

Размерные эффекты в химии гетерогенных систем

Н.Ф.Уваров, В.В.Болдырев

Институт химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук

630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)232–2847

Новосибирский государственный университет

630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2, факс (383)239–7101

Обсуждены размерные эффекты в одно- и многокомпонентных твердофазных системах. Отмечены особенности проявлений размерных эффектов в микрокристаллических и наноразмерных системах. Рассмотрены методы механохимического синтеза наночастиц. Проанализированы химические свойства наноразмерных систем. Особое внимание удалено результатам изучения свойств нанокомпозитов и наночастиц. Обсуждены проблемы, связанные с их стабильностью и механохимическим синтезом.

Библиография — 175 ссылок.

Оглавление

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 307 |
| II. Размерные эффекты в однокомпонентных системах | 308 |
| III. Гетерогенные многокомпонентные твердофазные системы (композиты) | 313 |
| IV. Механохимический синтез нанокомпозитов и наночастиц | 322 |
| V. Химические свойства наноразмерных систем | 324 |
| VI. Заключение | 326 |

I. Введение

Одной из актуальных задач химии твердого тела является разработка методов и изучение закономерностей синтеза функциональных материалов с необычными и практически важными свойствами. Наиболее высокой эффективностью и экологической чистотой обладают «сухие» технологии синтеза, вообще не требующие (или минимизирующие использование) растворителей для проведения химических реакций.¹

Этому требованию отвечают механохимические процессы. Механизм механохимической реакции многостадийный и достаточно сложный, поэтому при оптимизации условий механической активации веществ необходимо учитывать множество факторов. Этот механизм включает следующие основные стадии: начальную деформацию кристаллических структур реагентов; образование, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов; диспергирование вещества на блоки; образование промежуточных метастабильных состояний в зоне контакта фаз, химическую

гомогенизацию продукта и его последующую релаксацию до термодинамически равновесного состояния.

Наиболее основательно указанные процессы изучены для металлических систем, в которых механохимические реакции проходят относительно легко. Однако результаты, полученные в последние годы, показывают, что ионные и молекулярные кристаллы не менее перспективны для изучения механохимических процессов. На границах ионных кристаллов существуют двойные электрические слои, заряд и потенциал которых существенно влияют на межфазное взаимодействие. В молекулярных кристаллах имеется широкий набор химических связей, различающихся по своей природе, направлению и энергии, причем связи каждого типа характеризуются специфическим откликом на механическое воздействие. Варьируя тип и положение функциональных групп в молекулах кристалла, можно направленно воздействовать на механизм механохимических реакций, что важно для синтеза новых материалов.

При механической активации гетерогенных смесей можно получать нанокомпозиты с необычными свойствами, в том числе супрамолекулярные системы. Супрамолекулярные наноразмерные системы включают химически активный компонент (субстрат), который связан нековалентными взаимодействиями с определенными атомами или молекулярными группами матрицы-носителя (рецептора). Такие системы мало изучены, однако на их основе создан новый класс материалов, обладающих рядом уникальных свойств, которые обусловлены как спецификой внутри- и межмолекулярного взаимодействий в объеме вещества-субстрата, так и характером взаимодействия субстрата и рецептора. При этом роль рецептора могут выполнять как молекулярные фрагменты или определенная подрешетка в кристалли-

Н.Ф.Уваров. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИХТМ СО РАН. Телефон: (383)232–5645,
e-mail: uvarov@solid.nsk.su

В.В.Болдырев. Академик, заведующий кафедрой химии твердого тела НГУ. Телефон: (383)232–1550.

Область научных интересов авторов: химия твердого тела, дефекты и ионная проводимость в твердых веществах, композиты, нанокомпозиты, метастабильные состояния.

Дата поступления 20 ноября 2000 г.

ческой структуре вещества (интеркалированные соединения, соединения внедрения типа «гость – хозяин»), так и активные группы на поверхности гетерогенных включений, которые благоприятствуют образованию, например, пленок Ленгмюра или других поверхностных слоев.

Отличительной чертой супрамолекулярных гетерогенных систем является сильное межфазное взаимодействие. Оно определяется многими взаимосвязанными факторами — химическими, структурными, морфологическими и термодинамическими. В результате межфазного взаимодействия происходит перестройка структуры субстрата, а также меняются его термодинамические, транспортные и химические свойства. Так, катионная или протонная проводимость ионной соли-субстрата может возрастать на несколько порядков, в некоторых системах в области контакта субстрат – рецептор формируются необычные фазы. В итоге, например, композиты типа ионная соль – оксид являются перспективными для создания на их основе супрамолекулярных твердых электролитов. Не меньший интерес представляют гетерогенные системы типа молекулярный кристалл – оксид.

Теоретический анализ механизма межфазного поверхностного взаимодействия — сложная задача. В настоящее время достаточно хорошо изучены свойства межзеренных и межфазных границ в металлах. Межфазные границы ионный кристалл – оксид или молекулярный кристалл – оксид недостаточно исследованы как в экспериментальном, так и в теоретическом отношении. Экспериментальные исследования осложнены проблемами контроля морфологии композита, что приводит к невоспроизводимости получаемых данных. Расчеты затруднены тем, что наряду с ковалентными, водородными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями необходимо учитывать вклады дальнодействующих кулоновских и диполь-дипольных сил. Более того, важно учитывать и особенности реальной структуры поверхности межфазных контактов. Тем не менее для систем типа молекулярный кристалл (субстрат) – оксид (рецептор) с помощью известных модельных потенциалов взаимодействия можно провести оценочные расчеты энергетически выгодных поверхностных конфигураций. Такие оценки были бы полезны для целенаправленного поиска вещества-субстрата для данного рецептора.

Поскольку область влияния поверхностных сил ограничена тонкой приповерхностной зоной, можно ожидать, что наиболее перспективными для синтеза супрамолекулярных систем будут нанокомпозиты — гетерофазные системы, представляющие собой плотный агрегат равномерно распределенных по объему наноразмерных (с размером не больше 10 нм) частиц фаз. В нанокомпозитах практически весь объем субстрата находится в области межфазных контактов, что позволяет экспериментально исследовать его физико-химические свойства в наноразмерном состоянии. В настоящее время свойства нанокомпозитных систем практически не изучены, так как получить нанокомпозиты стандартными методами чрезвычайно сложно. Механическая активация существенно облегчает процесс измельчения и «размазывания» активного компонента по поверхности оксида-рецептора, что способствует образованию хорошего межфазного контакта.

Известно, что физические и химические свойства твердых веществ изменяются при уменьшении размера частиц. Подобные явления обычно называют размерными эффектами. Теоретическому и экспериментальному исследованию таких эффектов посвящено много работ (см., например, обзоры^{2–13}). К настоящему времени убедительно показано, что размерные эффекты присущи всем твердым веществам; предложены также феноменологические модели, описывающие их на качественном или полуколичественном уровне.

Наиболее широко размерные эффекты изучены для металлов, в меньшей мере — для ионных кристаллов. Для многих материалов размерные эффекты начинают проявляться в области относительно больших размеров зерен: например, коэффициент диффузии, проводимость и механические свойства материала зависят от среднего размера зерна (L) уже при L порядка 10^3 – 10^4 нм; при уменьшении L до 10 – 10^2 нм происходит понижение температуры плавления и наблюдается изменение параметра кристаллической решетки вещества. Наиболее ярко размерный эффект выражен в нанодисперсных системах с характерным размером частиц порядка 1 – 10 нм. В этом случае может произойти кардинальное изменение свойств вещества, например оно может перейти в высокотемпературную фазу или иное высокоэнергетическое состояние, не реализующееся в обычных условиях.

В гетерогенных системах размерные эффекты зависят от дополнительных факторов: химической природы компонентов гетерогенной смеси, морфологии частиц, пространственного распределения компонентов в композите и межфазного поверхностного взаимодействия. В связи со сложностью учета этих факторов до сих пор не предложено удовлетворительного теоретического описания размерных эффектов в композитах. Наиболее сильные изменения свойств как в чистых веществах (нелегированные гомогенные индивидуальные соединения), так и в нанокомпозитах, наблюдаются для систем со средним размером частиц менее 10 нм.

В последние годы возрос интерес к изучению необычных эффектов, наблюдающихся в наноразмерных системах, что неудивительно, поскольку процессы, протекающие в таких системах, лежат в основе будущих твердотельных нанотехнологий. Однако химические реакции в твердофазных смесях до сих пор остаются наименее изученной областью химии твердого тела. Во многом это связано с необходимостью учета специфики мелких частиц, участвующих или образующихся в химическом процессе. Например, на стадии формирования зародышей фазы (продукта реакции) реакционная система может оказаться нанокомпозитом, в котором свойства реагентов могут существенно отличаться от равновесных. В обзоре сделана попытка описать наиболее вероятные механизмы влияния размерных эффектов на протекание физико-химических (в том числе механохимических) процессов в твердофазных гетерогенных системах. При изложении материала мы следуем логике постепенного перехода от простых систем к более сложным: сначала рассмотрены размерные эффекты в изолированных частицах простых веществ, затем — в ансамблях малых частиц, в гетерогенных системах с различной морфологией и в наночастицах, образующихся на начальных стадиях гетерогенных химических реакций и полученных с помощью механической активации.

II. Размерные эффекты в однокомпонентных системах

Размерные эффекты можно условно разделить на два типа. Первый тип — это слабые эффекты, когда при увеличении удельной поверхности (т.е. уменьшении размера частиц) физико-химические свойства вещества меняются мало и все наблюдаемые изменения можно объяснить влиянием поверхности. Как правило, указанные эффекты наблюдаются в кристаллах с характерными размерами более 10 нм. Такие системы отнесем к микрокристаллическим.

Второй тип — это сильные эффекты, когда наблюдаемые кардинальные изменения свойств вещества невозможно интерпретировать как обычные поверхностные явления. Чаще всего такие эффекты наблюдаются для очень маленьких частиц, размер которых не превышает 10 нм. Такие системы отнесем к наноразмерным.

В настоящем обзоре мы сравним два указанных выше типа размерных эффектов и проследим, каким образом происходит постепенный переход от микрокристаллических систем к наноразмерным.

1. Микрокристаллические системы

Экспериментально показано, что физико-химические свойства веществ заметно меняются при изменении размеров их частиц в диапазоне от 10 до 100 нм. Наблюдаемые в этом случае эффекты объясняют влиянием поверхности на свойства кристалла. При уменьшении L растет доля поверхностных атомов. В изотропном кристалле простого вещества размером 10 нм число поверхностных атомов составляет $\sim 1\%$ от общего числа атомов. В рамках классической термодинамики Гиббса все отличающиеся от объемных (избыточные) характеристики таких мелких частиц принято рассматривать как поверхностные.

Величина избыточной свободной энергии Гиббса малой частицы ΔG (без учета адсорбции), нормированная на площадь ее поверхности натяжения, равна поверхностному натяжению γ вещества. Значение γ для изотропной среды, например жидкости, совпадает с поверхностной энергией вещества σ . Если размер частицы (капли жидкости) существенно превышает размеры молекул, то поверхность натяжения практически совпадает с геометрической поверхностью частицы. Избыточная энергия в случае сферической частицы будет равна

$$G_s = \gamma A = \sigma A = \sigma \frac{6V}{L}, \quad (1)$$

где A , V и L — площадь поверхности, объем и диаметр частицы соответственно. В общем случае анизотропной среды поверхностное натяжение фазы $\hat{\gamma}$ — тензорная величина, которая для слабо искривленной поверхности определяется разностью между истинным локальным значением тензора напряжений \hat{E} и его объемным значением \hat{E}_a , экстраполированным к той же точке, и находится интегрированием

$$\hat{\gamma} = \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{E} - \hat{E}_a) dz, \quad (2)$$

где z — координата в направлении, перпендикулярном поверхности. Абсолютное значение γ определяется как половина следа тензора поверхностного натяжения

$$\gamma = \frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{\gamma}) = \frac{1}{2}(\gamma_{11} + \gamma_{22}). \quad (3)$$

Для жидкости или изотропной среды $\gamma = \gamma_{11} = \gamma_{22}$, и справедливо выражение (1). В кристаллической фазе существуют два независимых способа увеличения поверхности: за счет увеличения числа поверхностных атомов и за счет упругой деформации кристалла. Отличительной особенностью твердого тела является наличие в его структуре упорядоченного компонента, химический потенциал которого считают^{14, 15} тензорной величиной. Из-за неоднородности распределения химического потенциала в поверхностном слое кристалла значения поверхностного натяжения и поверхностной энергии на разных участках могут значительно отличаться. Вследствие анизотропии кристаллической решетки каждая грань кристалла характеризуется своими значениями поверхностного натяжения и поверхностной энергии; наряду с гранями вклад в G_s кристалла вносит также избыточная энергия, обусловленная наличием ребер и вершин. В первом приближении для идеально гладкой поверхности поверхностное натяжение i -й грани связано с поверхностной энергией соотношением

$$\gamma_i = \sigma_i + A_i \frac{d\sigma_i}{dA_i}. \quad (4)$$

Эффективное значение поверхностной энергии кристалла, имеющего N граней, M ребер и Z вершин, определяется выражением¹⁶

$$\sigma = \left(\sum_i^N \sigma_i A_i + \sum_j^M k_j l_j + \sum_k^Z \varepsilon_k \right) A^{-1}, \quad (5)$$

где k_j , l_j — соответственно энергия образования j -го ребра, длина j -го ребра и ε_k — энергия образования k -й вершины (эти величины зависят от формы кристалла); $A = \sum_i A_i$ — общая площадь поверхности натяжения. Слагаемые в этой формуле описывают вклад граней, ребер и вершин в избыточную энергию кристалла без учета поверхностных напряжений. Для кристалла, имеющего равновесную форму,

$$\sigma \approx \frac{3V}{A} \sum_i \frac{\sigma_i}{h_i},$$

где h_i — расстояние от точки Вульфа до i -й грани. В качестве характерного размера кристалла целесообразно выбрать параметр¹⁶

$$L = \frac{6V}{A}. \quad (6)$$

Если параметры σ и L кристалла определяются соотношениями (5) и (6), то уравнение (1) можно дополнить и переписать в виде

$$G_s = \gamma A = \sigma A + \Delta G_e = \sigma \frac{6V}{L} + \Delta G_e, \quad (7)$$

где ΔG_e — энергия упругости

$$\Delta G_e \approx \sum_i A_i \frac{d\sigma_i}{dA_i}.$$

В реальных микрокристаллах величина ΔG_e зависит от многих факторов, например от формы кристалла, значения A , типа симметрии решетки, дефектности кристалла и др. Количественная оценка значений ΔG_e в реальных кристаллах представляет собой сложную задачу. Выражение (7) является общим для жидкой и кристаллической фаз (отметим, что вклад упругих напряжений проявляется только в кристаллах, в случае жидкости $\Delta G_e = 0$).

Из общего термодинамического выражения для свободной энергии Гиббса

$$G(P, T, A) = U + PV - TS + \sigma A + \Delta G_e(A), \quad (8)$$

(U , V , S — внутренняя энергия, объем и энтропия кристалла при давлении P и температуре T) следует, что площадь поверхности играет роль дополнительного внешнего параметра, определяющего термодинамические свойства вещества.

При достаточно высокой дисперсности вещества вклад двух последних слагаемых становится заметным, что приводит к появлению специфических размерных эффектов, таких как изменение параметров кристаллической решетки, низкотемпературной (при температурах, близких к 0 К) теплоемкости, температуры Дебая, температур фазовых переходов и стабилизация необычных фаз. Наблюдаются также изменения электронной структуры вещества, вследствие чего проявляются необычные оптические, электрические и магнитные свойства.

Из всех размерных эффектов наиболее детально изучен эффект снижения температур фазовых переходов (T_i) (например, плавления) в малых частицах. Температуры фазовых переходов определяют из условия равенства энергий Гиббса соответствующих фаз. В рамках классической модели Том-

сона относительное изменение T_t для изолированной частицы линейно зависит от $1/L$ (см.^{17–19})

$$\frac{T_t}{T_t^0} = 1 - \frac{6(\gamma_\alpha V_\alpha - \gamma_\beta V_\beta)}{H_t} \frac{1}{L}, \quad (9)$$

где T_t^0 и H_t — температура и энталпия фазового перехода из высокотемпературной α -фазы в низкотемпературную β -фазу, γ_α и γ_β — соответственно поверхностное натяжение фаз α и β при температуре T_t , V_α и V_β — мольные объемы фаз α и β . Экспериментальные зависимости T_t / T_t^0 от $1/L$ отклоняются от линейных, что можно объяснить образованием тонкой пленки жидкой фазы на поверхности кристалла (при плавлении малых частиц),²⁰ зависимостью γ_α и γ_β от размера частиц²¹ или вкладом упругих поверхностных напряжений $\Delta G_e(A)$.¹¹ В последнем случае уравнение (9) может быть представлено в виде

$$\frac{T_t}{T_t^0} = 1 - \frac{6(\sigma_\alpha V_\alpha - \sigma_\beta V_\beta)L^{-1} + \Delta G_e(L)}{H_t}, \quad (10)$$

где σ_α и σ_β — удельные поверхностные энергии фаз α и β . Из уравнения (10) следует, что наряду с размером частицы и значениями удельной поверхностной энергии основными факторами, ведущими к изменению температуры фазового перехода, являются изменение мольного объема, разность упругих энергий двух фаз $\Delta G_e(L)$ и энталпия фазового перехода. В случае плавления слагаемое $\Delta G_e(L)$ учитывает вклад упругой энергии кристаллической фазы при температуре плавления.

Если пренебречь вкладом ΔG_e и построить диаграммы состояния вещества в координатах $T-1/L$, то с помощью таких диаграмм можно не только оценить величины изменения температур фазовых переходов, но и предсказать появление фазового размерного эффекта (проявляющегося, например, в стабилизации новых фаз, не характерных для массивного кристалла) при уменьшении размера кристаллов ниже некоторого критического значения.^{6,7,13} К настоящему времени проведено большое число экспериментальных исследований, подтверждающих существование фазового размерного эффекта в пленках^{6,7} и в поликристаллических образцах.^{11,13} Так, равновесная кристаллическая структура оксида алюминия зависит от размера его частиц: для частиц с радиусом, не превышающим 35 нм, стабильна γ -фаза, при увеличении размера частиц γ -фаза трансформируется в другие фазы — β , ϵ , θ и α .⁸ В некоторых системах следствием размерных эффектов может быть появление аморфных фаз.^{7,22,23}

В ранних работах по изучению размерных эффектов изменение кристаллической структуры малых частиц объясняли влиянием избыточного давления

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{L},$$

создаваемого за счет поверхностного натяжения.^{2,4} Действительно, в изолированных частицах многих металлов, галогенидов щелочных металлов, а также оксидов и нитридов при уменьшении L наблюдают монотонное уменьшение параметра решетки, что соответствует положительным значениям Δp . Однако при уменьшении размера нанокристаллов (например, Si, Se, Cr и Pd) параметры их элементарной ячейки увеличиваются.³ Чаще всего при уменьшении L стабилизируются не фазы высокого давления, а высокотемпературные модификации. В работе²⁴ этот факт объяснен наличием эффективного отрицательного давления в малых частицах, так что классическая концепция лапласовского давления в общем случае не может быть использована для описания свойств малых частиц.

