення носія з ВНМ по закінченні процесу синтезу. У цьому сенсі досить перспективним є оксид магнію (MgO), що легко видаляється з продукту кислотною обробкою.

Важкодосяжна однорідність розподілу активних частинок каталізатора в носіїві може бути досягнута застосуванням золь-гель-методів приготування. Наприклад, каталізатор на основі заліза готували шляхом гідролізу тетраетилсилоксану у водному розчині нітрату заліза. Подальший відпал при 450 °C і тиску 10–2 торр дозволив отримати частинки SiO₂ з однорідними порами, зайнятими наночастками FeO. Доволі перспективним носієм може бути пористий кремній, що містить після електрохімічного травлення мікропори (< 2 нм), але він потім достатньо складно видаляється з ВНМ.

Варто зазначити, що доволі важливу роль у вищерозглянутих процесах відіграє каталізатор. Також необхідно також констатувати, що кількість активного металу в каталізаторній масі може бути фактором регулювання параметрів отримуваних ВНМ і, зокрема, їх діаметрів. Проведені в РХГУ ім. Д.І. Менделєєва дослідження на Ni/MgO каталізаторі при піролізі C_2H_2 виявили наступний ефект:

N_1/Mg	2:1	1:3	1:5	1:10	1:20
$T, ^\circ\text{C}$	510	580	620	630	650
$D_{\text{ВНМ}}, \text{нм}$	35	-	21	17	13

Для отримання результату експериментатори поступово підвищували і температуру процесу.

10.3.4. Механізм росту вуглецевих наноструктур

Першою і основною стадією процесу зростання вуглецевих наноструктур є гетерогенна реакція піролізу вуглеводню на поверхні металу каталізатора. Утворення ВНМ протікає по механізму "циклу карбиду", згідно якого молекула вуглеводню, хемосорбуючи на поверхні металевго каталізатора, зазнає послідовного відриву атомів водню, з подальшим проникненням атома вуглецю через дану поверхню в об'єм металевої частинки каталізатора. При цьому утворюється карбід металу або твердий розчин вуглецю в металі. Карбіди металів можуть бути або проміжними, або побічними продуктами процесу росту вуглецевих волокон. Варто зазначити, що утворення карбідів металів не є обов'язковим процесом, що сприяє росту вуглецевих структур на поверхні каталізаторів.

Друга стадія утворення вуглецевого волокна вимагає детальнішого вивчення, оскільки безпосередньо базується на механізмі зародження і росту вуглецевих структур на металевих каталізаторах. Процес протікає завдяки дифузії вуглецю (від однієї ділянки поверхні каталітичної частинки, на якій розкладається вуглеводень, до іншої, на якій відбувається осадження вуглецю) причому шар металу поблизу поверхні росту ВНВ знаходиться в стані насичення вуглецем (рис. 10.3.4.1.).



Рис. 10.3.4.1. Модель зростання вуглецевих відкладень: на поверхні 1 каталітичної частинки відбувається адсорбція і розкладання вуглеводню; на поверхні 2 – зростання ВНВ

Дифузія вуглецю проходить від області з високим хімічним потенціалом вуглецю до області, де він нижчий. При цьому можливі два випадки: або дифузія відбувається переважно через градієнт температури, або через концентрацію атомів С

в розчині. Загалом прийнято, що дифузія вуглецю через об'єм частинки каталізатора є стадією процесу з лімітованою швидкістю росту вуглецевих волокон.

Якісний опис утворення ВНТ різних типів з єдиної точки зору, розглядається як механізм пара – рідина – кристал і застосовують його до різних нановуглецевих об'єктів. Зокрема, для утворення ОВНТ існує кінетична інтерпретація: відділення викривленого моношару (пентагональної шапочки) відбувається, якщо атом вуглецю має в поверхневому шарі достатню кінетичну енергію для подолання адгезії і поверхневого натягу графітового листа. Формально механізми каталітичного виникнення ВНТ ділять на вершинний і кореневий (рис.10.3.4.2.).

Утворення ВНВ на Ni-каталізаторах, протікає по механізмі, який отримав назву вершинного: частинки каталізатора знаходяться на кінчиках ВНВ, що ростуть, і переміщуються разом з ними. При цьому, каталізатор може дробитися, що призводить до розгалуження ВНТ. Ріст ОВНТ, навпаки, йде по кореновому механізму, коли частинки каталізатора залишаються на поверхні підкладки чи носія. В цьому випадку істотний внесок в механізм процесу вносить взаємодія частинок металу з підкладкою. Механізм утворення БВНТ, що мають невелике число шарів, найімовірніше, також є кореневим.

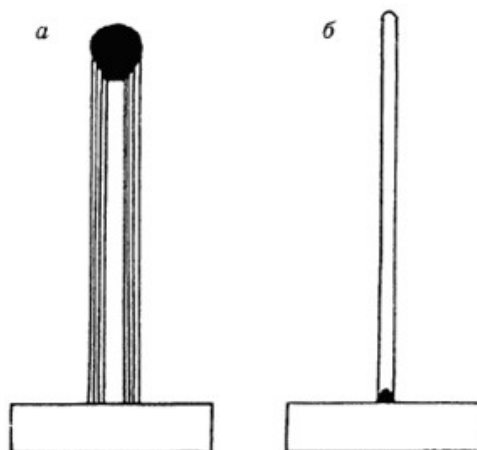


Рис. 10.3.4.2. Вершинний а) і кореневий б) механізми росту вуглецевих нанотрубок

Ріст ОВНТ, що отримуються в електричній дузі і лазерною абляцією, з вузьким розподілом по діаметрах, критично залежить від складу каталізатора. Шляхом класичного молекулярно-динамічного моделювання, використовуючи багато частинковий вуглеводневий потенціал, показано, що широкі нанотрубки, які спочатку є відкритими, продовжують рости, головним чином, у вигляді гексагональної структури.

