

А. Ф. Лисовский (г. Киев)

Термодинамика взаимодействия ансамбля наночастиц с макрофазой

Получено выражение, описывающее изменение потенциала Гиббса для системы, состоящей из ансамбля наночастиц и макрофазы. Показано, что в такой системе имеют место диффузионные потоки вещества от наночастиц к макрофазе. Определены условия, в которых наночастица или ансамбль наночастиц могут находиться в равновесном состоянии и сохранять размер и форму сколь угодно долго.

Ключевые слова: термодинамика, наночастица, макрофаза.

Введение. При создании наноструктурных композиционных материалов в период жидкофазного спекания происходит интенсивный рост наночастиц, что ведет к формированию неоднородной структуры и потери наносвойств композицией. Чтобы избежать появления крупных частиц в нанодисперсной системе, применяют специальные добавки — ингибиторы роста частиц, сокращают время жидкофазного спекания, прилагают давление для ускорения усадки брикета и т. п.

Процесс роста крупных частиц в нанодисперсных композиционных материалах остается мало изученным, автору неизвестны работы, посвященные изучению термодинамики этого процесса. Исследования термодинамики процесса роста крупных частиц и исчезновения мелких в нанодисперсной системе позволит определить условия, при которых этот процесс протекает самопроизвольно или не протекает, а также с позиций термодинамики найти пути его подавления.

Методика исследования. Исследования провели на модели системы, состоящей из области I , которая содержит n наночастиц и дисперсионную среду (рисунок). Дисперсионной средой может быть любая подвижная фаза — парообразная, газ, жидкость. В области II находится твердое тело, обладающее свойствами макрофазы. Области I и II разделены межфазной поверхностью S (см. рисунок). Наночастицы и твердое тело имеют идентичный состав. Количество наночастиц n в области I не ограничивается. Их число должно быть таким, чтобы вся система представляла макрообъект, к которому применимы методы термодинамического исследования.

В начальном состоянии системы частицы имеют равновесную форму. Частицы равновесной формы, но различного размера имеют неодинаковую равновесную концентрацию компонента в жидкой фазе или парциальное давление в газообразной. Отношение равновесной концентрации C_r компонента частицы радиусом r к равновесной концентрации C_∞ компонента над плоской поверхностью, т. е. при $r \rightarrow \infty$, описывается известным уравнением Гиббса-Томсона

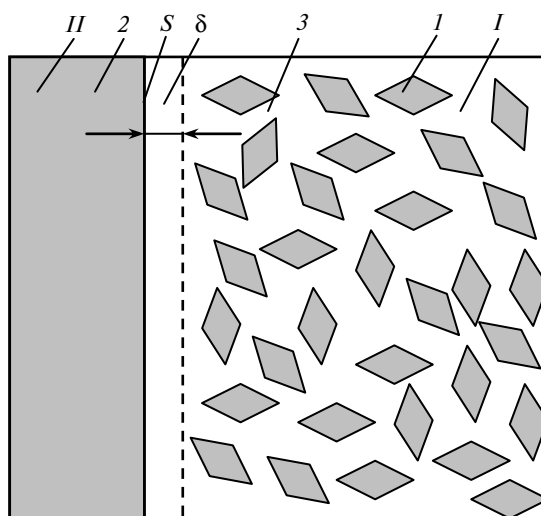
$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\gamma v_m}{rRT},$$

где γ — поверхностное натяжение; v_m — мольный объем компонента; R — газовая постоянная; T — температура.

Из этого равенства следует, что в окрестности малого кристалла равновесная концентрация компонента выше, чем над поверхностью макрофазы. Автор [1] уравнение Гиббса-Томсона выразил через химические потенциалы:

$$\mu_r = \mu_\infty + \frac{2\gamma}{3r} v_m, \quad (1)$$

где μ_r и μ_∞ — химические потенциалы компонента в частице радиусом r и в неограниченном объеме фазы соответственно.