В последние годы активно ведутся работы в области синтеза высокодисперсных материалов — металлов, оксидов, керамики, тугоплавких соединений. В настоящее время вещества, размер частиц которых меньше 100 нм, обычно относят к классу нанокристаллических материалов.^{25,26} Исследованные системы в основном характеризуются размерами зерен $10 < L < 100$ нм, и их свойства не сильно отличаются от свойств массивных кристаллитов; поэтому такие системы следует рассматривать как микрокристаллические, а не наноразмерные. Как будет показано ниже, к наноразмерным следует относить системы с размером частиц менее 10 нм. Разнообразие морфологии частиц, например керамических материалов, усложняет задачу описания их физических свойств с единой позиций. Некоторые эффекты, такие как появление дополнительного вклада в теплоемкость, уменьшение температуры Дебая, увеличение коэффициентов термического расширения, ускоренная диффузия, определяются межзеренными границами и могут быть описаны в рамках аддитивной модели, учитывающей вклады объема и поверхности в физические свойства материала. В этом случае межзеренные границы и поры в материале можно рассматривать как отдельную метастабильную фазу, концентрация которой возрастает при уменьшении L . В то же время такие характеристики, как величина микронапряжений или упругие свойства рассматриваемых материалов, сильно зависят от предыстории образца: методики его получения, термической или механической обработки. Эти свойства для образцов с относительно большими размерами зерен могут быть удовлетворительно описаны моделью Холла – Петча. Однако при размере зерен менее 10 нм отклик дислокационной структуры (связанной с наличием межзеренных границ) на механическую нагрузку становится трудно предсказуемым,^{8,12,27} хотя, возможно, последнее обстоятельство связано также и с методическими трудностями в экспериментальном исследовании указанных материалов.

2. Наноразмерные системы

Результаты многочисленных экспериментальных исследований показали, что у частиц с размером меньшим, чем критический размер L_c (~ 10 нм), наблюдаются заметные изменения объемных свойств вещества. При $L \approx 10$ нм частица содержит 10^4 – 10^5 атомов, из которых 2–5% находятся на поверхности и вносят существенный вклад в физико-химические свойства. Ассоции таких частиц образуют наноразмерные (нанокристаллические) системы. В наноразмерных системах наблюдают следующие характерные эффекты.

1. Структурные изменения. При $L < L_c$ резко меняется среднее межатомное расстояние в кристалле и появляется зависимость параметра кристаллической решетки a от L . Вблизи поверхности межплоскостные расстояния в направлении, перпендикулярном к поверхности, меньше, чем в объеме кристалла,^{3,4} что связано с асимметричным действием сил межатомного взаимодействия на приповерхностные атомы. По данным прецизионных электронно-микроскопических исследований область, в которой происходит заметное изменение параметра решетки, ограничивается пятью–шестью атомными плоскостями, т.е. имеет характерный размер $\lambda_s \approx 1$ – 3 нм. Такие же значения были получены в расчетах для кристаллов галогенидов щелочных металлов.^{28,29} Значение λ_s можно рассматривать как радиус действия поверхностных сил или эффективную толщину поверхности слоя кристалла. Весь объем приповерхностной области с толщиной λ_s находится в состоянии, возмущенном поверхностью, и его кристаллическое строение зависит от ее характеристик. Отметим в связи с этим, что, например, структура наноразмерных частиц металлических

стекол, экспериментально определяемая из функций радиального распределения, отличается от структуры тех же стекол в массивных образцах.¹⁰

2. Изменение термодинамических свойств. В нанокристаллических системах понижается температура Дебая и появляется дополнительный вклад в низкотемпературную теплоемкость вещества, возрастающий с уменьшением размера частиц.^{2, 11, 12, 30} Эти эффекты можно объяснить изменениями спектра колебательных состояний нанокристалла:^{3, 4, 12} при уменьшении L спектр «размягчается», т.е. число низкочастотных мод возрастает за счет уменьшения числа высокочастотных колебаний. На качественном уровне размягчение спектров можно объяснить чисто поверхностными эффектами: атомы, расположенные на поверхности массивного кристалла, характеризуются увеличенными амплитудами и пониженными частотами колебаний. Однако анализ (по данным метода рентгеновской дифракции) поведения атомных факторов Дебая–Уоллера показывает,³ что изменение температуры Дебая в нанокристаллах нельзя объяснить лишь вкладом колебаний поверхностных атомов: при уменьшении L решетка размягчается сильнее, чем можно ожидать, значит, уменьшаются частоты колебаний атомов, расположенных не только на поверхности, но и в объеме нанокристалла. Другое интересное свойство нанокристаллов состоит в том, что при уменьшении L наряду с понижением температуры плавления понижается и энтропия плавления.¹¹ Поскольку изменение колебательной энтропии вносит основной вклад в энтропию плавления, то этот эффект также объясняют размягчением решетки нанокристалла при уменьшении его размера.

3. Фазовый размерный эффект. Примером специфического проявления структурных и термодинамических изменений вещества является фазовый размерный эффект, который особенно ярко выражен в наноразмерных системах. При уменьшении L до 1–10 нм как в нано-, так и в микрокристаллах стабилизируются высокотемпературные фазы; при этом в ряде случаев могут возникнуть фазы, вообще не характерные для данного вещества, в том числе аморфная фаза.^{2, 6–8} Структурные данные для частиц меньших размеров в литературе отсутствуют, однако, по многочисленным теоретическим оценкам, при уменьшении размера частиц до нескольких нанометров простые вещества (металлы, инертные газы) существуют в виде многоатомных кластеров.^{3, 4, 31, 32}

4. Изменение электронных свойств вещества. Наиболее интересным для химии эффектом, экспериментально наблюдаемым в наноразмерных системах, является квантовый размерный эффект.^{4, 7, 33, 34} В кристаллах, размер которых соизмерим с длиной волн элементарных возбуждений, изменяются условия квантования их энергии, в результате чего происходит расщепление энергетических зон на отдельные уровни (рис. 1). Этот эффект в полуметаллах приводит к появлению при низких температурах осцилляций кинетических коэффициентов и оптического поглощения при уменьшении толщины образцов (пленок).⁷ В широкозонных полупроводниковых кристаллах при электронном возбуждении образуются слабо связанные пары электрон–дырка. В этом случае квантовый размерный эффект ярко проявляется в изменении оптических спектров: при уменьшении L увеличивается энергия максимума полосы поглощения, растет интенсивность экситонного пика и спектр люминесценции смещается в коротковолновую область. Общий вид спектра поглощения при этом становится похожим на спектры отдельных макромолекул. Наноразмерные полупроводниковые кристаллы с такими свойствами называют «квантовыми точками» (quantum dots), они могут быть использованы в оптоэлектронике и интенсивно исследуются в последнее время.^{33, 34} При уменьшении размера кристаллов ферромагнетиков до ~ 10 –100 нм наблюдается рост коэрци-

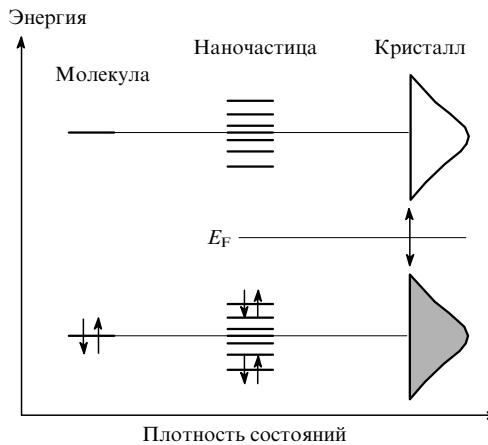


Рис. 1. Электронные спектры изолированной молекулы, наночастицы и кристаллического полупроводника. E_F — уровень Ферми.

тивной силы и уменьшение температуры Кюри. Однако при дальнейшем уменьшении размера частиц коэрцитивная сила уменьшается, и ферромагнитные свойства исчезают вследствие появления эффекта суперпарамагнетизма.⁴ Кластеры ферромагнитных веществ с размерами порядка нескольких нанометров или слойстые структуры с толщиной слоев того же порядка обладают аномально высокими коэффициентами магнетосопротивления.^{35–37}

Объяснить приведенные выше эффекты 1–4 в рамках общепринятой теории поверхностных явлений трудно. В работе³ справедливо указано, что для нанокристаллических частиц само понятие поверхностного напряжения теряет смысл, поскольку все атомы вещества можно рассматривать как поверхностные. Основной причиной изменения межатомных расстояний в малых частицах является уменьшение числа атомов в частице,³ т.е. размерный эффект является коллективным свойством. Поэтому для понимания наблюдаемых явлений необходимо проследить изменение свойств вещества при переходе от молекулы к кластеру, затем к нанокристаллу и, наконец, к обычному кристаллу.

В простых веществах с потенциалом межатомного взаимодействия Леннард–Джонса при малом числе атомов в частице ($N \leq 7$) образуются кластеры в виде правильных полиэдров. При $7 < N < 13$ для этих кластеров существует большое число изомеров, энергии которых различаются незначительно. При $N = 13$ возникает относительно стабильный икосаэдрический кластер, размер которого можно увеличивать, послойно наращивая атомы на грани. Таким образом можно получить более крупные икосаэдрические кластеры с числом атомов $N = 55, 147, 309, 561$ и т.д.^{3, 4, 31, 32} В редких случаях удается получить большие кристаллы икосаэдрической фазы (квазикристаллы).^{38, 39} Наряду с икосаэдрическими частицами относительной стабильностью характеризуются кластеры в виде пентагонального додекаэдра. Из-за наличия осей симметрии пятого порядка при увеличении размеров кластеров в них неизбежно должны появиться упругие напряжения. Теоретические оценки показывают, что при $N \approx 500$ (т.е. при размерах частицы $L > \sim 2$ нм) икосаэдрическая и додекаэдрическая структуры становятся нестабильными и частица разбивается на тетраэдрические блоки с плотноупакованной гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой, которые разделены дефектными областями — системами двойниковых границ, дислокаций и дисклиниаций.^{4, 40} При этом термодинамическая стабильность частицы обеспечивается присутствием указанных дефектов, т.е. малые кристаллические частицы с дефектами термодинамически равновесны. При дальнейшем

увеличении N стабильными становятся бездефектные много-гранники Вульфа, форма которых определяется условием минимума поверхностной энергии кристалла.

Таким образом, для каждого вещества существуют две пороговые длины — L_1 и L_2 . При размере частицы меньше L_1 она самопроизвольно разбивается на нанокристаллические блоки, при $L < L_2$ в частице происходит фазовый переход в рентгеноаморфную фазу — ансамбль кластеров. Отметим, что для малых частиц имеется большой набор различных атомных конфигураций, мало различающихся по энергии,⁴¹ что делает неопределенным само понятие равновесного состояния частицы. Этим объясняется плавный, размытый характер фазовых переходов в наноразмерных системах. В частности, плавление кластеров рассматривают как процесс динамического равновесия между существующими «твёрдыми» и «жидкими» кластерами.^{41, 42}

При переходе от индивидуальных кластеров к ансамблю наночастиц дополнительно проявляется влияние межкристаллитных границ на физико-химические свойства ансамбля. Поскольку число поверхностных атомов в наночастице сравнимо с их числом в объеме, то при случайной упаковке частиц структура каждого кристаллита подстраивается под его локальное окружение, что приводит к эффективному уширению межзеренных границ. Данные о структуре межзеренных границ в наноматериалах противоречивы. Наблюдают как сильно разупорядоченные границы с рыхлой, аморфной структурой,^{9, 10} так и границы с относительно высокой плотностью атомов, типичной для межзеренных границ в обычных поликристаллах.¹² При ширине межзеренных границ 0.5–1 нм доля атомов на этих границах в нанокристалле размером 10 нм достигает 15–30% от их общего числа.^{10, 12} В зависимости от условий приготовления наночастиц керамики и ее последующего отжига структура межзеренных границ может меняться: свежеприготовленные образцы обладают более разупорядоченным строением; по мере спекания образцов или даже при их хранении пограничные атомы упорядочиваются с образованием обычных межзеренных границ. При этом наблюдается рост кристаллитов за счет уменьшения концентрации разупорядоченных пограничных атомов. По данным расчетов характеристик модельных ансамблей методами молекуларной динамики с использованием в качестве межатомного потенциала кулоновского взаимодействия или потенциала Леннард-Джонса,^{43, 44} указанные релаксационные процессы должны наблюдаться после интенсивной механической деформации наноразмерных систем.

3. Транспортные свойства микро- и нанокристаллов

Известно, что поликристаллические материалы характеризуются повышенной подвижностью атомов. Это показывают исследования кинетики спекания и рекристаллизации,⁴⁵ диффузии радиоактивных изотопов⁴⁶ и ионной проводимости.^{47, 48} В обычных кристаллах диффузия и массоперенос осуществляются посредством миграции точечных дефектов, которая носит активационный характер. В ранних работах считалось, что причиной ускоренной диффузии в мелких кристаллитах является изменение концентрации вакансий вследствие искривления поверхности кристаллита. Действительно, с использованием уравнения Томсона–Кельвина было получено выражение для избыточной концентрации равновесных точечных дефектов в металле $[V_M]$ вблизи искривленной поверхности⁴⁵

$$[V_M] = [V_M]_\infty \exp\left(-\frac{2\gamma v}{RkT}\right) = [V_M]_\infty \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (11)$$

где $[V_M]_\infty$ — концентрация дефектов в объеме, R — радиус кривизны. При $\gamma = 100$ эрг·см⁻² и $v = 10$ см³·моль⁻¹ добав-

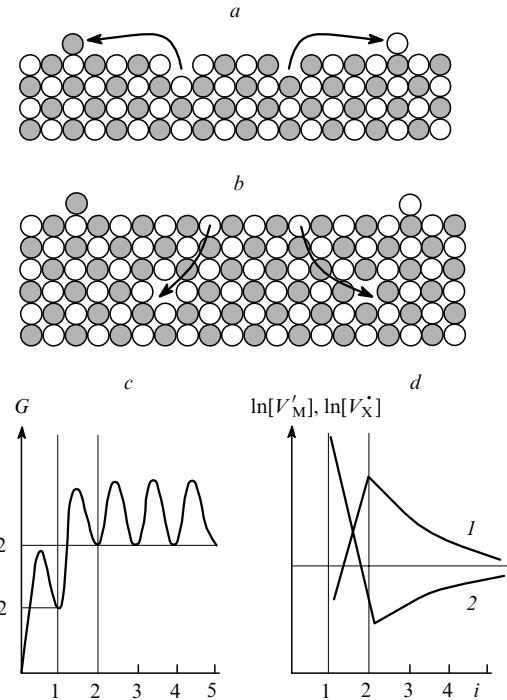


Рис. 2. Схема элементарного акта поверхностного разупорядочения (a) и образования дефекта Шоттки в объеме кристалла (b), а также изменение свободной энергии Гиббса кристалла при образовании дефекта (c) и пространственное распределение дефектов в приповерхностном слое ионного кристалла MX (d). 1 — концентрация катионных вакансий $[V'_M]$; 2 — концентрация анионных вакансий $[V_X^+]$; i — порядковый номер приповерхностного слоя по направлению вглубь кристалла ($i = 1$ соответствует внешней поверхности кристалла).

вочный вклад Q в энергию образования дефектов за счет искривления поверхности составляет 0.003 и 0.03 эВ для $R = 10$ и 1 нм соответственно. Поэтому указанный эффект может приводить к заметному увеличению концентрации дефектов лишь в очень малых частицах — размером порядка 1 нм.

В настоящее время считают, что диффузия вдоль границ зерен в металлах происходит с меньшей энергией активации, чем в объеме зерна, и объясняют это относительной рыхлостью локальной структуры границы и наличием большого числа граничных дефектов.^{10, 46} Процесс образования дефекта в объеме металла можно представить в виде двух стадий:⁴⁹ первая — образование пары избыточный атом над поверхностью — вакансия в приповерхностном слое; вторая — отрыв вакансии от поверхности и ее переход в объем. На рис. 2 отражены эти стадии, а также показано изменение свободной энергии кристалла при образовании вакансии на поверхности и при ее переходе в объем металла. На первой стадии происходит поверхностное разупорядочение: атом металла M выходит из приповерхностного слоя на внешнюю поверхность кристалла; при этом образуется пара дефектов: атом M_s и вакансия в приповерхностном слое V_{Ms} . Концентрации дефектов на поверхности и в объеме $[V_{Ms}]$ и $[V_M]_\infty$ определяются энергиями их образования — соответственно g_s и g_0 ,

$$[V_{Ms}] = [M_s] = \exp\left(-\frac{g_s}{2kT}\right), \quad (12)$$

$$[V_M]_\infty = \exp\left(-\frac{g_0}{kT}\right). \quad (13)$$

Поверхностная диффузия может происходить как за счет миграции атомов по внешней поверхности, так и в результате перемещения вакансий в поверхностном слое. В поликристаллах роль внешней поверхности выполняют межзеренные границы, в этом случае $[M_s] \approx 1$ и поверхностное разупорядочение описывается уравнением

$$[V_{Ms}] = \exp\left(-\frac{g_s}{kT}\right). \quad (14)$$

Энергия образования дефекта, а следовательно, и концентрация дефектов в объеме кристалла не связаны с разупорядочением поверхности и определяются фундаментальными свойствами вещества. Величина g_s может изменяться в пределах $0 < g_s < g_0$ в зависимости от многих факторов: ориентации поверхности или типа межзеренной границы, адсорбции примесей на поверхности и др.⁵⁰ Следовательно, энергия активации поверхностной диффузии будет зависеть от метода приготовления материала.

В ионных кристаллах типа MX поверхностное разупорядочение сопровождается образованием двойного электрического слоя, поскольку катионные (V'_{Ms}) и анионные (V'_{Xs}) вакансы в поверхностном слое могут образоваться раздельно в соответствии с уравнениями квазихимических реакций



(нуль соответствует бездефектному кристаллу).