Проте нанотрубки з вузьким розподілом по діаметру, близько 3 нм, згинаються за наявності пентагональної структури, що призводить до закриття кінця нанотрубки. Моделювання з перших принципів методом молекулярної динаміки показує, що відкриті кінці малого діаметру ОВНТ закриваються довільно, при експериментальній температурі 2000-3000 К, в графітові структури без залишкових коливальних зв'язків (рис. 10.3.4.3.).

Реактивність закритих кінців нанотрубок значно менша в порівнянні з реактивністю нанотрубок з відкритими кінцями. Можна вважати, що ріст ОВНТ підтримується з'єднанням вуглецевих атомів при закритті фуллереноподібними

шапочками. Синтез нанотрубок з малими діаметрами ($\approx 1,4$ нм) також вимагає каталізатора, і необхідно ясно представляти його роль при зростанні нанотрубок.

Більшість передбачуваних механізмів впливу каталізатора пов'язана з припущенням, що атоми металу займають позиції на відкритих краях прекурсорного фуллеренового кластера. Статистика перших підрахунків показала, що атоми кобальту або нікелю замість утворення сильних зв'язків на відкритих краях нанотрубки набувають сильної рухливості. Металеві атоми локально беруть участь у формуванні п'ятикутників, що ініціює створення закритої вершини. Атом каталізатора сприяє формуванню гексагонів з вуглецевих атомів і таким чином додатково бере участь в процесі зростання трубочки. З часом атоми металу на краях трубки мають тенденцію до агрегації. Виявлено, що енергія адсорбції, що припадає на металевий атом, зменшується із збільшенням розміру адсорбованого металевого кластера, причому кластери поступово стають менш реактивними і рухомими. Досягнувши розміру металевого кластера деякої критичної величини, енергія адсорбції кластера зменшується до рівня, що викликає лущення скупчень на краях трубки. За відсутності каталізатора на краю трубки дефекти анігілюють і, таким чином, відбувається закриття первинної трубки. Цей механізм узгоджується з експериментальним спостереженням відсутності зростання трубок при відсутності металевих частинок.

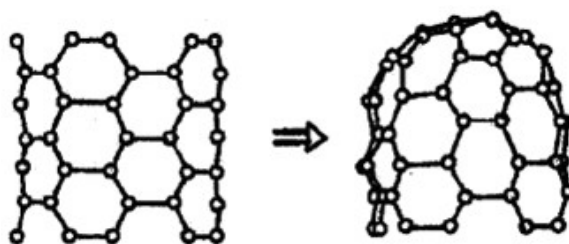


Рис. 10.3.4.3. Мимовільне закриття трубки типу "підлокітник крісла". Коливальні зв'язки на дні пасивуються атомами водню. Формування структури п'ятикутників на верху нанотрубки призводить до закриття шапочкою

Картини ПЕМ показали, що основою зародження нанотрубок є металеві наночастки, що містять вуглець, які формуються протягом процесу лазерної абляції. Передбачається, що наночастки, на поверхні яких містяться атоми вуглецю з коливальними зв'язками, забезпечують каталітичне зростання ОВНТ шляхом додавання атомів вуглецю до трубки.

Для яснішого розуміння базового механізму росту, для розрахунків використовувався метод молекулярної динаміки і тривимірний потенціал. Нанометрові розміри виступів на поверхні наночасток призводять до зародження дуже тонких трубок. Широкі сфери виділень атомів вуглецю на графітових листах не призводять до зростання нанотрубок. Моделювання міграції виділень атомів вуглецю показало, що між парою найближчих сусідніх атомів вуглецю в шарі можливе утворення зв'язку типу "зв'язок руками" (рис. 10.3.4.4.). Такі атоми вуглецю мігрують в енергетично переважаючі місця – на вершину трубки, де є більшість п'ятикутників. Парна зв'язка атомів з двома протилежними зв'язками гексагону анігілює, що призводить до

додаткового утворення гексагонів і, таким чином, реалізується вільний від дефектів механізм зростання (рис. 10.3.4.5.).

Дія того або іншого механізму визначається багатьма чинниками, серед яких головне значення, крім зовнішніх умов (температура, загальний і парціальний тиск, склад початкового з'єднання), мають розмір і склад частинок каталізатора, характер взаємодії каталізатора з носієм або підкладкою.

Для БВНТ іноді характерне зростання з розгалуженням, яке може виявлятися як різновид або вершинного або кореневого механізму. Частинка каталізатора дробиться із утворенням в першому випадку деревовидної структури, в другому – структури типу восьминога. Кореневий і вершинний ріст у ряді випадків протікають одночасно і призводять до утворенню продуктів з різною морфологією.