Модель системы, состоящей из наночастиц (1), макрофазы (2) и дисперсионной среды (3), которая по своим свойствам является макрофазой.

Из уравнения Гиббса-Томсона и выражения (1) следует, что разность концентраций компонентов в окрестности дисперсионной частицы и макрофазы создает разность химических потенциалов компонентов, которая вызывает диффузионный поток вещества от частицы к макрофазе.

В процессе диффузии компонентов вещество наночастиц переносится и осаждается на поверхности макрофазы, в результате чего объем частиц уменьшается, а объем макрофазы увеличивается. Принимаем, что в начальном состоянии в системе частицы имели размер r' , в конечном состоянии — r'' , при этом $r' > r''$. В результате массопереноса вещества объем области II увеличился, поверхность раздела областей I и II переместилась на некоторую величину δ .

На систему накладываем следующие ограничения:

$$T_1 = T_2 = T_3 = T_{13} = T_{23} = T = \text{const}; \quad (2, a)$$

$$m_i^{(1)} + m_i^{(2)} + m_i^{(3)} + m_i^{(13)} + m_i^{(23)} = m_i = \text{const}, \quad (2, б)$$

где m — масса компонента i , выраженная в мольных долях; индексы 1, 2, 3, 13, 23 указывают, что обозначенные ими величины относятся к соответствующей фазе или межфазной поверхности.

Ограничение (2, б) свидетельствует о том, что система не обменивается массой с окружающей средой и состоит из независимых компонентов, при этом компоненты могут перераспределяться между фазами. Кроме того, принимаем, что число n частиц в системе сохраняется неизменным, область I монодисперсна, все частицы имеют один размер r . Процесс перераспределения вещества между частицами и макрофазой проведем при постоянных температуре и давлении. В этих условиях характеристической функцией системы является потенциал Гиббса G . Для термодинамического исследования процесса растворения малых частиц и роста крупных (в нашей системе — макрофазы) воспользуемся методом Т. Хилла [2]. Автор [2] применил термодинамику для описания состояния не отдельной наночастицы, а большого ансамбля, состоящего из n частиц. Каждая частица содержит m_i молекул i -го компонента. Если принять, что число компонентов в рассматриваемой системе сохраняется постоянным, то энергия ансамбля частиц будет изменяться с изменением размера частиц r и их числа n . Для такой системы можно записать фундаментальное уравнение состояния [3]

$$d(nu) = Td(n\eta) - Pd(nv) + \sum \mu_i d(nm_i) + \Lambda dn, \quad (3)$$

где u — внутренняя энергия; η — энтропия; P — внешнее давление; v — объем частицы. Величины u и η отнесены к одной частице, Λ — новый потенциал, который показывает, как меняется энергия ансамбля частиц при изменении их размеров. Потенциал Λ равен работе образования малого объекта [3]:

$$\Lambda = \frac{1}{3} \gamma s, \quad (4)$$

где γ — поверхностное натяжение; s — площадь поверхности частицы.

Проинтегрировав уравнение (3), получили для всей системы

$$U = T\eta - PV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n.$$

Для других термодинамических функций имеем

$$F = -PV + \sum m_i \mu_i + \Lambda n;$$

$$G = \sum m_i \mu_i + \Lambda n,$$

где F — свободная энергия Гельмгольца.

Результаты. В начальном (') и конечном (") состояниях энергия Гиббса G системы состоит из суммы энергий Гиббса каждой из фаз и межфазной поверхности S :

$$G' = G'_1 + G'_2 + G'_3 + G'_S,$$

где индекс S указывает, что обозначенная им величина относится к межфазной поверхности S .