Для незаряженных поверхностных дефектов концентрация, как и в случае металла, полностью определялась бы энергией образования этих дефектов

$$g_s = (gv_{Ms})_s + (gv_{Xs})_s.$$

Однако

$$(gv_{Ms})_s \neq (gv_{Xs})_s,$$

поэтому на поверхности возникает избыточный заряд и появляется поверхностный потенциал φ_s , величина которого определяется разностью энергий квазихимических реакций поверхностного разупорядочения:⁵⁰

$$\varphi_s = \frac{(gv_{Xs})_s - (gv_{Ms})_s}{2e}. \quad (17)$$

В объеме кристалла концентрация дефектов Шоттки определяется константой равновесия квазихимической реакции, которой соответствует энергия образования объемных дефектов g_0



Концентрации дефектов на поверхности

$$[V'_{Ms}] = [V'_{M\infty}] \exp\left(\frac{g_0 - g_s}{2kT} + \frac{e\varphi_s}{kT}\right), \quad (19)$$

$$[V'_{Xs}] = [V'_{X\infty}] \exp\left(\frac{g_0 - g_s}{2kT} - \frac{e\varphi_s}{kT}\right) \quad (20)$$

определяются как поверхностным потенциалом (17), так и дополнительным вкладом поверхностного разупорядочения. В отсутствие последнего (т.е. в частном случае $g_0 = g_s$) уравнения (19) и (20) совпадают с выражениями, полученными в рамках модели Френкеля.^{51, 52} Аналогичные выражения можно получить и для кристаллов с дефектами Френкеля.

Величину φ_s можно рассматривать как скачок потенциала на границе кристалл–вакуум; она учитывает свойства

поверхности, в частности, специфическую адсорбцию заряженных частиц — вакансий — на поверхности. Дефекты, локализованные на поверхности, могут образовать плотный диффузный слой; свойства этого слоя (или области пространственного заряда) при малых концентрациях дефектов описываются в рамках модели Гуи–Чепмена. Для расчета концентрации дефектов в диффузном слое используют уравнение Пуассона–Больцмана, связывающее объемный заряд и потенциал. Выражение для ионной проводимости за счет двойного электрического слоя можно представить в упрощенном виде⁵³

$$\chi = \frac{B}{L} T^{-1/2} \exp\left[\left(-\frac{h_0}{4} + \frac{e\varphi_s}{2} - E_m\right)(kT)^{-1}\right], \quad (21)$$

где B — константа, включающая все члены, которые не зависят от температуры, h_0 — энтальпия образования дефекта, E_m — энергия миграции дефектов, образующих двойной слой; для простоты считается, что энтропийный вклад в φ_s равен нулю. В координатах уравнения Аррениуса проводимость диффузного слоя представляется так:

$$\lg(\chi T^{1/2}) = \lg \frac{B}{L} - \frac{E_a}{kT},$$

где энергия активации проводимости

$$E_a = \frac{h_0}{4} - \frac{e\varphi_s}{2} + E_m.$$

На экспериментально полученной температурной зависимости проводимости поликристаллического образца ионной соли можно выделить две области — высокотемпературную и низкотемпературную. Первая соответствует собственной проводимости; вторая обусловлена вкладом поверхностных дефектов и описывается уравнением (21).

Подвижность и транспортные свойства атомов в малых кристаллических частицах или в кластерах экспериментально не исследовали. Тем не менее результаты компьютерного моделирования указывают на высокую подвижность атомов, причем отличительной чертой механизма миграции является ее коллективный характер.^{3, 54} Эти данные подтверждают результаты экспериментальных исследований, полученные для нанокристаллических порошков чистых веществ.^{55–57} Так, в работе⁵⁵ сообщалось, что для нанокристаллов меди коэффициент самодиффузии при 271 К на 14–20 порядков выше, чем для обычной компактной меди. Аналогичный эффект обнаружен при исследовании объемной диффузии в нанокристаллическом никеле.⁵⁶

Однако к интерпретации результатов по изучению самодиффузии следует относиться с осторожностью. Например, в работе⁵⁸ проведен критический анализ экспериментальных данных, полученных авторами статьи⁵⁷, по диффузии в нанокристаллических Cu, TiO₂ и Pd. Показано,⁵⁸ что если корректно учесть диффузионный «отсос» в объем кристалла, то значение коэффициента поверхностной диффузии в нанокристаллической меди будет не аномально высоким, а типичным для обычной поликристаллической меди. В той же работе⁵⁸ отмечено, что для нанокристаллов TiO₂ коэффициенты диффузии кислорода на 5–6 порядков выше, чем для обычных кристаллов, а для нанокристаллического палладия наблюдаются повышенные значения коэффициента диффузии растворенного водорода по сравнению с таким коэффициентом для объемного образца.

III. Гетерогенные многокомпонентные твердофазные системы (композиты)

В общем случае твердофазный композит представляет собой сложную многокомпонентную гетерогенную систему, включающую в качестве компонентов несколько реальных твердых фаз. Под реальной твердой фазой понимают совокупность монокристаллов различного размера, содержащих примеси, точечные дефекты, дислокации и поры, а также свободные поверхности в виде трещин, межзеренных и внешних границ. Многие свойства композитов зависят от их морфологии: распределения частиц каждой фазы по размежерам и взаимного пространственного расположения монофазных областей. Композиты можно разделить по характеру связности компонентов^{59,60} на статистические трехмерные смеси разных фаз, слоистые и столбчатые структуры. Пленочные и пористые структуры также можно отнести к композитам. Реальные гетерогенные системы обычно характеризуются смешанным типом морфологии.

При исследовании композитов кроме свойств, присущих каждой индивидуальной фазе, нужно учитывать также свойства границ раздела между разнородными фазами. Если имеет место взаимодействие между фазами, то поверхность раздела между ними может обладать характеристиками, не свойственными ни одной из индивидуальных фаз. Для описания свойств гетерогенных систем и нахождения условий их стабильности целесообразно использовать термодинамический подход. Мы ограничимся обсуждением двух возможных вариантов поверхностного взаимодействия (слабого и сильного) между компонентами в простой системе — двухфазном композите.

1. Межфазное поверхностное взаимодействие и спекание композита

Энергию Гиббса G двухфазного композита, состоящего из крупнокристаллических фаз 1 и 2, при слабом межфазном взаимодействии можно приближенно считать равной сумме энергий Гиббса чистых компонентов:

$$G = G_1 + G_2.$$

В реальных поликристаллических образцах энергии G_1 и G_2 будут зависеть не только от объемных параметров, но и от ряда дополнительных факторов, таких как наличие дислокаций и связанных с ними упругих напряжений, присутствие точечных дефектов, межзеренных и внешних поверхностей и др. Считая, что наиболее существенный вклад в избыточную энергию Гиббса реальных чистых компонентов вносит их поверхностная энергия, можно записать:

$$G = G_1 + G_2 + G_s = (G_1^\circ + G_2^\circ) + (G_{s1} + G_{s2}). \quad (22)$$

Здесь G_1° и G_2° — стандартные значения энергий Гиббса; G_{s1} и G_{s2} — значения поверхностной энергии компонентов, которые определяются для каждого из них выражением (7).

При длительном нагреве такого композита происходят обычные процессы спекания: рост кристаллитов обеих фаз и отжиг дислокаций.⁴⁵ В результате спекания энергии Гиббса обеих фаз становятся близкими к своим объемным значениям G_1° и G_2° , и система достигает термодинамически равновесного состояния. Если смесь была подвергнута механической обработке, в результате которой произошло существенное уменьшение размера частиц обеих или одного из компонентов, то после отжига композит расслоится с образованием смеси исходных крупнокристаллических фаз (рис. 3, a).

Рассмотрим случай, когда компонент 1 рекристаллизуется и отжигается намного быстрее компонента 2. Выражение для энергии Гиббса композита, отожженного при

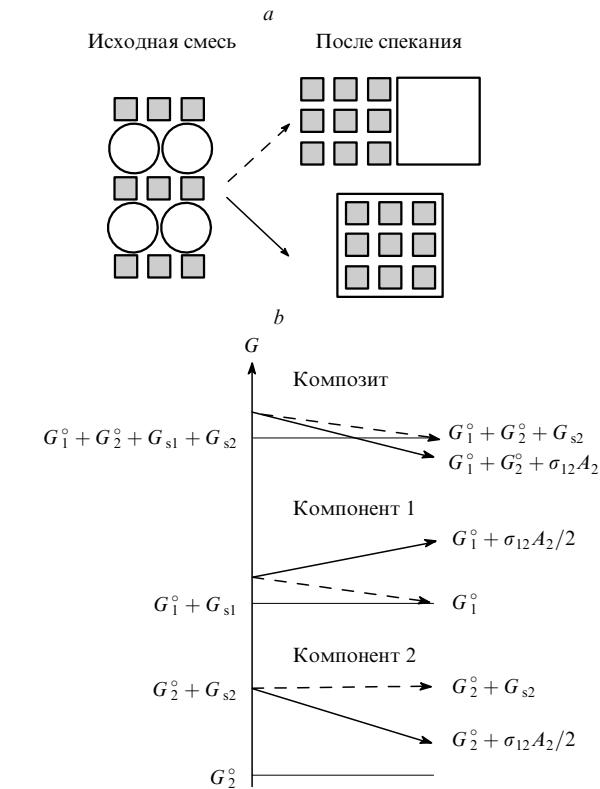


Рис. 3. Схемы процессов спекания (a) и изменения энергии Гиббса композита (b) для случаев отсутствия адгезии между компонентами (штриховые стрелки) и сильной адгезии (сплошные стрелки).

температуре спекания компонента 1, может быть записано в виде

$$G = G_1^\circ + G_2^\circ + \sigma_2 A_2 + \Delta G_{e2}. \quad (23)$$

После спекания компонент 1 переходит в равновесное состояние, т.е. $G_1 = G_1^\circ$, хотя вся система в целом остается термодинамически неравновесной, так как компонент 2 остается дисперсным. Схема изменения энергии Гиббса композита для этого случая представлена на рис. 3, b.

При наличии поверхностного взаимодействия между фазами композита в выражении для энергии Гиббса появляется дополнительный член G_{s12} , равный общему изменению энергии Гиббса гетерогенной системы при появлении в ней межфазных контактов

$$G = G_1 + G_2 + G_{s12}. \quad (24)$$

Значение G_{s12} определяется выражением

$$G_{s12} = \sigma_{12} A_{12},$$

где σ_{12} — удельная поверхностная энергия межфазной границы, A_{12} — площадь поверхности контакта между компонентами 1 и 2. Вклад упругой энергии должен учитываться дополнительными слагаемыми ΔG_{e1} и ΔG_{e2} . Тогда общая энергия Гиббса композита с учетом поверхностного взаимодействия будет равна

$$G = (G_1^\circ + \sigma_1 A_1 + \Delta G_{e1}) + (G_2^\circ + \sigma_2 A_2 + \Delta G_{e2}) + \sigma_{12} A_{12}. \quad (25)$$

Выражение для энергии Гиббса компонента 2 в композите может быть получено из уравнения (25)

$$G_2 = G_2^\circ + \sigma_2 A_2 + \sigma_{12} \frac{A_{12}}{2} + \Delta G_{e2}, \quad (26)$$

с учетом того, что энергия межфазной границы распределяется поровну между компонентами 1 и 2. Вклад упругих напряжений ΔG_{e2} в общую энергию фазы 2 определяется в основном упругой энергией несоответствия кристаллических решеток фаз 1 и 2 на межфазной границе и энергией дислокаций несоответствия, возникающих в приграничных областях.^{6–8} Расчет величин G_e даже для случая простой морфологии тонких пленок очень сложен, поэтому оценить этот вклад в композитах трудно. Тем не менее во всех случаях, независимо от характера упругих напряжений (дилатационных или компрессионных), вклад ΔG_{e2} положителен и должен возрастать с увеличением A_{12} . Таким образом, два последних члена в выражении (24), определяющие энергию фазы 2, зависят от площади поверхности межфазного контакта в композите.

Спекание смеси легкоплавкого компонента 1, характеризующегося большей величиной коэффициента самодиффузии, с наночастицами тугоплавкого соединения 2 может приводить как к уменьшению, так и к увеличению площади поверхности контакта фаз A_{12} . В первом случае спекание сводится к обычной рекристаллизации фаз. Во втором случае (наиболее интересном для химии твердого тела) образование межфазного контакта термодинамически выгодно, если

$$\frac{dG}{dA_{12}} < 0.$$

Спекание сопровождается увеличением площади межфазного контакта A_{12} . Если пренебречь зависимостями удельных поверхностных энергий и упругой энергии от площади поверхности (или размера частиц) и выразить σ_{12} через свободную энергию адгезии (σ_a)

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_a,$$

то можно написать

$$\frac{dG}{dA_{12}} = \sigma_1 \frac{dA_1}{dA_{12}} + \sigma_2 \frac{dA_2}{dA_{12}} + \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_a. \quad (27)$$

Образование и рост поверхности раздела фаз (припекание) подробно рассмотрены в работах^{45, 61, 62}. Механизмы и кинетика припекания различны в двух случаях, определяемых условиями

$$\sigma_a < 2\sigma_1, \quad (28)$$

$$\sigma_a > 2\sigma_1. \quad (29)$$

Если выполняется условие (28), то между двумя частицами композита возникает перешеек, форма и размеры которого определяются формой, размером частиц и величинами σ_1, σ_2 и σ_a . Неравенство (29) известно как условие полного растекания пленок Гиббса – Смита. Если оно выполняется, то после спекания фаза 1 полностью обволакивает частицы фазы 2.

Неравенства (28) и (29) определяют также механизм роста пленок фазы 1 на подложке из фазы 2: в первом случае наблюдается рост островковых пленок по механизму Фольмера – Вебера, во втором — устойчивый послойный рост пленок в соответствии с механизмом Франка – Ван дер Мерве.^{6, 63} Неравенство (29) следует из (27), если

$$\frac{dG}{dA_{12}} < 0, \quad \frac{dA_1}{dA_{12}} \approx 1, \quad \frac{dA_2}{dA_{12}} = -1,$$

т.е. когда при уменьшении свободной поверхности компонента 2 (подложки) образуется эквивалентное количество свободной поверхности компонента 1 (пленки). Однако в общем случае произвольной морфологии исходной смеси

компонентов 1 и 2 вновь образованные свободные поверхности компонента 1 могут перекрываться, если расстояние между поверхностями фазы 2 достаточно мало (см. рис. 3, б). При полном перекрывании этих свободных поверхностей производная dA_1/dA_{12} близка к нулю, а из уравнения (27) при выполнении условий

$$\frac{dG}{dA_{12}} < 0, \quad \frac{dA_1}{dA_{12}} = 0, \quad \frac{dA_2}{dA_{12}} \approx -1$$

следует неравенство

$$\sigma_a > \sigma_1, \quad (30)$$

определенное условие растекания компонента 1 по поверхностям фазы 2 в композите. Сравнивая неравенства (30) и (29) (условие полного растекания или эпитаксии в пленках), видим, что в композитах поверхностное взаимодействие должно быть более сильным и требует меньших значений энергий адгезии, чем в обычных пленочных структурах. Известно, что шероховатость поверхности улучшает ее смачивание, причем коэффициент шероховатости может принимать значения в пределах от 0 до 1. Неравенство (30) соответствует предельному значению коэффициента шероховатости поверхности фазы 2, равному единице.

При выполнении условий (29) или (30) в системе происходит самопроизвольный рост площади межфазного контакта или «смачивание» компонентом 1 достаточно развитой поверхности компонента 2. Если вещество 2 находится в нанокристаллическом состоянии, то эффективный размер частиц фазы 1 может уменьшиться до очень малых размеров, т.е. будет наблюдаться необычный эффект — самодиспергирование компонента 1 с образованием двухфазного нанокомпозита. Самодиспергирование является индикатором того, что в системе существует сильное межфазное поверхностное взаимодействие. Оно будет происходить при длительном спекании композита до тех пор, пока вся поверхность компонента 2 не будет покрыта компонентом 1. В этом предельном случае величина A_{12} близка к A_2 , и система приходит в состояние метастабильного равновесия, при котором

$$G = (G_1^\circ + G_2^\circ) + \sigma_{12} A_2 + (\Delta G_{e1} + \Delta G_{e2}), \quad (31)$$

$$G_1 = G_1^\circ + \sigma_{12} \frac{A_2}{2} + \Delta G_{e1}(A_2). \quad (32)$$

Эффект самодиспергирования действительно наблюдается, например, при твердофазном спекании композитов $\text{AgCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁴), $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁵) и $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁶). Аналогичный эффект обнаружен в гетерогенных системах на основе нитратов и галогенидов щелочных металлов: $\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁷), $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CsNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁸), $\text{NaCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{RbCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁵³). Этот факт свидетельствует о хорошей адгезии ионных солей к поверхности оксида алюминия.

Из выражения (32) видно, что свойства ионной соли определяются не только стандартными термодинамическими параметрами вещества, но и вкладом энергии межфазного взаимодействия, возрастающего с увеличением площади поверхности оксида. Если компоненты взяты в соотношении 50 : 50 об.%, перемешаны равномерно и достигнутое полное смачивание всей поверхности оксида компонентом MX, то эффективный размер зерен MX будет приблизительно равен половине размера частицы оксида. В композитах с наноразмерными частицами оксида (~ 10 нм) размер частиц MX в процессе спекания становится достаточным (достаточно малым) для проявления заметных размерных эффектов.

2. Энергия адгезии и образование точечных дефектов на контакте фаз

Для стабильного контакта между фазами необходимо, чтобы значение энергии адгезии было достаточно высоким. Механизм адгезии в общем случае определяется характером и силой взаимодействия между атомами, расположеннымными на контактирующих поверхностях. В классических работах по адгезии^{69–71} исследовали системы, в которых основной вклад в поверхностное взаимодействие вносят дисперсионные силы. В этом случае энергия адгезии может быть рассчитана на основе теории Гамакера–де Бура

$$\sigma_a = 2(\sigma_{d1}\sigma_{d2})^{1/2} + \sigma'_{12}, \quad (33)$$

где σ_{d1} и σ_{d2} — вклады дисперсионных сил в поверхностную энергию компонентов 1 и 2 соответственно, последнее слагаемое учитывает вклад взаимодействий недисперсионной природы: ион–ионного, донорно–акцепторного, диполь–дипольного и др. В композитах типа ионная соль – оксид именно последний член вносит максимальный вклад в энергию адгезии. В отсутствие двойных электрических слоев можно приблизенно оценить величину σ_a с помощью модели «слабых граничных слоев»,⁷² согласно которой работа адгезии равна среднему геометрическому работ когезии компонентов

$$\sigma_a \approx (W_1 W_2)^{1/2} = 2(\sigma_1 \sigma_2)^{1/2}. \quad (34)$$

Из соотношений (34), (29) и (30) следует, что эффект самодиспергирования должен наблюдаться при $\sigma_2 > \sigma_1$ и усиливаться при уменьшении σ_1 . Из галогенидов щелочных металлов максимальными значениями удельной поверхностной энергии σ обладают соли лития, а минимальными — соли цезия, причем значения σ монотонно уменьшаются при переходе от фторидов к иодидам.²⁹ Таким образом, самодиспергирование должно происходить наиболее легко в композитах на основе иодида цезия, а наиболее трудно — в системах на основе фторида лития. Однако, как отмечено в работе⁷⁰, модель «слабых граничных слоев»⁷² не учитывает специфику поверхности контакта компонентов композита (ее структуру, наличие поверхностно-активных центров), что не позволяет разделить в корректной форме вклады взаимодействий разных типов в поверхностную энергию компонентов и не предполагает возможность образования двойных поверхностных слоев. Поэтому оценки на основе этой модели можно рассматривать лишь как качественные. Для более надежных расчетов необходимо учитывать структуру контактной поверхности, а также потенциалы ион–ионных взаимодействий на контактах ионный кристалл–оксид, что представляет чрезвычайно сложную и до сих пор нерешенную задачу. Приближенная оценка значений поверхностной энергии с использованием метода разорванных связей Гардинса^{13, 69, 73} показывает, что в ряду изоструктурных соединений σ увеличивается пропорционально энергии кристаллической решетки, причем коэффициент пропорциональности зависит от типа соответствующей кристаллографической плоскости. Сравнение интервалов значений σ для галогенидов щелочных металлов²⁹ с аналогичными значениями для оксидов Al_2O_3 , FeO , MgO и SiO_2 (100–300 и 600–1200 эрг·см⁻² соответственно)^{13, 69} показывает, что условие смачивания (30) должно выполняться для композитов, состоящих из ионных галогенидов и тугоплавких оксидов, включая оксид алюминия.