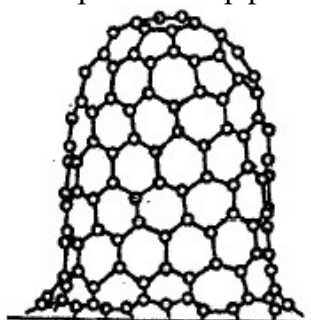


Рис.10.3.4.4. Схема основного механізму росту. Виділені вуглецеві атоми формують "дворуки ланки", які мігрують до вершини нанотрубки. Ці атоми потім об'єднуються в гексагональну вуглецеву сітку на верхній частині нанотрубки

Існує механізм класифікації механізмів піролізу ВНМ на металевих каталізаторах. Згідно цієї класифікації, до першої групи відносяться механізми, що припускають протікання процесу без залежності від джерела вуглецю, за рахунок дифузії в об'ємі частинки. Рушійною силою процесу служить різниця температур на протилежних сторонах частинки металу. Ця різниця визначає зміну розчинності вуглецю, що поглинається на одній стороні і виділяється на іншій.

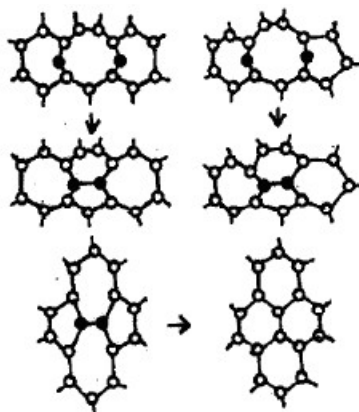


Рис.10.3.4.5. Механізм утворення гексагонів на основі нанотрубки шляхом формування зв'язку між парами зв'язаних атомів на протилежній стороні гексагонів

В даний час визнано, що градієнта температур в частинці каталізатора в більшості випадків немає. Осадження вуглецю може походити від твердого розчину вуглецю в металі в ізотермічних умовах, яке можливе при проведенні процесів з летючим каталізатором.

Друга група включає механізми, що базуються на протіканні дифузії вуглецю по поверхні частинки каталізатора. Проте це припущення представляється малоймовірним, оскільки піроліз супроводжується розчиненням вуглецю в металах, в усякому разі при температурах вище 400-500 °C.

До третьої групи віднесено механізми, основою яких є припущення про вплив металевих частинок лише на стадії ініціації утворення ВНТ. Зародки ВНТ утворюються як циліндрові ділянки в оболонці частинки металу, чи мають іншу форму і ростуть без подальшої участі металу. При піролізі вуглеводнів такий механізм не може реалізовуватися через те, що при температурах до 1000-1500 °C концентрація незв'язаних з воднем атомів або молекул вуглецю є доволі малою.

Механізми, віднесені до четвертої групи, припускають, що атоми металів або невеликі металеві кластери переміщуються по кромці зростаючої ВНТ, "заліковуючи" дефекти і забезпечуючи росту ВНТ. Такі припущення були покладені в основу "скутерного" механізму росту. Проте, вони суперечать багатьом експериментальним спостереженням і не можуть пояснити досягнутих високих лінійних швидкостей росту ВНТ.

Слід зазначити, що жодна з представлених моделей, заснованих на численних дослідженнях, не може вважатися ідеальною. Це вкотре свідчить про те, що питання моделювання цього аспекту синтезу ВНМ є найменше вивченими. Механізм росту ВНМ носить повністю залежить від технологічних параметрів процесу, устаткування, початкової сировини, складу, форми і розмірів каталізатора, тощо.

10.3.5. Утворення фуллеренів за допомогою газофазного синтезу

Газофазний синтез з використанням лазерного випромінювання для створення і підтримки плазми, в якій відбувається хімічна реакція, є доволі ефективним методом отримання молекулярних кластерів. Молекулярні кластери – нова структурна модифікація речовини, тому для вчених відкриваються нові простори для створення раніше невідомих поліморфних модифікацій речовин з нанометровими розмірами структурних елементів.

Молекулярні кластери займають абсолютно особливе місце серед речовин, що мають наноструктуру. Найбільш відомі серед них фулерени — нова алотропна модифікація вуглецю поряд із графітом і алмазом. Центральне місце серед фуллеренів належить молекулі C_{60} , яка має найвищу симетрію, і як наслідок, найбільшу стабільність. Формою молекула фулерена C_{60} нагадує покрішку футбольного м'яча і має структуру правильного усіченого ікосаедра. В молекулі фулерена C_{60} атоми вуглецю утворюють замкнуту порожнисту сферичну поверхню, що складається з п'яти- і шестичленних кілець, причому кожний атом має координаційне число, рівне трьом, і знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника. Високою стабільністю володіє також фулерен C_{70} має форму замкнутого сфероїда. Фулерени

можна розглядати як сферичну форму графіту, оскільки механізми міжатомного зв'язку в фулеренів і в об'ємному графіті доволі подібні.

Доволі новими є властивості фулеренів. Так, кристалічні фулерени є напівпровідниками з фотопровідністю при оптичному випромінюванні, а кристали C_{60} , леговані атомами лужних металів, володіють металевою провідністю і переходять в надпровідний стан при температурі 30 і вище. Перетворення кристалічного фулерену в алмаз відбувається навіть при кімнатній температурі при тиску 20 ГПа, а при нагріві фулерену до 1500 для переходу в алмаз достатньо тиску 7 ГПа (для аналогічного перетворення графіту в алмаз потрібні температура 900 до і тиск 30—50 ГПа). Розчини фулеренів мають нелінійні оптичні властивості, що виявляється в різкому зниженні прозорості розчину при перевищенні деякого критичного значення інтенсивності оптичного випромінювання.