Для наночастиц имеем $G'_1 = \left(\sum m_i^{(1)} \mu_i^{(1)} \right)' + \Lambda n$. Приняв во внимание выражение (4) и равенство $ns_{13} = S_{13}$, где S_{13} площадь поверхности всех n частиц в области I , получили

$$G'_1 = \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{(1)} \right)' + \frac{1}{3} \gamma_{13} S_{13}.$$

Воспользовавшись выражением (1), слагаемое $\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{(1)}$ преобразовали к виду

$$\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{(1)} = \sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{\infty} + \frac{2}{3r'} \gamma'_{13} \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} v_i^m \right).$$

Здесь μ_i^{∞} — химический потенциал i -го компонента макрофазы. В связи с тем, что составы наночастиц и макрофазы одинаковы, то μ_i^{∞} можно отнести к макрофазе.

В выражении $\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} v_i^m$ m_i — число молей i -го компонента, поэтому $\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} v_i^m = V_1$. С учетом вышеизложенного для наночастицы получили

$$G'_1 = \frac{2V'_1}{3r'} \gamma'_{13} + \frac{1}{3} \gamma'_{13} S'_{13} + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{\infty} \right)'$$

Для макрофазы, дисперсионной среды, которая также обладает свойствами макрофазы, и поверхности S соответственно имеем $G'_2 = \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(2)} \mu_i^{(2)} \right)'$,

$$G'_3 = \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(3)} \mu_i^{(3)} \right)', \quad G'_S = \gamma'_S S' + \left(\sum_{i=1}^k m_i^S \mu_i^S \right)'$$

Таким образом, для системы в начальном состоянии потенциал Гиббса имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} G' = & \frac{2V'_1}{3r'} \gamma'_{13} + \frac{1}{3} \gamma'_{13} S'_{13} + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{\infty} \right)' + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(2)} \mu_i^{(2)} \right)' + \\ & + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(3)} \mu_i^{(3)} \right)' + \left(\sum_{i=1}^k m_i^S \mu_i^S \right)' + \gamma'_S S'. \end{aligned} \quad (5)$$

Выполнив вышеизложенные преобразования, для конечного состояния системы получили

$$\begin{aligned} G'' = & \frac{2V''_1}{3r''} \gamma''_{13} + \frac{1}{3} \gamma''_{13} S''_{13} + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(1)} \mu_i^{\infty} \right)'' + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(2)} \mu_i^{(2)} \right)'' + \\ & + \left(\sum_{i=1}^k m_i^{(3)} \mu_i^{(3)} \right)'' + \left(\sum_{i=1}^k m_i^S \mu_i^S \right)'' + \gamma''_S S''. \end{aligned} \quad (6)$$

В (5) и (6) химические потенциалы отнесены к макрофазам, поэтому в условиях равновесия макрофаз $\mu_i^{(s)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)}$. Приняв во внимание ограничение (2, б), получили

$$G' = \frac{2V'_1}{3r'} \gamma'_{13} + \frac{1}{3} \gamma'_{13} S'_{13} + \sum_{i=1}^k m'_i \mu'_i + \gamma'_S S'; \quad (7)$$

$$G'' = \frac{2V_1''}{3r''} \gamma_{13}'' + \frac{1}{3} \gamma_{13}'' S_{13}'' + \sum_{i=1}^k m_i'' \mu_i'' + \gamma_S'' S. \quad (8)$$

Соотношение $\frac{V_1'}{r'}$ целесообразно представить через площадь поверхности согласно зависимости $\frac{V}{r} = gS$, где g — коэффициент, учитывающий геометрическую форму частиц.