С физической точки зрения причина перестройки поверхностных слоев в композитах типа ионная соль – оксид заключается в стремлении каждого компонента уменьшить поверхностную энергию за счет взаимодействия ионов на поверхности раздела с ионами соседнего компонента. Напри-

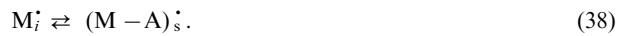
мер, поверхностная энергия границы ионной соли MX с Al_2O_3 (для краткости обозначим оксид через A)

$$\begin{aligned} G_{\text{MX}-\text{A}}^s &= \sigma_{\text{MX}-\text{A}} A_{\text{MX}-\text{A}} \approx \\ &\approx E_{\text{M}-\text{Al}} + E_{\text{Al}-\text{X}} + E_{\text{M}-\text{O}} + E_{\text{X}-\text{O}} \end{aligned} \quad (35)$$

в первом приближении определяется суммой энергий взаимодействий катион–катион ($\text{M}^+ - \text{Al}^{3+}$), катион–анион ($\text{Al}^{3+} - \text{X}^-$ и $\text{M}^+ - \text{O}^{2-}$) и анион–анион ($\text{X}^- - \text{O}^{2-}$). Для простоты примем, что в результате сильного взаимодействия в области межфазного контакта соблюдается структурное соответствие между кристаллическими решетками фаз MX и A. Из-за различий в энергиях $E_{\text{M}-\text{Al}}$, $E_{\text{Al}-\text{X}}$, $E_{\text{M}-\text{O}}$ и $E_{\text{X}-\text{O}}$ идеальная структура граничных слоев каждой фазы будет искажаться так, чтобы за счет взаимного сближения (удаления) различных поверхностных ионов обеспечить дополнительный выигрыш поверхностной энергии. Величина отклонений ионов от идеальных позиций определяется балансом энергий E_i . Так как для оксида алюминия и большинства рассматриваемых солей MX размеры анионов превышают размеры катионов, то можно ожидать, что при условии плотной упаковки в зоне контакта фаз катионы смещаются сильнее, чем анионы. В результате между поверхностными слоями компонентов образуется промежуточный положительно заряженный слой, обогащенный катионами (рис. 4), и слой катионных вакансий V'_{Ms} . Процесс такой структурной релаксации можно записать в виде следующих квазихимических реакций:



которые описывают стадию поверхностного разупорядочения MX (36) и Al_2O_3 (37) на границе раздела MX – A. Наряду с процессом (36) возможен переход междуузельных катионов в межповерхностный слой^{48, 74}



Возможны и другие механизмы образования поверхностных дефектов на границе раздела MX – A. При достаточно высокой энергии взаимодействия катионов алюминия с анионами X на поверхности раздела могут протекать следующие реакции:⁷⁵

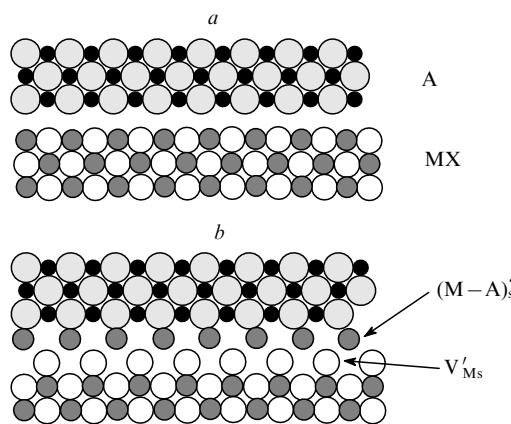


Рис. 4. Схема образования дефектов в зоне контакта фаз двух бинарных ионных соединений.

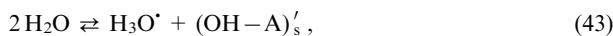
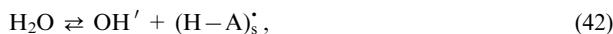
a — исходные поверхности, b — межфазная граница.

Реакция (39) аналогична (36) с той лишь разницей, что роль катионов выполняют анионы; она может осуществляться в композитах на основе фторидов, например в $\text{PbF}_2\text{-A}$ ($\text{A} = \text{CeO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$).⁷⁵ Реакция (40) может наблюдаться в композитах $\text{AgF-Al}_2\text{O}_3$. Так как энергия связи Al-X резко уменьшается при переходе от анионов фтора к ионам других галогенов, то протекание реакций (39) и (40) в системах $\text{MX-Al}_2\text{O}_3$ маловероятно. Более вероятной представляется реакция



которая может происходить в композитах на основе солей MF_2 и SrCl_2 при наличии в них антифренкелевских дефектов.

В работе⁷⁵ было предложено в качестве показателя поверхностной активности оксида использовать значение pE его изоэлектрической точки. Действительно, уравнения, аналогичные (36) и (39), можно записать для поверхностного взаимодействия оксидов с водой



причем первая реакция доминирует для оксидов с $pE > 7$ (например, $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$), а вторая — для оксидов с $pE < 7$ ($\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$). По аналогии с водными растворами можно ожидать, что в композитах с щелочными оксидами ($pE > 7$) протекают поверхностные реакции (36), (38) и (41), а в случае кислых оксидов ($pE < 7$) — реакции (39) и (40). Недостаточное количество экспериментальных данных пока не позволяет судить, насколько правомерно перенесение модели кислотно-основных равновесий в водных растворах на случай композитов. Тем не менее конкуренция между процессами (36) и (42)



(M_m^* — катион с эффективным нулевым зарядом) может быть причиной ухудшения ионной проводимости композитов $\text{AgCl-Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁴) и $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$ (см.⁶⁵) и появления протонной проводимости у композитов $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁷⁶) и $\text{M}(\text{NO}_3)_n-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.^{77,78}) во влажной атмосфере.

3. Ионная проводимость композитов

По существу, реакции (36)–(41) представляют собой процесс образования двойного электрического слоя на межфазной границе между MX и Al_2O_3 . Появление такого слоя сказывается на свойствах оксида, например в композитах $\text{AgI-Fe}_2\text{O}_3$ отмечено понижение температуры Нееля оксида железа.⁷⁹ Еще более заметно влияние двойного слоя на свойства ионной соли. Изменение энергии при смещении иона из нормального положения (характерного для изолированного кристалла MX) в межповерхностное пространство (Δg_{i-A}) можно рассматривать как работу зарядки поверхности, поэтому значение Δg_{i-A} связано с поверхностным потенциалом на границе кристалла MX с оксидом A

$$\varphi_{As} \sim \frac{\Delta g_{i-A}}{q_i}, \quad (45)$$

где q_i — заряд смещенного иона. Точное значение φ_{As} определяется не только величиной Δg_{i-A} , но и вкладом пространственной релаксации ионов оксида, поэтому соотношение (45) нужно рассматривать лишь как корреляцию между Δg_{i-A} и φ_{As} . Значение Δg_{i-A} при хорошей адгезии всегда отрицательно, соответственно

$$\varphi_{As} > 0 \text{ при } q_i < 0$$

и

$$\varphi_{As} < 0 \text{ при } q_i > 0.$$

При $T = 0$ на поверхности частицы MX , контактирующей с оксидом, существует плотный слой, аналогичный слою Гельмгольца. С повышением температуры появляются катионные вакансии, и это приводит к образованию диффузного слоя. Последний обусловливает повышенную проводимость композита, так как ионы плотного слоя обладают малой подвижностью. Подвижность дефектов в диффузном слое принимается равной их подвижности в объеме кристалла,^{48,74} поскольку концентрация дефектов в этом слое мала и кристаллическая структура в нем не меняется (нет деформаций, поверхностных фазовых переходов и т.д.). При указанном допущении проводимость композита описывается выражением (21), в которое вместо φ_s следует подставить φ_{As} , а значение энергии миграции E_m относится к дефектам, образующим диффузный слой; энтропийный вклад в φ_{As} для простоты принят равным нулю. При низких значениях φ_{As} , т.е. в случае относительно слабого поверхностного взаимодействия, проводимость невелика, а энергия активации проводимости будет равна

$$E_a = \frac{h_0}{4} - \frac{e\varphi_{As}}{2} + E_m.$$

Здесь значение E_a может изменяться в пределах от $h_0/4 + E_m - e\varphi_{As}/2$ до $h_0/4 + E_m$; оно чувствительно к состоянию поверхности контакта MX-A (наличию дефектов структуры, адсорбированных примесей и т.д.), поэтому измеряемые параметры проводимости могут плохо воспроизводиться, что иногда наблюдается для недостаточно хорошо спеченных композитов.

При высоком значении поверхностного потенциала φ_{As} энергия адгезии довольно велика, что способствует образованию плотного контакта между фазами, а в диффузационном слое существенно возрастает плотность заряда. С увеличением φ_{As} концентрация дефектов на поверхности растет, и при значении поверхностного потенциала, равном

$$\varphi_{As} = \frac{h_0}{2e}, \quad (46)$$

она соответствует полному заполнению поверхности ионами или дефектами одного знака. При $e\varphi_{As} > h_0/2$ на поверхности должно находиться несколько слоев ионов одного знака, что маловероятно. Таким образом, условие (46) определяет максимальное возможное значение поверхностного потенциала $e\varphi_{As}$ в композите.⁵³ В композитах с высоким поверхностным потенциалом концентрация поверхностных дефектов близка к предельно возможной. В этом случае проводимость и энергия активации проводимости определяются соотношениями

$$\varkappa = \frac{A}{L} T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right),$$

$$E_a = E_m. \quad (47)$$

Результаты, полученные с использованием этих выражений, хорошо согласуются с экспериментальными данными для композитов $\text{AgCl-Al}_2\text{O}_3, \text{AgBr-Al}_2\text{O}_3, \text{TlCl-Al}_2\text{O}_3, \text{LiI-Al}_2\text{O}_3$.⁴⁸

При переходе к наноразмерным системам появляется ряд новых факторов, влияющих на транспортные свойства ионных солей. Допущение о постоянстве подвижности дефектов в диффузном слое и в объеме кристалла приемлемо, когда размеры области пространственного заряда $2\lambda_D$ не больше размера кристалла MX . Учитывая тормозящий эффект ионной атмосферы, можно предположить, что подвижность дефектов в диффузном слое кристалла зависит от положения дефекта. Она мала вблизи границы MX-A и постепенно

возрастает по мере удаления дефекта от поверхности, достигая предельно высокого значения в глубине объема кристалла. При уменьшении размера кристалла MX (что может быть достигнуто путем увеличения концентрации A) подвижность дефектов уменьшается, а энергия активации проводимости, равная энергии миграции дефекта, растет. Этот эффект будет замечен, когда размер кристалла L окажется меньше $2\lambda_D$. Действительно, в нанокомпозитах $AgI-Al_2O_3$ энергия активации проводимости монотонно увеличивается с ростом концентрации оксида.⁶⁵

При $L < \lambda_D$ общая концентрация дефектов в объеме кристалла становится высокой. Известно, что взаимодействие между дефектами в кристаллах приводит к фазовым переходам в суперионное состояние.^{80–82} Не исключено, что суперионные фазы могут возникать в приповерхностной области кристалла в результате взаимодействия между дефектами. В работе⁸³ показана возможность образования суперионной фазы даже на поверхности чистого ионного кристалла, так что в композитах появление такой фазы еще более вероятно.

Если концентрация дефектов n не зависит от температуры, то проводимость можно записать в виде

$$\chi = n \left(\frac{e^2 a^2 v_0}{6kT} \right) \exp \left(\frac{S_m}{k} \right) \cdot \exp \left(-\frac{E_m}{kT} \right), \quad (48)$$

где a и v_0 — длина пересека дефекта и частота колебаний подвижного иона соответственно, S_m — энтропия миграции. Чтобы учесть S_m , можно использовать формулу для компенсационного эффекта

$$S_m = \frac{E_m}{T^*},$$

наблюдаемого в кристаллах галогенидов щелочных металлов (в этом случае $T^* = 2.1 \cdot 10^3 \text{ K}$).⁸⁴ Если использовать типичные для ионных кристаллов значения $a = 0.3 \text{ нм}$ и $v_0 = 3 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$, то с учетом компенсационного эффекта получим формулу, связывающую проводимость композита

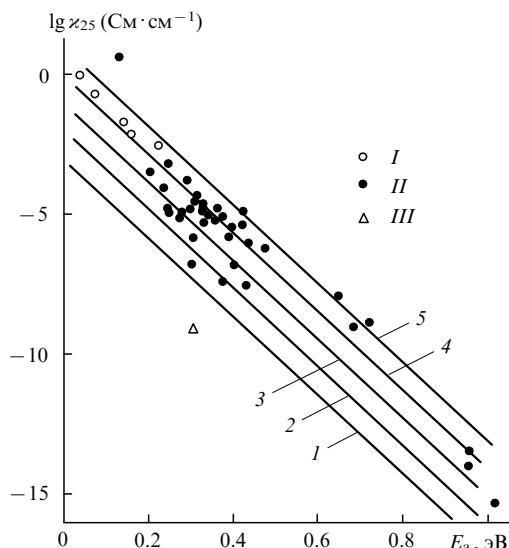


Рис. 5. Теоретические (прямые линии) и экспериментальные (точки) зависимости проводимости суперионных проводников (*I*), композитов (*II*) и $AgCl$ (*III*) при 25°C от энергии активации проводимости при различных концентрациях дефектов: 10^{17} (*I*), 10^{18} (*2*), 10^{19} (*3*), 10^{21} (*4*) и 10^{22} см^{-3} (*5*).⁸⁵

при комнатной (25°C) температуре с энергией активации проводимости и концентрацией дефектов в частицах MX ,⁸⁵

$$\lg \chi_{25} (\text{См} \cdot \text{см}^{-1}) = \lg n (\text{см}^{-3}) - 14.5 E_a (\text{эВ}) - 20.55. \quad (49)$$

На рис. 5 представлены экспериментальные данные для различных композитов. Прямые соответствуют расчетным зависимостям (49) при различных концентрациях дефектов. Приведены также экспериментальные данные для некоторых суперионных проводников. Видно, что концентрация дефектов в композитах с наибольшей проводимостью высока и близка к соответствующим значениям для суперионных проводников. Это указывает на возможность стабилизации разупорядоченных фаз в композитах.

4. Размерные эффекты в гетерофазных системах

Исследования тонких пленок показали, что структура твердых тел в приконтактных областях существенно зависит от кристаллографических и энергетических особенностей контактирующих плоскостей. Как правило, эпитаксиальный контакт между фазами энергетически наиболее выгоден. При сильной адгезии наращивание слоя фазы 2 на подложке происходит по механизму Ван дер Мерве; при этом из-за несоответствия кристаллических решеток соседних фаз в объеме компонента 2 накапливаются упругие напряжения, энергия которых увеличивается с ростом толщины слоя этого компонента.^{6, 86, 87} Расчеты показывают,⁸⁸ что при достижении некоторой критической толщины h_c сплошной слой разрушается и на границе раздела образуется сеть дислокаций несоответствия. Расчетная толщина эпитаксиального слоя h_c при несоответствии параметров решеток 0.1–1% составляет $\sim 5–25 \text{ нм}$,⁸⁸ что согласуется с экспериментальными данными. Если скорость осаждения пленки высока, то вместо эпитаксиального слоя на подложке осаждаются тонкие пленки с аморфной структурой. При увеличении температуры или толщины слоя аморфная фаза превращается в кристаллическую пленку.⁷ Образование тонких эпитаксиальных или аморфных пленок можно рассматривать как проявление фазового размерного эффекта в гетерогенных системах: при уменьшении характерного размера (толщины пленки) образуются новые поверхностные фазы.

В композитах роль толщины эпитаксиального слоя играет среднее расстояние между зернами инертного, наименее подвижного компонента 2 (r_{22}). При малых концентрациях фазы 2 расстояние между ее зернами больше h_c , и свойства фазы 1 аналогичны свойствам островковых толстых пленок, ориентированных параллельно окружающим межзеренным пространство граням. Напротив, при высоких концентрациях компонента 2 фаза 1 после спекания распределяется в микропорах фазы 2. В этом случае, если размер зерен фазы 2 достаточно мал (менее 10 нм), то $r_{22} < h_c$ и фаза 1 присутствует в виде тонкого слоя или поверхностной фазы. Поскольку свойства вещества в поверхностной фазе сильно отличаются от объемных свойств того же вещества, то в композите могут существовать две фазы — одна поверхностная с аномальными свойствами и другая — обычная объемная поликристаллическая фаза, содержащая большое число дислокаций.