Після відкриття молекулярних кластерів вуглецю і перших спостережень молекули фулерену C_{60} , після інтенсивних і різноманітних досліджень синтезу, будови і властивостей фулеренів було прикладено дуже великі зусилля для отримання молекулярних кластерів інших речовин. Очікувалося, що вони по аналогії з фулеренами повинні мати унікальні фізичні і хімічні властивості, які будуть іншими від властивостей відомих поліморфних модифікацій цих же речовин.

Наприклад, в ідеальній додекаедричній молекулі всі атоми розташовані на сфері, а її поверхня, отримана поєднанням найближчих атомів, складається з 12 правильних п'ятикутників. В ідеальній молекулі всі атоми титану і вуглецю мають (як у фулерені C_{60}) координацію, рівну трьом і розподілені по вершинах додекаедра таким чином, щоб титан був пов'язаний тільки з вуглецем, а шість димерів C_2 чергуються з 8 атомами Ti. Ідеальну додекаедричну структуру Ti_8C_{12} можна представити як утворений вісьма атомами Ti куб, з кожною гранню якого був пов'язаний димер C_2 . Точкова група симетрії такої ідеальної структури включає 24 елементи симетрії (повороти і віддзеркалення). Через високу симетрію ідеальна молекула металокарбону повинна бути досить стабільною.

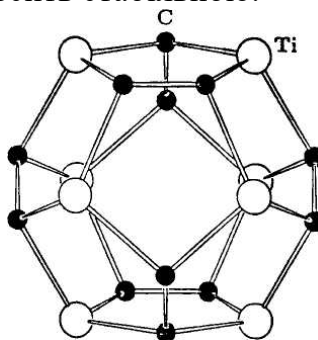


Рис.10.3.5. Стабільно заряджений кластер $Ti_8C_{12}^+$, який відповідає молекулі стехіометричного складу Ti_8C_{12} у формі пентагондодекаедра

Кластери Ti_8C_{12} були отримані методом плазмохімічного газофазного синтезу. Як інертний газ використовувався гелій, реагентами були вуглеводні (метан, етилен, ацетилен, пропілен і бензол) та пари титану, тиск газової суміші в реакторі складав 93 ГПа (0,7 мм рт. ст.). Для випаровування металевого прута титану, що обертався, і створення іонізованого пучка пари металу застосовували сфокусоване

випромінювання Nd-лазера з довжиною хвилі 532 нм. Нейтральні та іонізовані кластери виділяли з продуктів реакції і аналізували за допомогою мас-спектрометра. В мас-спектрах продуктів реакції виділявся різкий пік, що відповідає молекулі Ti_8C_{12} . Разом з нейтральними молекулами в суміші іонізованих газів утворюються стабільні іони $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$.

Існує припущення, що кластер Ti_8C_{12} є членом нового класу молекулярних кластерів і тому назва такого кластеру - металокарбон. В металокарбонах атоми перехідного металу і вуглецю утворюють структуру, подібну до клітки. Також існують інші кластери M_8C_{12} таких перехідних металів, як Zr, Hf, V, Cr, Mo і Fe. Висока стабільність кластера Ti_8C_{12} є наслідком особливої геометричної і електронної структури, властивій таким кластерам, а хімічні зв'язки в молекулі Ti_8C_{12} подібні тим, що існують у вуглецевих фулеренах. Проте на відміну від фулерена C_{60} в іонізованій або нейтральній молекулі типу M_8C_{12} є тільки п'ятичленні кільця. За формою поверхні досить стабільний кластер Ti_8C_{12} відповідає гіпотетичному нестабільному (і через це нереалізованому на практиці) фулерену C_{20} . З цього випливає, що повна подібність хімічних зв'язків в кластерах M_8C_{12} і у вуглецевих фулеренах є малоімовірна.

Дійсно, розрахунки рівноважної кристалічної і електронної структури кластера Ti_8C_{12} показали, що зв'язки атомів титану з трьома сусідніми атомами вуглецю зовсім не такі, як зв'язки в графіті або у фулерені C_{60} ; зокрема, довжини зв'язків Ti–C і C–C в Ti_8C_{12} відрізняються майже в півтори рази. Це означає, що реальний додекаедр Ti_8C_{12} є сильно деформований і спотворений. Зв'язуючі стани кластера Ti_8C_{12} утворені комбінацією d-орбіталей Ti та молекулярних орбіталей C_2 , а рівень Фермі розташований між зв'язуючими і розриваючими станами титану, що забезпечує стабільність кластера. Атоми в молекулах металокарбонів утворюють сильні зв'язки. Наприклад, енергія зв'язку, що припадає на один атом молекули Ti_8C_{12} , складає 6,1—6,7 еВ/атом. Для порівняння, ця величина в молекулі фулерену C_{60} рівна 1,4—7,6, а в карбіді титану TiC з ГЦК-структурою типу (NaCl) — 7,2 еВ/атом.

Якщо кластери Ti_8C_{12} можуть утримуватися разом силами Ван-дер-Ваальса і формувати великі кристали, як фулерен C_{60} , то об'ємний матеріал Ti_8C_{12} буде доволі стійкий на повітрі. Варто зазначити, що не дивлячись на реакційну активність Ti_8C_{12} по відношенню до багатьох речовин, взаємодія між ними протікає тільки як асоціація лігандів без розриву яких-небудь хімічних зв'язків в кластері. Це підтверджує високу стабільність металокарбонів.