Термодинамические свойства веществ, нанесенных на твердую подложку в виде адсорбированных слоев или тонких пленок, отличаются от их объемных свойств.^{2–7, 18, 89} Характерный размер кристаллов, при котором появляется заметное различие термодинамических свойств составляет $\sim 10 \text{ нм}$.^{2–7} Изменение температуры фазовых переходов, происходящих в объеме компонента 1, можно оценить с помощью формулы

$$\frac{T_t}{T_t^0} = 1 - \left(\sigma_{\alpha 1} A_{\alpha 1} + \sigma_{\beta 1} A_{\beta 1} + \right. \\ \left. + \frac{\sigma_{\alpha 12} A_{\alpha 12} - \sigma_{\beta 12} A_{\beta 12}}{2} + \Delta G_e \right) H_t^{-1}, \quad (50)$$

где индексы α и β отвечают фазам α и β , существующим при температуре T_t , а ΔG_e — разность избыточной упругой энергии этих фаз. Если при фазовом переходе изменения объема и ΔG_e малы ($A_{\alpha 1} \approx A_{\beta 1} \sim L^{-1}$; $A_{\alpha 12} \approx A_{\beta 12} \sim L^{-1}$; $\Delta G_e \approx 0$), то температура фазового перехода в α -фазу будет понижаться, что обычно и наблюдают в тонких пленках. В литературе можно найти примеры фазовых диаграмм (см.^{6–8, 18, 19}), построенных в координатах $T_t - (T, L^{-1})$, для пленок различных металлов, нанесенных на подложки. В соответствии с такими диаграммами температуры фазовых переходов могут понижаться на сотни градусов при уменьшении L до 10 нм.^{6, 7} В общем случае температуры фазовых переходов в композите могут как уменьшаться, так и возрастать в зависимости от конкретного вида функций $G^\circ = f(T)$; $\sigma = f(T)$, $\Delta G_e = f(T)$ для данного компонента в различных фазах.

Результаты исследований физико-химических свойств композитов $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$,^{65, 90–94} $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$,⁶⁶ $\text{LiNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$,⁶⁷ $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$,^{68, 95} $\text{CsNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$,⁶⁸ $\text{CsHSO}_4-\text{SiO}_2$,^{96, 97} $\text{CsCl}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁹⁸) с удельной площадью поверхности частиц $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$, равной $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, показали, что полученные в результате процесса самодиспергирования нанокомпозиты обладают необычными структурными, термодинамическими и транспортными свойствами. Термодинамические расчеты для всех перечисленных выше систем свидетельствуют, что протекание объемного химического взаимодействия при температурах синтеза нанокомпозитов термодинамически невыгодно. Это подтверждается и результатами специальных экспериментов по спеканию исходных смесей в «жестких» условиях — при высоких температурах и длительном времени спекания.

Термодинамические свойства иодида серебра в нанокомпозитах $(1-x)\text{AgI}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ резко отличаются от свойств чистого иодида серебра; об этом свидетельствует, в частности, практическое отсутствие теплового эффекта при 147°C , связанного с фазовым переходом в α -фазу иодида серебра в нанокомпозите при высоких концентрациях Al_2O_3 ($x > 0.8$). Можно предположить, что в композите стабилизируется суперионная α -фаза, однако отсутствие на рентгенограммах рефлексов, отвечающих AgI (в том числе и характерных для α -фазы), свидетельствует об аморфном состоянии иодида серебра. Это подтверждается также отсутствием теплового эффекта при температуре плавления AgI (см.⁹³) и необычными спектрами люминесценции, наблюдающимися при УФ-облучении нанокомпозита.⁹⁴ Более детальные исследования показали, что по мере увеличения концентрации Al_2O_3 в композитах происходит постепенное изменение свойств иодида серебра: вместо одного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ наблюдаются два фазовых перехода, постепенно исчезающие при увеличении x . Оба перехода характеризуются отчетливо выраженным гистерезисами, на температурных зависимостях проводимости и теплоемкости, при этом температура высокотемпературного перехода слабо зависит от x , а температура низкотемпературного перехода заметно уменьшается с ростом мольной доли Al_2O_3 .^{92, 93}

Это дает основание предположить, что в исследуемых композитах при спекании иодид серебра может находиться в двух кристаллических состояниях — объемном, со свойствами чистого AgI , и поверхностном. Последнее локализуется на границе $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$, свойства которой меняются под влия-

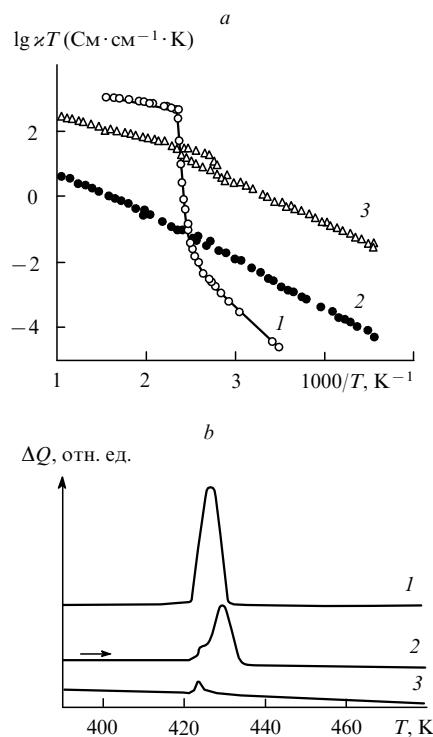


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости (a) и кривые дифференциального термического анализа (ДТА) (b) для чистого AgI и композитов $(1-x)\text{AgI}-x\text{Al}_2\text{O}_3$.⁹³
1 — AgI , 2 — $x = 0.6$, 3 — $x = 0.8$.

нием межфазного взаимодействия. Поверхностное кристаллическое состояние, аналогично объемному, может находиться в разупорядоченной высокотемпературной и в низкотемпературной фазах. При увеличении содержания Al_2O_3 эффективное расстояние между кристаллитами оксида (и эффективный размер частиц AgI) уменьшается. При этом проводимости этих фаз становятся близкими, что свидетельствует о постепенном нивелировании различий между фазами.

Наряду с указанным выше эффектом рост концентрации Al_2O_3 приводит к резкому уменьшению энталпии плавления и фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ для AgI , что указывает на появление в композитах поверхностной аморфной фазы AgI (рис. 6). При достаточно высокой концентрации оксида алюминия практически весь иодид серебра находится в аморфном состоянии.^{91, 93, 94} В работах^{99, 100} отмечено, что при легировании AgI добавками Al_2O_3 температура и энталпия фазового перехода для AgI уменьшаются. Это полностью согласуется с результатами наших исследований, полученных для композитов с малыми добавками оксида алюминия. Однако авторы упомянутых работ наблюдали малые изменения температуры и энталпии фазового перехода, поскольку в качестве гетерогенной добавки использовали Al_2O_3 с относительно крупным размером зерна — 0.06 мкм. Мы использовали оксид алюминия с размером зерна порядка 0.01 мкм, что привело к гораздо более сильным эффектам.

Сходные закономерности характерны для композитов $\text{MNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.^{67, 68, 95}) (M — щелочной металл) и для системы $\text{CsHSO}_4-\text{SiO}_2$ (см.^{96, 97}). Результаты исследования композитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁹⁵) методом ДТА показали, что температуры всех фазовых переходов, наблюдавшихся для RbNO_3 , включая плавление, практически не изменяются при спекании, в то время как значения энталпии фазовых переходов резко уменьшаются. При $x \geq 0.7$ на кривых ДТА нет пиков, указывающих на присутствие в

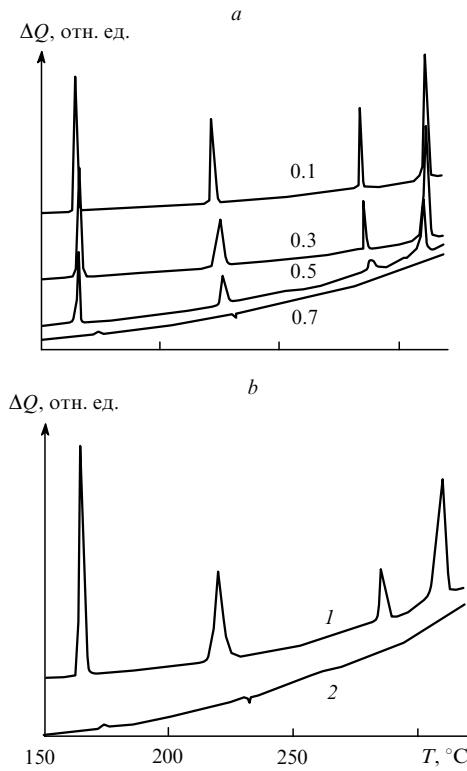


Рис. 7. Кривые ДТА для композитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности $270 \text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (а) и для композитов $0.7\text{RbNO}_3-0.3\text{Al}_2\text{O}_3$ (б) с удельной площадью поверхности < 10 (1) и $270 \text{ m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (2). Числа на кривых на рис. а — значения x .⁹⁵

композите кристаллического RbNO_3 (рис. 7). Вместо них появляется слабый сильно уширенный пик в области 250°C , интенсивность которого максимальна при $0.4 < x < 0.6$.

Указанные эффекты не наблюдаются в композитах, содержащих крупнозернистый Al_2O_3 (с размером зерен несколько микрометров). Значит такие эффекты обусловлены влиянием поверхности зерен оксида. Данные электронографии и измерений проводимости показывают, что в композитах $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется аморфная фаза RbNO_3 . Тепловой эффект при 250°C вызван фазовым переходом — стеклованием аморфной фазы, причем температура стеклования намного превышает расчетное значение -55°C , полученное в работе¹⁰¹. Следует, однако, учитывать, что в обсуждаемом случае аморфная фаза RbNO_3 образуется на границе с Al_2O_3 , и ее свойства могут существенно отличаться от свойств чистого аморфного нитрата рубидия. Результаты термодинамических исследований композитов $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ согласуются с данными, полученными другими методами — ионной проводимости, спектроскопии КР и рентгеновской дифракции.⁹⁵

Для количественной оценки концентрации и толщины поверхностной фазы в композитах может быть использована модель кубических блоков,^{85, 93, 95} в предположении, что размер элементарного блока равен размеру частиц дисперсной добавки (L_A). Согласно этой модели, объемная (f_s) или мольная (x_s) доли поверхностной фазы могут быть рассчитаны с помощью формул

$$f_s = \beta \frac{2\lambda}{L_A} f(1-f), \quad (51)$$

$$x_s = \beta \frac{2\lambda}{L_A} \frac{\gamma x(1-x)}{1+x(\gamma-1)}, \quad (52)$$

где β — геометрический фактор, λ — толщина слоя поверхностной фазы, f и x — объемная и мольная концентрации дисперсной фазы 2 (оксида А) соответственно, а коэффициент γ определяется отношением плотностей (d) и молекулярных масс (μ) компонентов

$$\gamma = \frac{\mu_A d_1}{\mu_1 d_A}.$$

Доля ионной соли (f_1 или x_1), не перешедшей в поверхностную фазу, может быть определена с помощью выражений

$$f_1 = 1 - f - f_s = \left(1 - f\beta \frac{2\lambda}{L_A}\right)(1-f), \quad (53)$$

$$x_1 = 1 - x - x_s = 1 - x - \beta \frac{2\lambda}{L_A} \frac{\gamma x(1-x)}{1+x(\gamma-1)}. \quad (54)$$

Эти выражения удобны для оценки толщины поверхностной фазы, если известен размер частиц дисперсного компонента L_A . Из концентрационной зависимости любой экстенсивной характеристики фазы 1 в композите (рис. 8) с помощью выражений (53) или (54) можно оценить отношение λ/L_A и толщину слоя поверхностной фазы λ . Оценки показывают, что значения λ в композитах $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁹³) и $\text{RbNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (см.⁹⁵) составляют 3 и 4 нм соответственно.

Исследования проводимости композитов на основе нитратов показали, что наблюдается существенное увеличение электропроводности в области низких температур, при этом исчезают скачки проводимости, вызванные фазовыми переходами; отметим, что температурные зависимости проводимости не линеаризуются в координатах уравнения Аррениуса (рис. 9). В ряду нитратов щелочных металлов наибольший рост проводимости наблюдается в композитах на основе LiNO_3 : при 100°C проводимость $0.5\text{LiNO}_3-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$ на 7 порядков превышает проводимость чистого нитрата лития.⁶⁷ Наименьший рост проводимости наблюдается для системы $\text{CsNO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$.⁶⁸ Подобные эффекты обнаружены и в композитах $\text{CsHSO}_4-\text{SiO}_2$;^{96, 97} для них физико-химические характеристики гидросульфата цезия зависят от размера пор силикагеля, используемого в качестве дисперсной добавки: существует оптимальный размер пор (~ 2 нм), при котором происходят максимальные изменения термодинамических, структурных и транспортных свойств CsHSO_4 .⁹⁷

Физико-химические свойства сульфата лития существенно меняются при переходе от объемного кристалла к

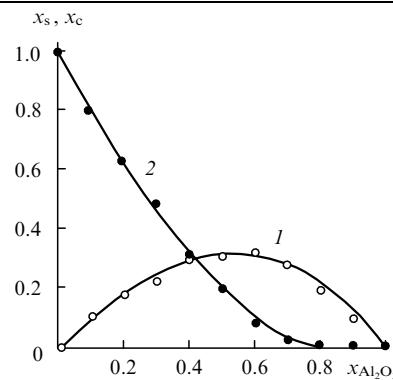


Рис. 8. Зависимости мольной доли поверхностной аморфной (x_s) (кривая 1) и кристаллической (x_c) (кривая 2) фаз AgI от концентрации Al_2O_3 в композитах $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ по данным измерений энталпии $\alpha-\beta$ -перехода в AgI методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Сплошные линии — расчет при $\lambda \approx 4$ нм, $L_A \approx 10$ нм.⁹³

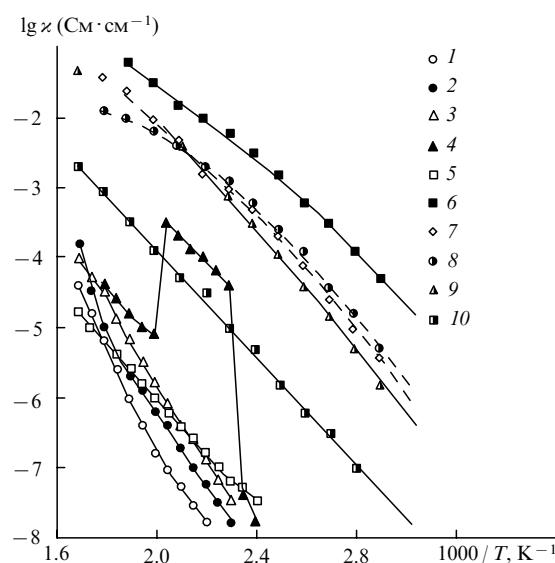


Рис. 9. Температурные зависимости проводимости нитратов MNO_3 (1–5) и композитов $0.5 MNO_3 - 0.5 Al_2O_3$ (6–10); $M = Li$ (1, 6), Na (2, 7), K (3, 8), Rb (4, 9) и Cs (5, 10).^{67, 68}

нанокомпозитам $(1-x)Li_2SO_4 - x Al_2O_3$:^{66, 85} его ионная проводимость значительно возрастает при низкой температуре, а фазовый переход, резкий для чистого Li_2SO_4 , становится размытым в композите (рис. 10). Результаты исследований этих композитов методом ДТА показывают, что при низких концентрациях оксида алюминия в композите существует в двух состояниях: для одного характерны свойства исходного Li_2SO_4 , для другого — свойства фазы, локализованной вблизи поверхности контакта $Li_2SO_4 - \gamma-Al_2O_3$. При концентрациях Al_2O_3 ($x \approx 0.5$ и более) практически весь сульфат лития после спекания переходит в эту фазу. В композитах с размерами частиц оксида порядка нескольких нанометров концентрация поверхностной фазы очень низка, и дополнительного теплового эффекта не наблюдается. Фазовый переход в поверхностной фазе Li_2SO_4 наблюдается при $470^\circ C$, т.е. при заметно более низкой температуре, чем в чистом веществе.

Механизм адгезии в данном случае включает стадию поверхностного химического взаимодействия между Li_2SO_4

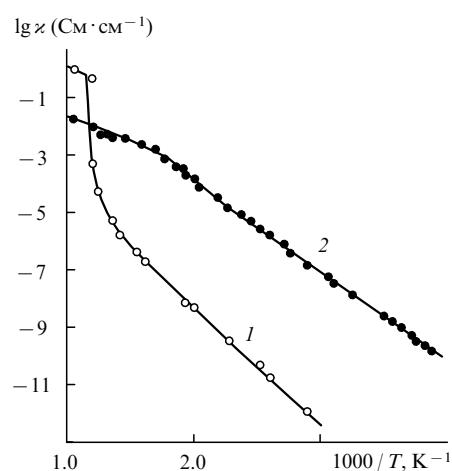


Рис. 10. Температурные зависимости ионной проводимости чистого Li_2SO_4 (1) и нанокомпозита $(1-x)Li_2SO_4 - x Al_2O_3$ (2).⁶⁶

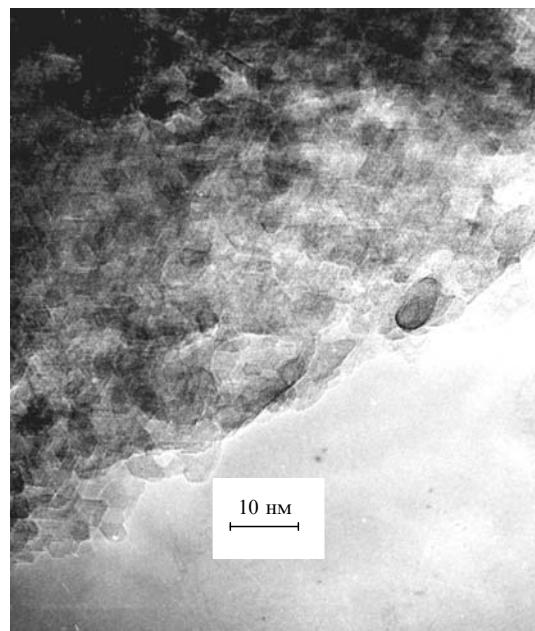


Рис. 11. Морфология нанокомпозита $Li_2SO_4 - Al_2O_3$, полученного термическим разложением прекурсора $Li_2SO_4 \cdot 2 Al(OH)_3 \cdot m H_2O$.⁶⁶

и Al_2O_3 с образованием промежуточного слоя алюмината лития малой толщины. Оценки показывают, что она отвечает одному – двум монослоям на поверхности зерен Al_2O_3 . Анализ рентгенограмм и электронограмм нанокомпозита указывает на эпитаксиальный характер слоев сульфата лития в нанокомпозите вследствие близости расстояний между плоскостями (111) у Li_2SO_4 и Al_2O_3 и сильной адгезии Li_2SO_4 к поверхности оксида алюминия. Алюминат лития образует промежуточный слой и является своеобразным «клееем», обеспечивающим более тесный эпитаксиальный контакт между нанокристаллами Li_2SO_4 и Al_2O_3 .

Нанокомпозит $0.33 Li_2SO_4 - 0.67 Al_2O_3$ можно получить двумя способами: простым спеканием исходных компонентов и методом разложения прекурсора $Li_2SO_4 \cdot 4 Al(OH)_3 \cdot m H_2O$.⁸⁵ Второй метод позволяет провести синтез нанокомпозита с равномерным распределением компонентов и средним размером частиц Li_2SO_4 и Al_2O_3 менее 10 нм (рис. 11). Если размеры частиц оксида алюминия одинаковы, то независимо от способа синтеза нанокомпозита после достаточно длительного прогрева получаются смеси с идентичными структурными, транспортными и термодинамическими характеристиками, что свидетельствует о наличии в композитах метастабильного термодинамического равновесия. Метод разложения прекурсоров $Li_nX \cdot 2n Al(OH)_3 \cdot m H_2O$ позволяет получить нанокомпозиты с различными солями лития Li_nX ($X = F, Cl, Br, I, SO_4, PO_4$), которые обладают высокой ионной проводимостью.⁸⁵

Исследования, проведенные методами рентгенографии и ДТА, показывают, что в композитах $(1-x)CsCl - x Al_2O_3$ (Al_2O_3 с удельной площадью поверхности $270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) после длительного спекания стабилизируется локализованная на межфазной границе высокотемпературная фаза $CsCl$ ^{53, 98} (рис. 12). При увеличении размера частиц Al_2O_3 до $\sim 1 \text{ мкм}$ изменений на рентгенограммах не наблюдается, что согласуется с данными работы¹⁰². По-видимому, причиной проявления размерного эффекта — стабилизации высокотемпературной фазы $CsCl$ — является межфазное взаимодействие, которое наиболее ярко проявляется в композитах с нанокристаллическими добавками.

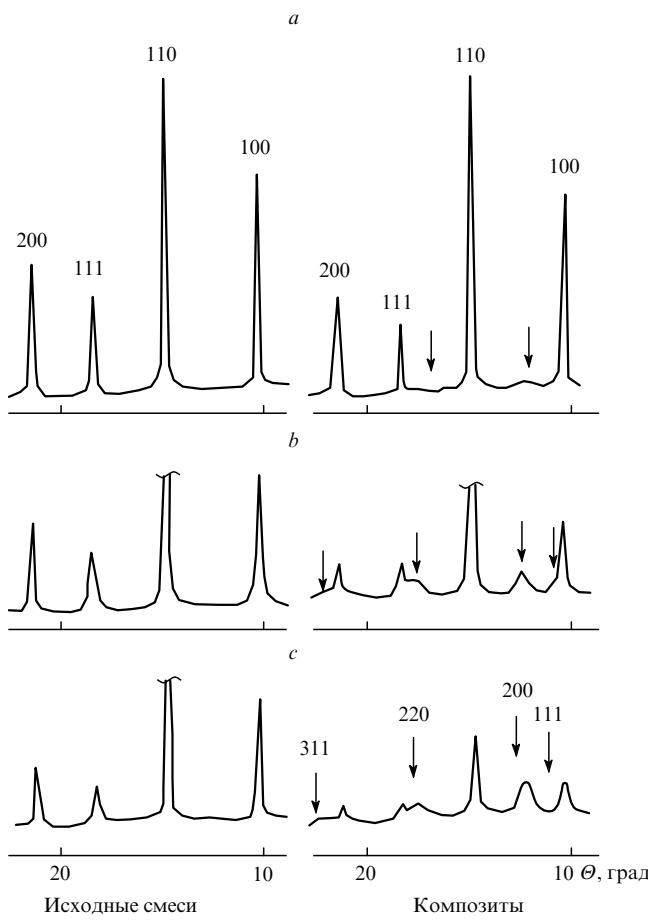


Рис. 12. Рентгенограммы исходных смесей и композитов $(1-x)\text{CsCl}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ после длительного спекания при 600°C . Стрелками указаны рефлексы, отвечающие гранецентрированной кубической фазе CsCl. Числа — индексы кристаллографических плоскостей фаз. $x = 0.3$ (a), 0.6 (b), 0.8 (c).

В системах ионная соль — Al_2O_3 соли лития более склонны к образованию нанокомпозитов, чем соли рубидия и цезия, а иодиды образуют нанокомпозиты легче, чем хлориды или фториды. Это говорит о заметной роли поляризующей способности катиона и поляризуемости аниона в механизме поверхностного взаимодействия.

IV. Механохимический синтез нанокомпозитов и наночастиц

Механохимические процессы протекают при низких температурах, поэтому формирование совершенной кристаллической структуры веществ затруднено. В связи с этим использование механохимии для синтеза метастабильных продуктов, в частности наночастиц и нанокомпозитов, представляет большой интерес.^{103–109} В последние годы механохимические методы получения нанокристаллических материалов активно развиваются,^{105–108} так что исследование фундаментальных проблем, связанных с формированием, релаксацией и стабилизацией метастабильных состояний в процессе механической активации представляется весьма важным.

1. Механическое воздействие на твердое тело и образование наноразмерных систем

Механическое воздействие приводит к появлению упругих напряжений в кристалле. По разным причинам (анизотропия

решетки, особенности электронных и ионных свойств, различия в энергиях химических связей) релаксация упругих напряжений может осуществляться с помощью различных механизмов. Такими механизмами могут быть колебательные и электронные возбуждения, ионизация химических связей, разрыв связей, перегруппировки атомов, миграция атомов и ионов.¹⁰⁹ Варьируя интенсивность и характер механических воздействий, можно контролировать свойства материалов, полученных с помощью механической активации.¹⁰⁴

Одним из наиболее часто встречающихся эффектов, сопровождающих механическую активацию, является разрушение, приводящее к измельчению частиц вещества. Разрушению предшествуют процессы накопления, взаимодействия и концентрирования дефектов, образование трещин и их распространение по кристаллу. Однако прямое механическое измельчение твердого тела, как правило, не позволяет получить наночастицы, так как механическая активация приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования метастабильных дефектов. Кроме того, часть запасенной упругой энергии переходит в тепловую энергию, и температура в зоне удара может заметно повышаться, что благоприятствует процессам рекристаллизации вещества и «залечивания» дефектов, которые препятствуют измельчению.¹⁰⁶

Более перспективными для получения наночастиц процессы механической активации гетерогенных смесей. На первой стадии активации компонент с большей твердостью действует в качестве измельчителя, что интенсифицирует процесс измельчения более мягкого компонента. На более глубоких стадиях из-за межфазного поверхностного взаимодействия между компонентами происходит дальнейшее диспергирование, при этом мягкий компонент играет роль поверхностно-активного вещества и способствует измельчению более жесткого компонента за счет эффекта Ребиндера.

Наиболее эффективным методом получения нанокомпозитов являются механохимические реакции в гетерогенных смесях.^{106–108} В этом случае наночастицы новой фазы образуются в зоне контакта реагирующих фаз в результате указанных реакций или в результате распада метастабильных состояний, полученных при механической активации смеси. Уникальной особенностью механохимических процессов является возможность «деформационного смешивания» (механического сплавления) компонентов смеси, т.е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне.^{105–109} Деформационное смешивание происходит при низких температурах, когда диффузионные процессы заторможены, и это позволяет стабилизировать различные метастабильные промежуточные продукты, в том числе наноразмерные частицы.

2. Методы механохимического синтеза нанокомпозитов и наночастиц

Механохимический синтез нанокомпозитов в металлических системах достаточно хорошо изучен. В обзоре¹¹⁰ рассмотрены основные механохимические реакции, с помощью которых можно получать такие нанокомпозиты.

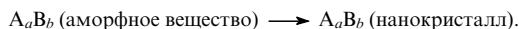
1. Обычная механическая обработка композита, приводящая к переходу одного из компонентов в нанокристаллическое состояние.

Это самый простой и распространенный способ получения нанокомпозитов при воздействии на смеси твердых веществ мощными механическими импульсами. Если один из компонентов твердый, а другой — мягкий, то по ходу механической обработки будет происходить измельчение одного из них и деформация другого. В итоге может сформироваться композит, состоящий из пластинок мягкого компонента (толщина которых может не превышать нескольких

нанометров), разделенных наночастицами более крупного компонента.

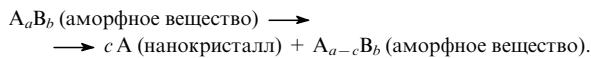
Такие нанокомпозиты получены, например, в бинарных металлических системах Cr–Fe,¹¹¹ Ni–Ti,¹¹² Ce–Yb (см.¹¹³) (более подробный перечень систем см. в обзоре¹¹⁴). В работе¹¹⁵ с помощью механической обработки смеси меди и хрома синтезирован механический сплав состава Cu₃₀Cr₁₇₀. Исследования сплава методами EXAFS, ДСК и аномального рассеяния синхротронного излучения показали, что он представляет собой не твердый раствор меди в хроме, а нанокомпозит, в котором наночастицы меди находятся в метастабильной фазе. Механической обработкой смеси Cu–Co (20:80 ат.%) удалось получить нанокомпозит, содержащий наноразмерные частицы кобальта.¹¹⁶ Детальные структурные исследования нанокомпозита методом ионной полевой микроскопии показали, что наряду с отдельными наночастицами кобальта с размером 15 нм в образце присутствуют металлические кластеры кобальта размером 1–3 нм, включенные в матрицу меди.¹¹⁷ Благодаря наличию столь малых кластеров кобальта нанокомпозиты характеризуются аномальным магнетосопротивлением. Аналогичными свойствами обладают слоистые структуры Co–Cu, полученные методами нанесения из газовой фазы или с помощью импульсного электрохимического осаждения.¹¹⁸

2. Переход аморфной фазы в нанокристаллы за счет аккумулированной при механической обработке энергии упругих напряжений, например получение нанокомпозитов из аморфных сплавов на основе железа и алюминия:¹¹⁹



Другим примером таких процессов может служить превращение аморфных сплавов Fe–Si–B в нанокристаллы при механической обработке. Этот процесс может быть как ускорен (добавлением кобальта), так и замедлен (добавлением никеля). Добавление ниobia может полностью затормозить переход и сохранить аморфный сплав. Причины перехода аморфного состояния в кристаллическое при механической обработке обсуждены в работах^{120–122}. Часто при обработке на воздухе образованию нанокомпозита благоприятствует появление на поверхности металла оксидной пленки.¹¹⁹

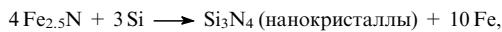
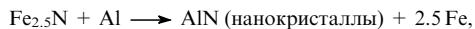
3. Распад аморфной фазы (как правило, интерметаллида) с выделением одного из элементов в виде наночастиц:



4. Более сложные механохимические реакции:



Так, механической обработкой смесей различных металлов с графитом, кремнием и оловом получают наночастицы карбидов,^{114, 123} силицидов и станнидов.¹²⁴ Другим методом получения нанокомпозитов является проведение механохимических твердофазных реакций замещения и обмена. Примером может служить взаимодействие нитрида железа с металлическим алюминием или кремнием и реакция карбида железа с хромом¹²⁵:



При гидрировании интерметаллида Pr(Co_{1-x}Cu_x)₅ образуются наночастицы меди и кобальта с размерами 10–20 нм в матрице продуктов гидрирования Pr(Co_{1-y}Cu_y)₅H_x и PrH₂.¹²⁶

Если необходимо получить не нанокомпозит, а лишь один из его компонентов в виде наночастиц, то используют специальные методы. Например, в работе¹²⁷ наночастицы никель–цинкового феррита получали путем длительной (200 ч) обработки смеси феррита с кварцем. Таким образом были получены частицы феррита с размерами от 8 до 50 нм. Чтобы отделить от металлов непрореагировавший кварц и другие компоненты, смесь обрабатывали 2 М раствором HClO₄ в течение часа. Такая обработка приводит к зарядению частиц на поверхности феррита, в то время как остальные частицы остаются незаряженными; этот эффект и используют для разделения смеси. Ферритовые частицы образуют золь, который может быть разрушен посредством контролируемого изменения pH.

Эффективный метод получения и выделения наночастиц из механокомпозита предложен в работах^{128–130}. Для получения наночастиц были использованы обменные твердофазные реакции, подобранные с таким расчетом, чтобы образующиеся побочные продукты легко растворялись в обычных растворителях, а целевой продукт — наночастицы — был нерастворим. Так, для получения наночастиц ZnS использовали твердофазную механохимическую реакцию



Образующиеся частицы ZnS представляли собой агрегаты (со средним размером 500 нм) более мелких частиц с характерным размером 10–12 нм. Предотвратить образование агрегатов можно, если разбавить исходную смесь хлоридом кальция, при этом целевой продукт ZnS получается в виде изолированных частиц с размером 7–9 нм. Хлорид кальция удаляют из смеси продуктов путем селективного растворения в метаноле с последующим центрифугированием. Подобным способом синтезируют наночастицы сульфида кадмия (исходную смесь дополнительно разбавляют NaCl)



Образующиеся после механической обработки в течение часа частицы CdS отделяют от NaCl промыванием водой. Таким путем были получены частицы CdS с размерами 4–8 нм (т.е. меньше боровского радиуса экситона), что позволило осуществить механохимический синтез квантовых точек.

Известны и реакции механохимического восстановления оксидов. Также было обнаружено, что при использовании пероксида вместо оксида механохимическое восстановление может перейти в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.¹³¹ Проводя реакцию не в режиме горения, как обычно, а в режиме «тлении» (путем изменения режима обработки смеси или разбавляя смесь инертным веществом), можно получить продукт реакции в виде наночастиц с размером 40–50 нм. Используя такой режим взаимодействия BaO₂ с металлами, авторы работы¹³¹ получили наночастицы смешанного оксида титана и молибдена, алюмината и станната бария.

Примером механохимического синтеза наночастиц сложных соединений из простых может служить получение наночастиц феррита цинка при обработке смеси оксидов цинка и железа. Однако синтезированные таким образом наночастицы при нагревании быстро превращаются в стабильные крупные кристаллы.¹³² Если заранее полученные наночастицы феррита подвергнуть механической обработке, то они тоже начинают расти (процесс роста наночастиц феррита цинка, α -Fe₂O₃ и γ -Al₂O₃ при механической обработке изучен в работе¹³³). Поэтому при механохимическом синтезе наноматериалов следует уделять должное внимание оптимизации условий синтеза, в частности, механической обработке.

Специальный случай механической активации топохимической реакции рассмотрен в работе¹³⁴. Было показано, что интеркалирование $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ (гиппсита) солями лития из раствора ведет к возникновению расклинивающих напряжений в решетке гиппсита. Под действием таких напряжений расстояния между слоями в структуре гиппсита увеличиваются, а значит, улучшаются условия дальнейшей интеркаляции. При релаксации механических напряжений могут возникать дефекты решетки, что также приведет к повышению реакционной способности гиппсита. Это обстоятельство может быть использовано для проведения различных химических реакций в межслоевом пространстве гиппсита.^{135–138}

Особенностью таких реакций является возможность кристаллографического контроля ориентации реагирующих молекул друг относительно друга, расстояний между молекулами и их подвижности. Получить наночастицы можно, если реагент интеркалировать в межслоевое пространство. При этом наночастицы могут появиться, когда в межслоевом пространстве присутствуют два реагента или когда второй реагент (например, кислород) поступает в систему извне, окисляя реагент, находящийся в межслоевом пространстве. Образующиеся наночастицы иногда могут оставаться в межслоевом пространстве, как это происходит, например, при образовании частиц $[\text{MnO}_x(\text{OH})_4]^{4-2x-y}$ в результате взаимодействия интеркалированных ионов перманганата и ненасыщенных органических кислот.¹³⁹ В других случаях продукты могут выделяться в отдельную фазу с разрушением слоистой структуры матрицы, как это происходит при термическом разложении комплексных соединений, интеркалированных в структуру гидрагилита (моноклинного гиппсита).¹⁴⁰

V. Химические свойства наноразмерных систем

При изучении наночастиц и гетерогенных наносистем важно учитывать и «обратную связь» между реакционной способностью твердых компонентов и характером реакции между ними.¹

Формы такой обратной связи могут быть разными. В одних случаях она может возникать вследствие механических напряжений, появляющихся из-за несоответствия структур исходных веществ и продукта реакции (так называемый мисфит).^{141, 142} В других случаях продукт реакции может изменять электронно-дырочное равновесие либо концентрацию ионных дефектов в области, прилегающей к месту начала реакции. Наконец, обратная связь может проявиться в переходе реакции из кинетического режима в диффузионный, если молекулярный объем продукта больше молекулярного объема исходных веществ. Следует также иметь в виду зависимость «обратной связи» от размера частиц твердых реагентов и продуктов.

1. Свойства частиц, образующихся на начальных стадиях гетерогенных химических реакций

Примером проявления размерного эффекта может служить зависимость состава продуктов окисления низших оксидов железа и марганца от размера частиц продуктов. Известно, что в ряде случаев механизм твердофазной реакции может меняться при изменении размеров частиц реагирующих твердых веществ. Причиной этого считают переход от гомогенной системы к гетерогенным, как это имеет место, например, при окислении Fe_3O_4 в Fe_2O_3 .^{143, 144} Окисление мелких (менее 300 нм) частиц Fe_3O_4 — однофазный процесс образования твердого раствора кислорода в решетке магнетита, в результате которого кристаллическая решетка Fe_3O_4 постепенно переходит в решетку $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Окисление более крупных частиц Fe_3O_4 — гетерогенный процесс, поскольку ионы железа не успевают проникнуть по объему всей

частицы и окисляется лишь поверхностный слой. Из-за возникновения градиента концентрации оксидов и напряжений в поверхностном слое частиц облегчается образование зародышей ромбодиритической фазы Fe_2O_3 . Аналогичным образом мелкие частицы Mn_3O_4 окисляются до Mn_5O_8 , в то время как крупные частицы при окислении образуют $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$.¹⁴⁵ Очевидно, можно ожидать, что сходные эффекты будут наблюдаться и в других системах.

Примером несколько иного характера проявления размерного эффекта является наличие минимального размера частиц металлического серебра, с которого начинается химическое и физическое проявление скрытого фотографического изображения.^{146–148} При обычном химическом проявлении, т.е. обработке бромидом серебра раствором восстановителя, каталитическую активность проявляют кластеры, содержащие не меньше пяти атомов серебра, которые образуются при агрегации атомарного серебра на поверхности.^{149, 150} Существует и критический размер кристаллитов металлического серебра, при превышении которого происходит физическое проявление, т.е. возникновение изображения вследствие осаждения атомов металла из раствора на потенциальные центры кристаллизации. Минимальный размер таких кристаллитов ~4 нм.

Аналогичный характер имеет процесс беспалладиевой металлизации диэлектриков, сходный с физическим проявлением.^{151, 152} В процессе осаждения частиц на медном катализаторе, полученном термическим разложением гипофосфита меди, из раствора, содержащего соль меди и восстановитель, наилучшие результаты получаются, когда размер частиц медного катализатора становится ~25 нм. Увеличение размера частиц до 80 нм приводит к сильному снижению каталитической активности.