При плазмохімічному газофазному синтезі спостерігається переважне утворення кластерних частинок M_8C_{12} і M_mC_n (M — Ti, Zr, Hf, V) із співвідношенням $\text{M}:\text{C} = 1,5\text{—}2,0$, а не наночастинок карбідів TiC, ZrC з ГЦК-кристалічною структурою. При аналогічному синтезі в системах Ta–C і Nb–C поряд з кластерами Ta_mC_n і Nb_mC_n по складу близькими до M_8C_{12} , утворювалися в невеликій кількості нанокристалічні частинки M_mC_n з $m \approx n$, які мали ГЦК-структуру.

При газофазному синтезі в системах перехідний метал–вуглець є можливим формування двох структур – кубічної і типу металокарбонів. Оскільки спочатку в кожній системі M–C звичайно існують кластери (або частинки) тільки одного структурного типу, то можна припустити, що вибіркове утворення тієї або іншої структури обумовлено їх термодинамічною стабільністю. Проте в ході досліджень

було виявлено, що більшість утворень кубічних наночастинок, порівняно з додекаедричними M_8C_{12} , відбувається при малій потужності лазерного випромінювання. Формування металокарбонів може відбуватися шляхом фотодисоціації кубічних наночастинок, що свідчить про високу стійкість кластерів M_8C_{12} .

Варто зазначити, що металокарбони (особливо великі кластери, що складаються з двох чи більше сполучених між собою додекаедрів) утворюються в умовах високої концентрації вуглеводню і великої потужності лазерного випромінювання, що сприяє дегідрогенізації вуглеводня, тобто при підвищеному вмісті вуглецю в плазмі. Зменшення його концентрації або пониження потужності випромінювання знижують вміст вуглецю в плазмі, внаслідок цього при відносному дефіциті вуглецю утворюються наночастинок карбідів MC з ГЦК-структурою, в яких вміст вуглецю є менший аніж в молекулярних кластерах M_mC_n . З цього випливає, що в умовах газозфазного синтезу утворення в системах $M-C$ кубічних чи додекаедричних структур у більшій мірі визначається кінетичними, а не термодинамічними чинниками.

10.4. Електронні властивості ВНТ

10.4.1. Електропровідність ВНТ

Для ВНТ встановлений однозначний зв'язок між структурою і провідними властивостями. Це залежність електронної структури ВНТ від її хіральності, яка є структурою заповнених електронних станів. Подібні стани формуються в результаті делокалізації $2s$ - і $2p$ -електронів атома вуглецю, причому $2s$ -електрони при гібридизації заповнюють області енергії нижче і вище за рівень Фермі, а $2p$ -електрони - області поблизу рівня Фермі. Зміна хіральності, а також радіусу ВНТ призводить до зміни ширини забороненої зони, яка є монотонно спадаючою функцією радіусу. Як характеристика хіральності для провідних властивостей інколи зручно ввести індекс $k = m - 2n$, тоді $k = 0$ дає металеву провідність, $k = 3(q + 1)$ характеризує вузькозонний напівпровідник, $k = 3q + 1$ і $k = 3q + 2$ - напівпровідники із з середнім значення забороненої зони.

При вимірі електропровідності нанотрубок слід звернути увагу на провідність однієї нанотрубки (одношарової чи багатошарової) і джгута матеріалу з нанотрубок. ВНТ є згорнутою в спіраль графітовою поверхнею, тому її провідність повинна відповідати провідності уздовж графітової площини. Проте, на провідність такої площини повинні впливати контакти між площинами в матеріалі з нанотрубок, а також різного роду дефекти і домішки. В результаті провідність матеріалу з нанотрубок істотно відрізняється від провідності індивідуальних нанотрубок.

Прямі виміри провідності індивідуальних ВНТ проблемні, труднощі пов'язані, з одного боку, з нано- і мікророзмірами нанотрубок, з іншого - з їх малим опором, який є нижчим за опір контактів. Таке завдання вирішується за допомогою методу АСМ: після нанесення нанотрубок на поверхню підкладки з оксиду кремнію, покриту ґратками з платинових електродів. Наконечник мікроскопу притискається до нанотрубки і викликає її вигин або контакт з сусідньою нанотрубкою. Цей прийом дозволяє відрізнити контактний опір від опору самої нанотрубки. Згідно таких вимірів опір прямолінійної ділянки одношарової нанотрубки, без зовнішнього навантаження, складає при кімнатній температурі 10 кОм, Ця величина відповідає величині одиничного кванта провідності за наявності балістичної провідності (відсутності розсіяння електрона), коли довжина пробігу електрона перевищує розмір нанотрубки і значно перевищує провідність контакту. Вигин нанотрубки на кут 105° призводить до зменшення її провідності в 100 разів. Тобто, вигин нанотрубки значно змінює її провідність. Цю властивість нанотрубок можна покласти в основу нанопристрою - перетворювача механічного сигналу в електричний і навпаки, зокрема для наномікрофону.

Важливий інтерес являє собою температурна залежність зігнутої ділянки нанотрубки, яка при цьому повинна проявляти напівпровідникові властивості. При

температурах вище 100 К ці залежності можна описати функцією $G \sim T^a$, де $a = 0,26$. Значення показника температурної залежності провідності дозволяє зробити висновок про тунельний механізм перенесення електронів через зігнуту ділянку нанотрубки. Тобто можна штучно створити тунельний перехід в нанотрубці в результаті вигину ВНТ, оскільки контакт між двома схрещеними нанотрубками також має малу провідність при кімнатній температурі і відповідає тунельному переходу.