При обработке стеарата серебра бромидами образуются наноразмерные частицы AgBr ,¹⁵³ служащего сенсибилизатором карбоксилатов серебра — перспективных материалов для современных фотографических процессов. Обнаружено, что на границе раздела между карбоксилатом серебра и частицей AgBr , образующейся при обработке карбоксилата раствором KBr , решетка карбоксилата деформирована из-за мисфита. На рис. 13 представлена микрофотография поверхности раздела AgBr —стеарат серебра, полученный методом электронной микроскопии высокого разрешения. При ориен-

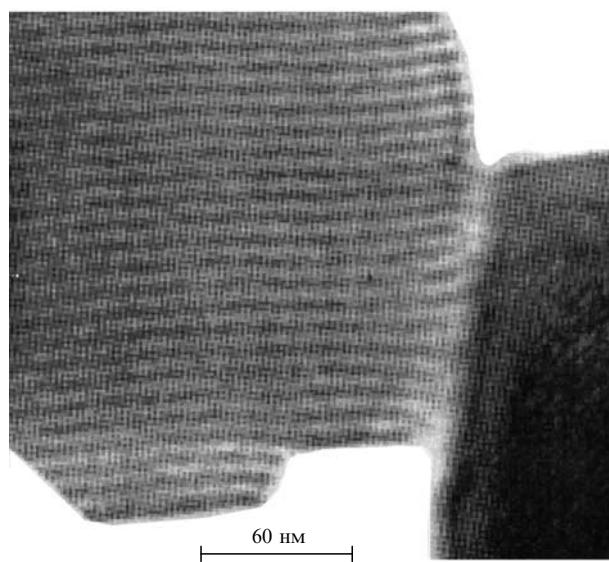


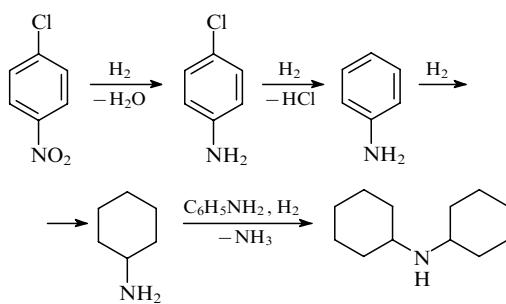
Рис. 13. Микрофотография поверхности раздела AgBr —стеарат серебра.¹⁵³

тации электронного пучка параллельно базальной плоскости стеарата серебра слои ионов серебра образуют ряд темных полос. Видно, что в области контакта слои разупорядочены и образуют промежуточную дефектную зону шириной в несколько нанометров. Эта зона, по-видимому, играет существенную роль в сенсибилизации стеарата при контакте с AgBr.

2. Каталитические свойства

Выше отмечалось, что при переходе от компактного образца к нанокристаллу изменяются химические свойства вещества, в том числе и каталитические.^{34, 154} Так, энергетические сдвиги зоны проводимости и валентной зоны в противоположных направлениях приводят к изменению фотокаталитических свойств полупроводниковых частиц. В работе³⁴ приведены многочисленные примеры, иллюстрирующие влияние размера частиц на оптические и окислительно-восстановительные свойства, а также кинетику фотохимических процессов в различных оксидных и сульфидных системах. В частности, показано, что удельная фотокаталитическая активность TiO₂ зависит от размера его частиц. Имеются также данные¹⁵⁵ о необычных химических свойствах нанокомпозитов сложного состава α -Fe₂O₃ – SnO₂. Особенностью этой системы, полученной механической обработкой смеси оксидов в высоконапряженных механических актиuatorах, является высокая чувствительность и селективность по отношению к парам этанола при умеренной чувствительности к сопутствующим газам CO и CH₄. Главные факторы, обуславливающие отмеченную особенность, — очень большая поверхность контакта двух оксидов и переход ионов олова на поверхность частиц α -Fe₂O₃. В результате нечувствительный к парам этанола оксид α -Fe₂O₃ приобретает чувствительность, и изготовленный из него сенсор позволяет обнаружить до 1000 млн⁻¹ этанола.

В работе¹⁵⁶ отмечена корреляция между размерами частиц платинового катализатора и его каталитической активностью в реакции гидрогенизации *n*-хлорнитробензола, которую часто используют как тест на активность катализаторов в реакциях гидрогенизации. Если при применении коммерческого катализатора процесс может идти до стадии получения хлоранилина, то при использовании наноразмерных частиц платины (3–4 нм) гидрогенизацию можно провести до более глубоких стадий с получением анилина и циклогексиламина. Нанокристаллический платиновый катализатор оказался пригодным и для проведения дальнейшей гидрогенизации циклогексиламина с получением дициклогексиламина как конечного продукта.



Отметим еще, что феррит цинка в виде наночастиц является более активным сорбентом для H₂S, чем обычный чистый феррит.¹²⁵

3. Гидрирование металлических систем

В статье¹⁵⁷ рассмотрены процессы гидрирования и дегидрирования магния. Показано, что применение в таких реакциях нанокомпозитов, образующихся при механической обра-

ботке смеси магния с никелем и другими металлами, приводит к увеличению скорости гидрирования и выхода конечного продукта. Использование синтезированного механохимическим методом композита брутто-состава Mg₂Ni увеличивает скорость поглощения водорода и повышает водородную емкость материала. Как показано на примере LaNi₅, скорость поглощения водорода возрастает еще больше, если наряду с механической обработкой абсорбента в систему добавить катализатор гидрирования, например палладий. Большой водородной емкостью обладают нанокомпозиты, полученные механической обработкой сплавов Fe₄₀Ti₆₀, Fe₅₀Ti₅₀, Fe₆₇Ti₃₃ и прямым механохимическим синтезом из элементов. По сравнению с исходными сплавами эти нанокомпозиты поглощают водород при меньших давлениях и устойчивы к переходу в γ -фазу. Необычные свойства сплавов объяснены наличием напряжений в кристаллитах, образующих нанокомпозиты.

4. Электрохимические и антикоррозионные свойства

Электроды из нанокомпозита состава Ti₂Ni, полученного методом механического сплавления, характеризуются более высокой активностью при электрохимическом получении водорода, чем обычные электроды.¹⁵⁸

Одним из отличительных свойств наноматериалов, синтезированных механическим сплавлением, является их повышенная коррозионная стойкость.¹⁵⁹ В работе¹⁶⁰ отмечена более высокая коррозионная устойчивость наноматериала брутто-состава Fe₃₂Ni₃₆Cr₁₄Pt₁₂B₆, полученного кристаллизацией аморфного сплава, чем исходного сплава. Авторы объяснили повышенную коррозионную стойкость возможностью быстрой диффузии атомов хрома к поверхности по многочисленным границам блоков в композите с последующим образованием защитного слоя. Аналогичный эффект отмечен в статье¹⁶¹. Однако повышение коррозионной стойкости наблюдается не всегда. Так, в работе¹⁶² изучалось поведение сплавов Ni–P, полученных электроосаждением, в 0.1 М растворе H₂SO₄. Показано, что коррозионная стойкость нанокомпозитов в этом случае меньше, чем компактного никеля, вследствие повышенной активности границ блоков и возможности ускоренного распространения реакции по этим границам. Нанокомпозиты FeAl₈ также обладают пониженной коррозионной устойчивостью к растворам H₂SO₄ и Na₂SO₄.¹⁶³

При промышленном электрохимическом производстве хлоратов перенапряжение (до 900 мВ) на обычно используемых стальных катодах является одним из основных источников потерь энергии. В работе¹⁶⁴ предложено использовать нанокристаллические катоды, полученные при механохимической активации смеси RuO₂–Fe–Ti. Синтезированный механическим сплавлением нанокомпозит оказался прекрасным материалом для изготовления катодов. Перенапряжение на них при плотности тока 250 mA·cm⁻² и 70°C снижается на 300 мВ, что позволяет снизить на 15% затраты электрической энергии в производстве хлоратов. Аналогичные свойства характерны для наноматериала, полученного механическим сплавлением Ti и TiO в атмосфере аргона.¹⁶⁵ Нанокомпозит с содержанием кислорода от 18.5 до 33 ат.% пригоден для использования в качестве катодов в процессе электрохимического производства хлората натрия. При рабочей плотности тока 250 mA·cm⁻² и температуре раствора 70°C перенапряжение на таком катоде составляет 600 мВ, т.е. почти вдвое ниже, чем на катоде из металлического титана (1107 мВ).

5. Размерные эффекты в химии твердых органических соединений

Еще в конце 1930-х годов было обнаружено,¹⁶⁶ что стеариновая кислота, кристаллизующаяся обычно в стабильной β -форме, с уменьшением размера кристаллов переходит в α -форму. При уменьшении размера молекулярных кристаллов снижается температура α – β -перехода и уменьшается теплота плавления. Изменение соотношения между поверхностью и объемом молекулярных кристаллов приводит к изменению как скорости их растворения, так и растворимости. Уменьшение размеров молекулярных кристаллов веществ, используемых в качестве лекарственных средств, до долей микрометра увеличивает биологическую доступность и терапевтическую эффективность лекарств.

Поскольку микро- и наночастицы молекулярных кристаллов склонны к агрегации, полученные каким-либо из известных методов наночастицы стараются поместить на подложку, либо получить нанокомпозит типа молекулярный кристалл–носитель. Одним из известных и нашедших широкое применение методов получения такого рода нанокомпозитов является обработка смеси молекулярный кристалл–носитель в механическом активаторе. Такой способ получения нанокомпозитов пригоден для предотвращения перехода высокоактивных, но метастабильных полиморфных модификаций кристаллов, образующихся при механохимическом активировании, в стабильное, но малоактивное состояние.^{167, 168} В качестве примера сошлемся на работы^{169–173}, в которых этот метод использовали для получения высокоактивных, легко солюбилизирующихся форм аспирина, сульфатиазола и других лекарственных средств, малая растворимость которых является основным недостатком при использовании.

6. Специфические химические свойства нанокристаллов ионных соединений

Одна из причин изменения химических свойств ионных соединений при переходе от обычных кристаллов к нанокристаллам состоит в неполной компенсации заряда анионов и катионов, что приводит к появлению заряда у наночастиц.¹⁷⁴ Это можно проследить на примере галогенидов щелочных металлов. Известно, что в их парах образуются кластеры (состоящие, в частности, из небольшого нечетного числа ионов), в которых нарушена электронейтральность частицы.¹⁷⁵ Аналогичным свойством могут обладать и более крупные частицы. В качестве примера на рис. 14 приведена структура нанокристалла типа (3, 3, 3) (цифры указывают числа ионов на трех ребрах). По сравнению с идеальной кубической решеткой ионной соли MX решетка нанокристалла построена так, что анионы X[–] слегка выдвинуты из объема частицы, а катионы металла, напротив, втянуты внутрь.

Заряженные нанокристаллы обладают характерными свойствами. Так, адсорбция на них полярных молекул, таких как NH₃ и H₂O, происходит по-разному в зависимости от четности числа узлов решетки на ребрах кристалла. Кристаллы типа (3, 3, 3) или (3, 3, 5) не адсорбируют полярные молекулы при комнатной температуре, если их поверхность не содержит дефектов. Потеря двух ионов (M⁺ и X[–]) приводит к возникновению углублений на поверхности и увеличению реакционной способности кристалла. На рис. 14 представлены структуры кластеров [M_nX_{n-1}]⁺ (M = Na, X = F) с такими углублениями. Они хорошо взаимодействуют с NH₃. Изображены также структуры кластеров [M_nX_{n-1}]⁺, пассивных по отношению к аммиаку. Отметим, что после адсорбции полярной молекулы структура кластера не меняется.

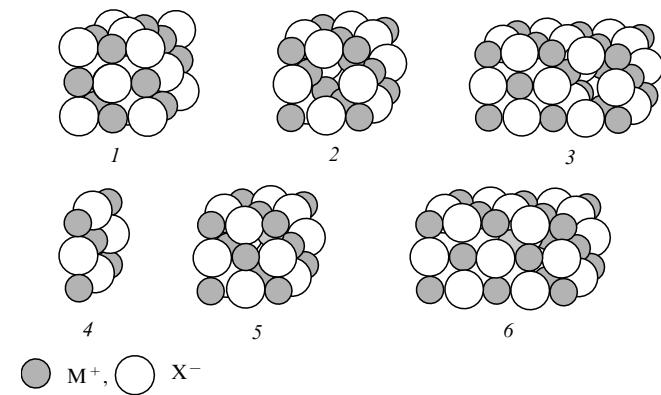


Рис. 14. Структура нанокристалла типа (3, 3, 3) ионной соли MX (1) и кластеров, активных (2, 3) и неактивных (4–6) в реакции хемосорбции NH₃.

1 — [M₁₄X₁₃]⁺, 2 — [Na₁₃F₁₂]⁺, 3 — [Na₂₂F₂₁]⁺, 4 — [M₅X₄]⁺, 5 — [M₁₄F₁₃]⁺, 6 — [M₂₃X₂₂]⁺ (см.¹⁷⁴).

Другим примером реакций с участием ионных нанокластеров является взаимодействие наночастиц [Na₅₃F₅₂]⁺ с поверхностью металлического кремния при их соударении. При соударении один из атомов фтора переходит на поверхность кремния с образованием связи F–Si. Реакция идет только на чистой поверхности кремния. В случае, например, предварительной обработки поверхности кремния водородом единственным результатом столкновения будет распад наночастицы.

При конденсации атомов металла на поверхности наночастицы происходит образование структур, аналогичных F-центрам, в которых электрон локализуется преимущественно в том месте кристалла, где имеется вакансия аниона. Такие центры характеризуются очень низкими значениями потенциала ионизации, например 3 эВ для (Na⁺)_n(F[–])_{n-1}e[–] и 5 эВ для (Cs⁺)₁₃(I[–])₁₁e[–]. При повышении температуры электрон может перейти на катион металла. Образовавшийся при этом нейтральный атом металла уходит с поверхности. В случае совершенного нанокристалла без анионных вакансий электрон, слабо связанный с поверхностью, образует поверхностный центр — сильный донор электронов. При фотолизе нанокристаллов происходит перенос электрона с аниона на катион с последующей десорбией атома галогена с поверхности. Энергия этого переноса имеет значения, промежуточные между энергиями аналогичных переносов в двухатомных молекулах MX и в массивных кристаллах (MX)_∞.

В целом изучение нанокристаллических галогенидов щелочных металлов показывает их большую пассивность по отношению ко многим реагентам в сравнении с обычными кристаллами. В то же время отмечена склонность нанокристаллов к самоагрегации, поэтому актуален поиск защитных покрытий, обеспечивающих их стабилизацию.

VI. Заключение

Размерные эффекты играют важную роль в химических процессах, в том числе в механохимических реакциях. Следует различать размерные эффекты, обусловленные чисто поверхностными явлениями, которые проявляются в микрокристаллических системах, и более сильные фазовые размерные эффекты, которые проявляются для частиц с размерами меньше 10 нм. В первом случае для интерпретации свойств вещества можно использовать классический термодинамический подход, который включает стандартные модели, учитывающие вклад поверхности. При переходе к наночастицам возникает принципиально новая ситуация:

практически весь объем вещества попадает в радиус действия поверхностных сил, и разделение атомов на поверхностные и объемные становится необоснованным. В этом случае наночастицу следует рассматривать как кластер или макромолекулу, структурные, термодинамические и транспортные свойства которой существенно отличаются от свойств макрокристалла.

В гетерогенных системах — микро- и нанокомпозитах — наблюдаются разнообразные размерные эффекты, на свойства которых влияет межфазное поверхностное взаимодействие. Особенно сильные межфазные поверхностные эффекты характерны для гетерогенных систем с ионным типом связи, когда межфазное взаимодействие включает стадию образования поверхностных дефектов, появление которых приводит к резкому возрастанию ионной проводимости. В нанокомпозитах, как и в изолированных наночастицах, вещество находится в необычном состоянии, причем свойства вещества (как и в адсорбционных слоях) во многом определяются характеристиками межфазной границы, т.е. межатомным взаимодействием атомов соседних фаз в приповерхностной области.

С прикладной точки зрения нанокомпозиты представляют собой перспективный класс новых материалов, обладающих уникальными электронными свойствами, высокой молекулярной, атомной и ионной подвижностью. Размерные эффекты существенно влияют на механохимические процессы в гетерогенных смесях, что важно для решения практических задач, например, контроля интенсивности процесса и получения нужных продуктов реакции. Возникающие при этом проблемы можно решить, изучая влияние размера частиц на каталитические, электрохимические и специфические химические свойства веществ. Таким образом, дальнейшее исследование размерных эффектов в гетерогенных системах имеет большое теоретическое и практическое значение.

Обзор написан при финансовой поддержке программы «Фундаментальные проблемы современной химии. Химические превращения с участиемnano- и супрамолекулярных систем» (грант № 3) Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации и Фонда развития гражданских исследований США (грант REC-008).

Литература

- V.Boldyrev, M.Boulens, B.Delmon. *The Control of Reactivity of Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1979
- И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, С.П.Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. Атомиздат, Москва, 1977
- Ю.И.Петров. Кластеры и малые частицы. Наука, Москва, 1986
- С.А.Непийко. Физические свойства малых металлических частиц. Наукова думка, Киев, 1985
- Ю.И.Веснин. Вторичная структура и свойства кристаллов. ИОНХ СО РАН, Новосибирск, 1997
- Л.С.Палатник, И.И.Папиров. Эпитаксиальные пленки. Наука, Москва, 1971
- Ю.Ф.Комник. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. Атомиздат, Москва, 1979
- V.G.Gryaznov, L.I.Trusov. *Prog. Mater. Sci.*, **37**, 289 (1993)
- H.Gleiter. *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 223 (1989)
- H.Gleiter. *J. Appl. Cryst.*, **24**, 79 (1991)
- Р.А.Андреевский, А.М.Глезер. Физика металлов и металловедение, **88**, 50 (1999)
- А.И.Гусев. Успехи физ. наук, **168**, 55 (1988)
- В.Л.Таусон, М.Г.Абрамович. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Наука, Новосибирск, 1988
- A.I.Rusanov. *Solid State Ion.*, **75**, 275 (1995)
- А.И.Русанов. Журн. общ. химии, **70**, 353 (2000)
- А.И.Русанов. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Ленинград, 1967
- P.Pawlowski. *Z. Phys. Chem.*, **65**, 545 (1909)
- А.И.Бублик, Б.Я.Пинес. Докл. АН СССР, **87**, 215 (1952)
- Б.Я.Пинес. *Очерки о металлофизике*. Изд-во Харьк. ун-та, Харьков, 1961
- C.R.M.Wronski. *Br. J. Appl. Phys., J. Phys. D*, **18**, 1731 (1967)
- M.Hasegawa, K.Hoshino, M.Watabe. *J. Phys. F., Met. Phys.*, **10**, 619 (1980)
- В.А.Павлов. *Физика металлов и металловедение*, **59**, 629 (1985)
- Ю.Г.Сидоров, Е.М.Труханов. Поверхность, (6), 106 (1992)
- И.Д.Морохов, С.П.Чижик, Н.Т.Гладких, Л.К.Григорьева, С.Степанова. Докл. АН СССР, **248**, 603 (1979)
- H.Gleiter. *Nanostruct. Mater.*, **1**, 1 (1992)
- R.W.Siegel. *Phys. New Mater.*, **27**, 65 (1994)
- D.G.Morris. *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*. V. 2. (Eds M.Magini, F.H.Wohlbier). Materials Science Foundations, Trans Tech. Publs., Zuerich, 1998
- G.C.Benson, T.A.Claxton. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1356 (1968)
- P.W.Tasker. *Philos. Mag. A, Phys. Condens. Matter Defects Mech. Prop.*, **39**, 119 (1979)
- N.X.Sun, K.Lu. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **54**, 6058 (1997)
- J.Friedel. *Ann. Phys.*, **1**, 257 (1976)
- M.R.Hoare, P.Pal. *Adv. Phys.*, **20**, 161 (1971)
- A.P.Alivisatos. *Science*, **271**, 933 (1996)
- Р.Ф.Хайрутдинов. Успехи химии, **67**, 125 (1998)
- C.L.Chien, J.Q.Xiao, J.S.Jiang. *J. Appl. Phys.*, **73**, 5309 (1993)
- D.S.Lashmore, M.P.Dariel. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1221 (1988)
- S.S.Parkin, Z.C.Li, D.J.Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2710 (1991)
- E.Yu.Ivanov, I.G.Konstanchuk, B.B.Bokhonov, V.V.Boldyrev. *React. Solids*, **7**, 167 (1989)
- J.Eckert, L.Schultz, E.Hellstern. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 117 (1989)
- S.Ino. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 941 (1969)
- D.J.Wales. *Science*, **271**, 925 (1996)
- T.L.Hill. *Thermodynamics of Small Systems. Pt I*. Benjamin, New York, 1963
- И.И.Гайнутдинов, Ю.Т.Павлюхин, В.В.Болдырев. Докл. АН, **344**, 189 (1995)
- И.И.Гайнутдинов, Ю.Т.Павлюхин. Докл. АН, **350**, 206 (1996)
- Я.Е.Гегузин. *Физика спекания*. Наука, Москва, 1984
- Б.С.Бокштейн, Ч.В.Копецкий, Л.С.Швинглерман. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Металлургия, Москва, 1986
- И.М.Лифшиц, А.М.Косевич, Я.Е.Гегузин. В кн. Поверхностная диффузия и растекание. (Под ред. Я.Е.Гегузина). Наука, Москва, 1969. С. 243
- Я.И.Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, Москва, 1945
- K.L.Kliewer, K.S.Koehler. *Phys. Rev. A., At. Mol. Opt. Phys.*, **140**, 1226 (1965)
- Н.Ф.Уваров. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 1998
- J.Horvath, U.Landman. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3835 (1999)
- J.Horvath, R.Birringer, H.Gleiter. *Solid State Commun.*, **62**, 319 (1987)
- Б.С.Бокштейн, Г.Д.Брезе, П.В.Куркин. Изв. вузов. Черная металлургия, **1**, 49 (1994)
- H.J.Hoffler, R.S.Averbach, H.Hahn, H.Gleiter. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3832 (1993)
- С.М.Клоцман. Физика металлов и металловедение, **75**, 5 (1993)
- R.E.Newnham, D.P.Skinner, L.E.Cross. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 525 (1978)
- U.Stuhr, H.Wipf, T.J.Udovic, J.Weissmueller, H.Gleiter. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 555 (1995)
- Б.Я.Пинес, Н.И.Сухинин. Журн. техн. физики, **26**, 2100 (1956)
- Современная кристаллография. Т. 3. (Под ред. А.А.Чернова, Е.И.Гиваргизова, Х.С.Багдасарова, Л.Н.Демьянца, В.А.Кузнецова, А.Н.Лобачева). Наука, Москва, 1980
- N.F.Uvarov, J.Maier. *Solid State Ion.*, **61**, 251 (1993)

64. Н.Ф.Уваров, В.Г.Пономарева. *Докл. АН*, **351**, 358 (1996)
65. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, B.B.Bokhonov, N.B.Bratel. *Solid State Ion.*, **86–88** (Pt I), 573 (1996)
66. N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, V.P.Isupov, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ion.*, **74**, 15 (1994)
67. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, I.V.Skobelev. *Solid State Ion.*, **86–88**, 577 (1996)
68. N.F.Uvarov, I.V.Skobelev, B.B.Bokhonov, E.F.Hairetdinov. *J. Mater. Synth. Proc.*, **4**, 391 (1996)
69. А.Адамсон. *Физическая химия поверхности*. Мир, Москва, 1970
70. А.Д.Зимон. *Адгезия пленок и покрытий*. Химия, Москва, 1977
71. М.Джейкок, Дж.Парфит. *Химия поверхностей раздела фаз*. Мир, Москва, 1984
72. Я.О.Бикерман. *Успехи химии*, **41**, 1431 (1972)
73. А.И.Русанов. *Докл. АН СССР*, **261**, 700 (1981)
74. J.Maier. *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 309 (1985)
75. A.K.Shukla, R.Manoharan, J.B.Goodenough. *Solid State Ion.*, **26**, 5 (1988)
76. B.Zhu, B.-E.Mellander. *Solid State Ion.*, **77**, 244 (1995)
77. B.Zhu. *Solid State Ion.*, **125**, 397 (1999)
78. B.Zhu, B.-E.Mellander. *Solid State Ion.*, **70** (Pt 1), 285 (1994)
79. Z.-Y.Zhao, C.-Y.Wang, S.-Y.Dai, L.-Q.Chen. *Solid State Ion.*, **9/10**, 1175 (1983)
80. Ю.Я.Гуревич. *Докл. АН СССР*, **222**, 143 (1975)
81. J.B.Boyce, B.A.Huberman. *Phys. Rep.*, **51**, 190 (1979)
82. N.G.Hainovsky, J.Maier. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **51**, 15789 (1995)
83. В.Н.Бондарев, А.Б.Куклов. *Электрохимия*, **26**, 1397 (1990)
84. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov. *J. Solid State Chem.*, **62**, 3 (1985)
85. N.F.Uvarov, V.P.Isupov, V.Sharma, A.K.Shukla. *Solid State Ion.*, **51**, 41 (1992)
86. В.М.Косевич, В.М.Иевлев, Л.С.Палатник, А.И.Федоренко. *Структура межкристаллических и межфазных границ*. Металлургия, Москва, 1980
87. Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, В.М.Косевич. *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*. Наука, Москва, 1972
88. W.A.Jesser, D.Kulmann-Wilsdorf. *Phys. Status Solidi B*, **19**, 95 (1967)
89. В.А.Гусев, В.А.Гагарина, Э.М.Мороз, Э.А.Левицкий. *Кинетика и катализ*, **17**, 500 (1976)
90. N.F.Uvarov, M.C.R.Shastry, K.J.Rao. *Rev. Solid State Sci.*, **4**, 61 (1990)
91. E.F.Hairetdinov, N.F.Uvarov. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 723 (1992)
92. Н.Ф.Уваров, Э.Ф.Хайретдинов, Н.Б.Братель. *Электрохимия*, **29**, 1406 (1993)
93. N.F.Uvarov, P.Vanek, M.Savinov, V.Zelezny, J.Studnicka, J.Petzelt. *Solid State Ion.*, **127**, 253 (2000)
94. N.F.Uvarov, A.A.Politov. *Abstracts of Reports of the 12-th International Conference on Solid State Ionics*. Thessaloniki, 1999. M-06-P
95. N.F.Uvarov, P.Vanek, Yu.I.Yuzyuk, V.Zelezny, J.Studnicka, B.B.Bokhonov, V.E.Dulepov, J.Petzelt. *Solid State Ion.*, **90**, 201 (1996)
96. V.G.Ponomareva, N.F.Uvarov, G.V.Lavrova, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ion.*, **90**, 161 (1996)
97. V.G.Ponomareva, G.V.Lavrova, L.G.Simonova. *Solid State Ion.*, **118**, 317 (1999)
98. N.F.Uvarov, L.I.Brezhneva, E.F.Hairetdinov. *Solid State Ion.*, **136–138**, 1273 (2000)
99. P.Chowdary, V.B.Tare, J.B.Wagner. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 123 (1985)
100. A.C.Khandkhar, J.B.Wagner. *Solid State Ion.*, **20**, 267 (1986)
101. C.A.Angell, D.B.Helphrey. *J. Phys. Chem.*, **75**, 2306 (1971)
102. A.Kumar, K.Shahi. *Solid State Ion.*, **68**, 71 (1994)
103. Г.Хайнеке. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
104. В.В.Болдырев. *Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ*. Наука. Новосибирск, 1983
105. C.C.Koch. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 121 (1989)
106. Е.Г.Абвақумов. *Механические методы активации химических процессов*. Наука, Новосибирск, 1986
107. *Механохимический синтез в неорганической химии*. Наука, Новосибирск, 1991
108. *Proceedings of the 1-st International Symposium on Mechanical Alloying*. Kyoto, 1991
109. П.Ю.Бутягин. *Успехи химии*, **63**, 1031 (1994)
110. E.Gaffet, M.Abdellaoui, N.N.Malhouroux-Gaffet. *Mater. Trans. JIM*, **36**, 198 (1995)
111. M.Dadras, D.S.Morris. *Scr. Metall. Mater.*, **28**, 1245 (1993)
112. T.Itsukaichi, M.Umemoto, J.G.Cabanas-Moreno. *Scr. Metall. Mater.*, **29**, 583 (1993)
113. E.Ivanov, K.Sumiyamann, H.Yamauchi, K.Jamai, K.Suzuki. *J. Alloys Compd.*, **198**, 195 (1993)
114. P.Matteazzi, G.Le Caer, A.Mocellin. *Ceram. Int.*, **23**, 39 (1997)
115. K.B.Gerasimov, S.V.Pavlov, S.V.Mytnichenko, V.A.Chernov, S.G.Nikitenko. *J. Alloys Compd.*, **252**, 179 (1997)
116. M.A.Uimin, A.Ye.Yermakov, V.V.Serikov, A.Yu.Korobeinikov, A.K.Shtolz. *Phys. Status Solidi A*, **165**, 337 (1998)
117. V.A.Ivchenko, M.A.Uimin, A.Ye.Yermakov, A.Yu.Korobeinikov. *Surf. Sci.*, **440**, 420 (1999)
118. A.V.Demenko, A.I.Maslii, V.V.Boldyrev. *J. Mater. Synth. Proc.*, **3**, 303 (1995)
119. A.R.Yavary, O.Dabrohlav. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 295 (1996)
120. M.L.Trudeau, R.Schulz, D.Dussault, A.Van Neste. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 99 (1990)
121. R.Schulz, M.Simoneau, J.Lantegne. *Physica C*, **233**, 113 (1994)
122. R.Schulz, M.L.Trudeau, D.Dussault, A.Van Neste, L.Dignard-Bailey. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater.*, **179**, 516 (1994)
123. P.Matteazzi, G.LeCaer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1382 (1991)
124. P.Matteazzi, G.LeCaer. *Proc. Adv. Mater. I*, **135**, 20 (1991)
125. P.Matteazzi, G.LeCaer. *J. Alloys Compd.*, **187**, 305 (1992)
126. A.Ye.Yermakov, N.V.Mushnikov, M.A.Uimin, N.K.Zajkov, A.Yu.Korobeinikov, A.K.Shtolz, V.V.Serikov. *Mater. Sci. Forum*, **269–272**, 907 (1998)
127. G.Nicoara, D.Fratilou, M.Nogues, J.L.Dormann, F.Vasiliu. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 145 (1997)
128. P.G.McCormick. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Vol. 24*. Elsevier, Amsterdam, 1997. P. 47
129. T.Tsuzuki, W.T.A.Harrison, P.G.McCormick. *J. Alloys Compd.*, **281**, 146 (1998)
130. T.Tsuzuki, J.Ding, P.G.MacCormick. *Physika B*, **239**, 378 (1997)
131. T.F.Grigorjeva, A.P.Barinova, G.N.Kryukova, V.V.Boldyrev. *Proceedings of the 5-th European Conference on Advanced Materials, Processes and Applications. Vol. 2*. Dordrecht, 1997. P. 333
132. V.Sepelak, A.Yu.Rogachev, U.Steinike, D.-Chr.Uecker, F.Krumeich, S.Wissman, K.D.Becker. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 139 (1997)
133. B.B.Bokhonov, I.G.Konstanchuk, V.V.Boldyrev. *Mater. Res. Bull.*, **30**, 1277 (1995)
134. A.P.Nemudry. *React. Solids*, **3**, 317 (1987)
135. A.V.Besserguenev, A.M.Fogg, R.J.Francis, S.J.Price, D.O'Hare, V.P.Isupov, B.P.Tolochko. *Chem. Mater.*, **9**, 241 (1997)
136. В.П.Исупов. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, 1998
137. V.Rives, M.A.Ulibarri. *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 61 (1999)
138. В.П.Исупов, Л.Э.Чупахина, Р.П.Митрофанова, К.А.Тарасов. *Журн. структ. химии*, **39**, 453 (1998)
139. Е.И.Бакчино娃, В.П.Исупов, В.А.Полубояров, В.В.Болдырев. *Докл. АН*, **324**, 592 (1992)
140. В.П.Исупов, К.А.Тарасов, Л.Э.Чупахина. *Докл. АН*, **324**, 1217 (1992)
141. V.V.Boldyrev, E.V.Boldyreva. *Mater. Sci. Forum*, **88–90**, 711 (1992)
142. E.V.Boldyreva. *J. Therm. Anal.*, **38**, 89 (1992)
143. W.Feitknecht. *Pure Appl. Chem.*, **9**, 423 (1964)
144. B.Gillot, A.Rousset, G.Dupre. *J. Solid State Chem.*, **25**, 263 (1978)
145. B.Gillot, J.Tyranowic, A.Rousset. *Mater. Res. Bull.*, **10**, 775 (1975)

146. H.Reinder, L.Hamburger. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **50**, 475 (1931)
147. Е.А.Галашин. *Докл. АН СССР*, **184**, 639 (1969)
148. C.E.Mees, T.H.James. *The Theory of Photographic Process*. Macmillan, New York, 1966
149. J.F.Hamilton, P.C.Logel. *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 507 (1974)
150. J.W.Mitchell. *J. Imaging Sci. Technol.*, **38**, 193 (1995)
151. О.И.Ломовский. Дис. д-ра хим. наук. ИХТМ СО РАН, Новосибирск, 1990
152. А.Я.Лушников, О.И.Ломовский. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 18 (1989)
153. B.B.Bokhonov, L.P.Burleva, W.C.Frank, J.R.Miller, M.R.V.Sahyun, D.R.Whitcomb, J.M.Winslow, C.Zou. *J. Imaging Sci. Technol.*, **40**, 85 (1996)
154. J.F.Hamilton. *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 319 (1976)
155. J.Z.Jiang, R.Lin, W.Lin, K.Nielsen, S.Morup, K.Dam-Johansen, R.Clasen. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **30**, 1459 (1997)
156. G.Vitulli, E.Pitzalis, A.Verrazani, P.Pertici, P.Salvadori, G.Marta. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 929 (1997)
157. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **67**, 75 (1998)
158. T.Benameur, B.Rezgui, A.R.Yavary, R.Durand. *Mater. Sci. Forum*, **235–238**, 917 (1997)
159. Э.М.Гутман. *Механохимия и защита металлов от коррозии*. Металлургиздат, Москва, 1981
160. S.J.Trope, B.Ramaswami, K.T.Aust. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2162 (1988)
161. O.El Kedim, M.Tachikart, E.Gaffet. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 825 (1996)
162. R.Rofagha, R.Langer, A.M.El-Sherik, U.Erb, G.Palumbo, K.T.Aust. *Ser. Metall. Mater.*, **25**, 2867 (1991)
163. M.Schneider, W.Zeiger, D.Scharnweber, H.Worch. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 819 (1996)
164. A.Van Neste, S.H.Yip, S.Jin, S.Boily, E.Ghali, D.Guay, R.Schulz. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 795 (1996)
165. E.Tremblay, O.Savadogo, S.Boily, A.Van Neste, R.Schulz. *Mater. Sci. Forum*, **225–227**, 813 (1996)
166. P.A.Thiessen. *Angew. Chem.*, **51**, 318 (1938)
167. A.Ikekawa, S.Hoyakawa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2587 (1981)
168. А.М.Дубинская. *Хим.-фарм. журн.*, **23**, 755 (1989)
169. T.Shakhtshneider, V.V.Boldyrev. In *Reactivity of Molecular Solids* (Eds E.Boldyrev, V.V.Boldyrev). Wiley, Chichester, 1999. P. 271
170. A.V.Dushkin, Z.U.Rykova, T.P.Shakhtshneider, V.V.Boldyrev. *Int. J. Mechanochem. Mech. Alloying*, **1**, 48 (1994)
171. A.Yu.Yagodin, A.V.Dushkin, V.V.Boldyrev. *Pharmazie*, **3**, 69 (1991)
172. V.V.Boldyrev, T.P.Shahtshneider, L.P.Burleva, V.A.Severzev. *Drug Develop. Industr. Pharm.*, **20**, 1103 (1994)
173. T.P.Shahtshneider, M.A.Vasilchenko, A.A.Politov, V.V.Boldyrev. *Int. J. Pharm.*, **130**, 25 (1996)
174. R.L.Whetten. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 49 (1993)
175. *Alkali Halide Vapours*. (Eds P.Davidovits, D.L.McFadden). Academic Press, New York, 1979

SIZE EFFECTS IN THE CHEMISTRY OF HETEROGENEOUS SYSTEMS

N.F.Uvarov, V.V.Boldyrev

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
18, Ul. Kutateladze, 630128 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)232–2847
Novosibirsk State University
2, Ul. Pirogova, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)239–7101*

Size effects in one and multi-component solid-phase systems are discussed. Specific features of the size effects in microcrystalline and nano-sized systems are noted. Methods for the mechanochemical synthesis of nanoparticles are considered. The chemical properties of nano-sized systems are analysed. Particular attention is devoted to the results of studies of the properties of nanocomposites and nanoparticles. The problems related to their stabilities and mechanochemical synthesis are discussed.
Bibliography — 175 references.

Received 20th November 2000