10.4.2. Польова електронна емісія ВНТ

Явище автоелектронної емісії виникає при дії на заземлений провідник електричного поля. Для виходу електрона за межі поверхні необхідна енергія, яка перевищує роботу виходу електрона (кілька електронвольт), і при кімнатній температурі, яка є на два порядки меншою від цієї величини, вихід електрона не відбувається. Ситуація змінюється при накладанні на провідник електричного поля, достатнього для зниження і звуження бар'єру. В результаті тунельного переходу виникає електронна емісія, струм якої різко збільшується з підвищенням напруги. Автоелектронна емісія описується рівнянням Фаулера-Нордгейма, яке пов'язує густину струму автоелектронної емісії з напруженістю електричного поля E на межі провідника:

$$J = C_1 E^2 \exp\left[-\frac{C_2}{E}\right],$$

Для гладкої поверхні густина струму 1 мА/см^2 досягається для значення $E \approx 10^7 \text{ В/см}$. Відхилення рельєфу у вигляді виступу від ідеально плоского призводить до посилення струму автоелектронної емісії у співвідношенні L/R , де L - відстань між виступами, а R - радіус голівки виступу.

Емісійні характеристики ВНТ визначаються саме цим співвідношенням, яке призводить до того, що електричне поле поблизу нанотрубки в сотні разів перевищує середнє за об'ємом значення. В результаті цього ефект автоемісії проявляється для нанотрубок при нижчій напрузі, порівнянно із звичайними автоемісійними катодами, виготовленими на основі макроскопічних металевих вістрів. Цей ефект відкриває абсолютно нові перспективи для створення моніторів і катодолюмінесцентних джерел світла на основі ВНТ з нижчим енергоспоживанням.

10.5. Нанопристрої на основі ВНТ

Унікальні властивості нанотрубок дозволяють використовувати їх як основні елементи в електронних і світлових пристроях, таких як діоди, польові транзистори, холодні катоди і дисплеї.

10.5.1. Діод

ВНТ утворюються з вуглецевих шестичленних кілець, як в графіті. Якщо вуглецевий шестикутник замінити на п'ятикутник або семикутник, то нанотрубка зігнеться. При цьому змінюється орієнтація шестичленних кілець по відношенню до осі нанотрубки, а значить міняється і положення рівня Фермі, ширина забороненої зони і провідні властивості.

Таким чином, зігнута нанотрубка є гетеропереходом метал - напівпровідник. Тепер, якщо розглянути лівий і правий відрізок нанотрубки ізольований з різних сторін відносно її вигину, то електрони на рівні Фермі володіють різною енергією.

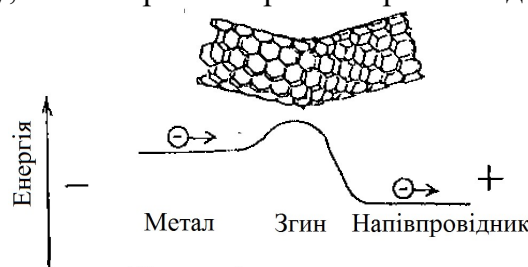


Рис.10.5.1.1. Схема викривлення нанотрубки при заміні шестичленного кільця на п'яти- і семичленне і зміни потенціального бар'єру для електронів провідності. Зліва відносно вигину нанотрубка буде металевою, а справа - напівпровідниковою

При об'єднанні відрізків вигин в енергії призведе до перетікання заряду і утворення потенційного бар'єру.

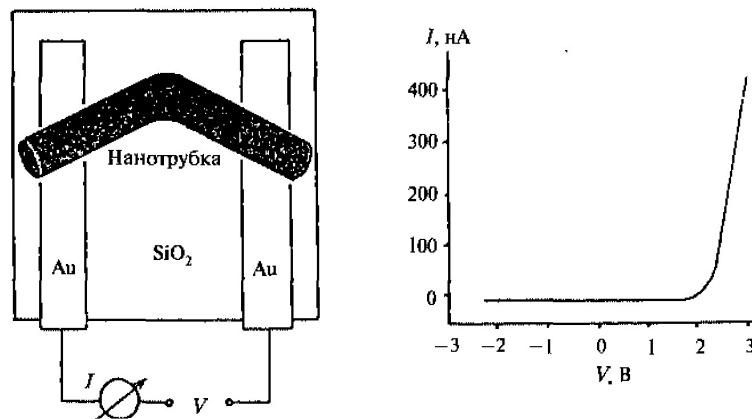


Рис.10.5.1.2. Використання ефек-ту однобічної провідності нано-трубки для випадку створення випрямляючого діода

Електричний струм тектиме лише в тому випадку, якщо електрони переходять з області нанотрубки з більшою енергією Фермі в область з меншою енергією. В результаті струм потече лише в одному напрямі.

Приклад. Нанотрубка знаходиться в контакті з двома провідниками із золота, нанесеними на кварцеву підкладку. Залежно від полярності напруги електричний струм через пристрій або відсутній, або лінійно зростає при збільшенні напруги вище критичного значення.

10.5.2. Польовий транзистор

На основі напівпровідникової або металевої ВНТ можливе створення польового транзистора, що працює при кімнатній температурі. Польові транзистори - пристрої, що дозволяють регулювати перенесення заряду з допомогою керуючого електричного поля що використовується для посилення сигналу, в перемикачах.

У нанопристрої нанотрубка поміщується на два тонкі платинові електроди, на яких подається основна напруга для проходження струму. Як третій керуючий електрод (затвор), використовується шар кремнію. У напівпровідниковій ВНТ, стани валентної зони відокремлені від зони провідності забороненою зоною, тому при відсутності зовнішнього поля концентрація носіїв в зоні провідності мала і нанотрубка володіє високим опором. При подачі на третій електрод електричного поля U в області нанотрубки виникає електричне поле, що змінює енергетичний розподіл в зонах, і краї зон зміщуються відносно поверхні Фермі.

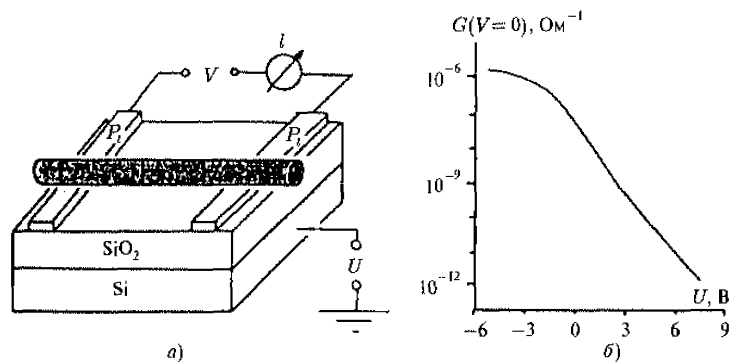


Рис.10.5.2.1. Спосіб керування електричним полем і, відповідно, концентрацією носіїв у зонах делокалізованих станів, за допомогою транзистора на напівпро-відниковій ВНТ

При цьому концентрація дірок у валентній зоні і електропровідність зростають. Для потенціалу затвору близько 6 В концентрація дірок досягає максимуму, опір мінімуму і нанотрубка стає металевою. При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовуються ефекти тунельного перенесення електронів через нанотрубку по окремих молекулярних орбіталях. Внаслідок того, що довжина нанотрубки скінченна, її електронний спектр втрачає безперервність і дискретність енергетичних рівнів складає 1 меВ для довжини ВНТ 1 мкм.

Такий характер розщеплення рівнів не позначається на електроопорі нанотрубки при кімнатній температурі, коли всі рівні заселені, але визначає її властивості при температурах нижче 1 К. Провідність такої металевої трубки визначається тунельним переходом з верхнього заповненого рівня катода на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім з нанотрубки на нижній незаповнений рівень анода. В межах нанотрубки, тунелювання електрона відбувається без втрат по всій її довжині за рахунок делокалізованих π -станів.

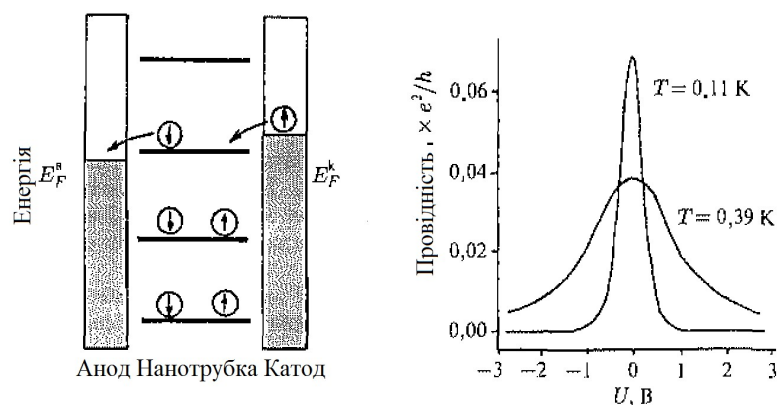


Рис.10.5.2.2. Графік залежності спектру провідності від потенціалу при різних температурах для системи анод-нанотрубка-катод

Перенесення електрона без втрат між нанотрубкою і контактами електродів досягається поєднанням рівнів енергій Фермі електродів і нанотрубки. Включення

зовнішнього електричного потенціалу на третій електрод зміщує електронний рівень нанотрубки і, як наслідок, її опір зростає.

10.5.3. Холодні катоди на основі ВНТ

Емісійні властивості ВНТ служать основою для створення пристроїв, які включають електронні дисплеї, люмінесцентні джерела світла, джерела рентгенівського випромінювання, які відрізняються зниженою напругою живлення, потужності, малою масою і розмірами. Ці пристрої повинні володіти високою стабільністю емісійного струму, високою яскравістю, високою однорідністю емісійних характеристик. Для отримання кольорових дисплеїв застосовуються люмінофори.

Для люмінофорного дисплею необхідні одношарові ВНТ діаметром 1,4 нм і завдовжки 0,5-2 мкм. Такі ВНТ синтезуються в дуговому розряді з графітовими електродами. Дисперговані ВНТ змішуються з ультрадисперсним металевим порошком, а отримана суміш наноситься на підкладку. Поверхня катода обробляється абразивним матеріалом для видалення металевих часток, тому вершини ВНТ виявляються над поверхнею катода. Поверхня анода включає частки люмінофору $Y_2O_3 : Eu$, $ZNS : Si$ і $ZNS : Ag, Cl$, завтовшки 6- 10 мкм, для відтворення червоного, зеленого, і блакитного кольору.

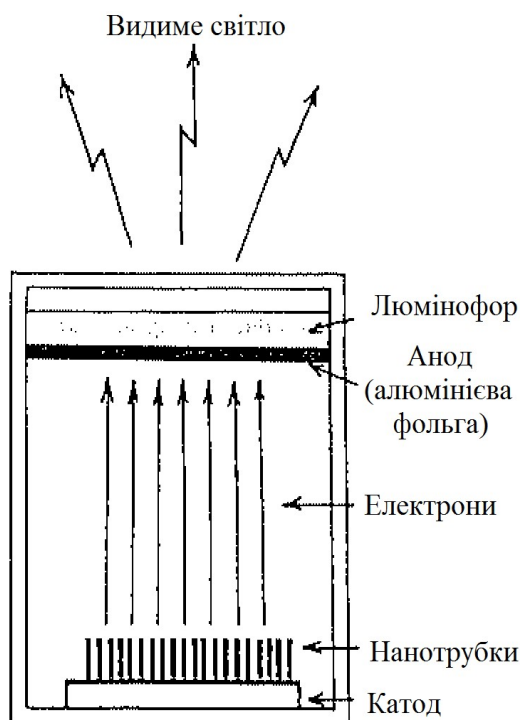


Рис.10.5.3.1. Схема пристрою люмінофорного дисплею. Дисплей включає електрод-катод і анод, причому катод містить нанотрубки, з яких виходить емісія електронів. При зміні напруги емісія не відбувається, тому дисплей має діодну структуру

Іншим прикладом використання електронної емісії нанотрубок є можливе виробництво катодолюмінесцентних освітлювальних ламп. Традиційно джерелом електронів для отримання люмінесценції служить гарячий катод, що володіє явищем термоелектронної емісії, що призводить до збільшення енергоспоживання і ускладнює конструкцію. Цих недоліків можна уникнути при застосуванні холодного катоду, що включає нанотрубки.

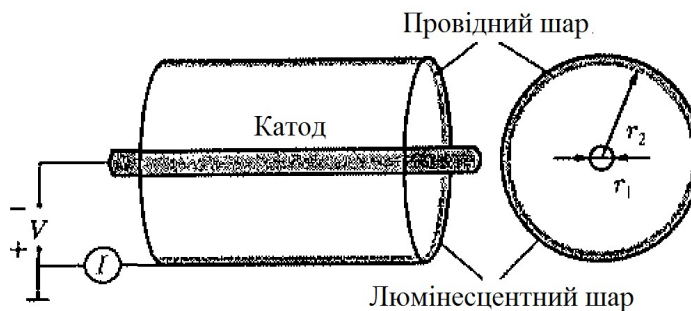


Рис.10.5.3.2. Схема пристрою люмінесцентної лампи, де катодом служить підкладка з ВНТ

У цій лампі катод на відміну від плоских підкладок має циліндричну форму. Підкладкою для ВНТ служить дрід діаметром 1 мм і довжиною 7 см із сплаву Fe-Al-Si. На підкладку наносяться багаточисельні ВНТ зігнутої форми діаметром 20 нм. Емісія відповідає залежності Фаулера-Нордгейма з роботою виходу електрона близько 5 еВ і коефіцієнтом польового посилення 23000. Отриманий емітер використовується як люмінесцентна освітлювальна лампа. Анодом служить циліндрична скляна трубка, покрита зсередини люмінофором. При напрузі на лампі 5,4 кВ густина струму на аноді складає близько $0,06 \text{ мА/см}^2$, При цьому яскравість свічення складає 10000 кд/м^2 , що є близьким за значенням з параметрами комерційних люмінесцентних ламп. Проте джерело світла на ВНТ не містить екологічно шкідливої ртуті, швидко загоряється і легко гаситься.

Висновки

Даний навчально-методичний посібник написаний відповідно до програми спецкурсу «Методи отримання наноматеріалів». В ньому зроблено детальний аналіз наноматеріалів та нанотехнологій. Посібник складається зі вступу, двох великих частин, кожна із яких, в свою чергу, включає ряд розділів; висновків та списку використаних джерел.

Перша частина присвячена введенню основних термінів, класифікації наноматеріалів та розгляду причин особливостей їх фізико-хімічних властивостей. Зроблено короткий огляд базових понять і явищ фізики поверхні. Окремою темою розглядаються дисперсні системи (ліюфільні та ліюфобні), їх особливості та характеристики. Дано послідовний виклад механізмів утворення поверхневого електричного шару та факторів, що на нього впливають. Особлива увага приділяється поверхневим явищам на границі розділу фаз, специфіці адсорбції та умовам зародкоутворення.

Друга частина присвячена конкретним технологіям отримання наноматеріалів і складається з двох розділів. У першому розділі розглядаються методи отримання нанопорошків, що базуються на фізичних (фізичне осадження з парової фази, механічне подрібнення, іонно-плазмові методи) та хімічних (хімічне осадження з парової фази, високоенергетичний синтез, осадження з розчинів, розклад нестабільних сполук, відновні процеси) процесів. У другому розділі розглядаються методи отримання вуглецевих наноматеріалів, механізми їх росту та приклади використання. У кожному із методів отримання наноматеріалів зображені основні необхідні конструкції та прилади, дано чіткі теоретичного пояснення, підкреслено основні переваги та недоліки кожної із технологій.

Варто зазначити, що на даному етапі отримання наноматеріалів доволі часто використовують не один, а кілька методів отримання, тобто їх комбінацію.