После подстановки этого выражения в (7) и (8) получили

$$\Delta G = G'' - G' = \frac{2g+1}{3} (\gamma_{13}'' S_{13}'' - \gamma_{13}' S_{13}') + \sum_{i=1}^k \mu_i'' m_i'' - \sum_{i=1}^k \mu_i' m_i' + (\gamma_S'' - \gamma_S') S. \quad (9)$$

Обсуждение результатов. В процессе массопереноса площадь поверхности S макрофазы не изменяется, и значения поверхностных натяжений γ_S'' и γ_S' можно принять равными. Это позволяет в выражении (9) последним слагаемым пренебречь. Во втором и третьем слагаемых химические потенциалы отнесены к макрофазам 2 и 3 (см. рисунок). Принимаем, что макрофазы 2 и 3 находятся в химическом равновесии, т. е. $\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \mu_i^S$. С учетом ограничения (2, б) можно принять

$$\sum_{i=1}^k \mu_i'' m_i'' - \sum_{i=1}^k \mu_i' m_i' = 0.$$

Таким образом, для изменения потенциала Гиббса получили

$$\Delta G = \frac{2g+1}{3} (\gamma_{13}'' S_{13}'' - \gamma_{13}' S_{13}').$$

Из этого выражения следует, что $\Delta G < 0$, если

$$\gamma_{13}'' S_{13}'' < \gamma_{13}' S_{13}'. \quad (10)$$

Очевидно $S_{13}' > S_{13}''$. Согласно исследованиям [3] с уменьшением радиуса r поверхностное натяжение частицы также уменьшается и при $r \rightarrow 0$, $\gamma \rightarrow 0$. Это означает, что $\gamma_{13}'' < \gamma_{13}'$, следовательно, неравенство (10) всегда выполняется. Таким образом, в рассматриваемой системе термодинамическими методами изменить неравенство (10) не представляется возможным, и в присутствии макрофазы наночастицы будут растворяться в дисперсионной среде, а крупные частицы расти. Массоперенос вещества от наночастиц к макрофазе имеет некоторые особенности. В процессе массопереноса происходит самопроизвольное уменьшение размеров наночастиц вплоть до их полного исчезновения, при этом диффузионные потоки ведут к увеличению градиента компонентов и, соответственно, увеличению потоков вещества к макрофазе. Макрофаза дестабилизирует нанодисперсную систему.

Наночастица может находиться в равновесии со средой, иметь равновесную форму и существовать как угодно долго, если она помещена в ограниченный объем (ячейку), при этом отсутствует обмен массой с окружающей ячейку средой, объем и температура ячейки постоянные. В этих условиях наночастица в соответствии с теоремой Вульфа [4] принимает равновесную форму и находится в равновесии с окружающей ее средой. Если в результате флуктуаций произойдет частичное растворение наночастицы, то окружаю-

щий ее раствор станет пересыщенным, произойдет осаждение вещества из раствора на частицу и система возвратится к равновесию.

Нанодисперсная система, созданная из n таких ячеек, может существовать как угодно долго. В этих условиях наночастицы сохраняют размеры и присутствие им наносвойства. Физико-механические свойства такого композиционного тела определяются свойствами наночастиц, окружающей их фазы, оболочки и их границ раздела. Кроме того, оболочка может быть выполнена на наноуровне и иметь особые свойства. Это открывает широкие возможности получать уникальные свойства наноструктурных композиционных материалов.

Как только сделаем открытыми ячейки и дадим возможность им обмениваться веществом, система станет неустойчивой. Ансамбль наночастиц одинакового размера, находящийся в дисперсионной среде, является также неустойчивым. В такой системе в результате флуктуаций возникает градиент химического потенциала какого-либо компонента, в результате чего образуется диффузионный поток вещества, который ведет к возникновению еще большего градиента химического потенциала, увеличению и возникновению новых потоков вещества и интенсивному росту одних частиц за счет исчезновения других, т. е. реализуется условие (10). Необходимо отметить, что реальные системы полидисперсные, поэтому в их объеме всегда существуют градиенты химических потенциалов и в процессе консолидации наночастиц происходит рост более крупных частиц за счет растворения мелких.

Из вышеизложенного следует, что для стабилизации нанодисперсной системы необходимо каждую наночастицу заключить в оболочку, препятствующую обмену компонентами между частицами. Такие оболочки могут быть созданы адсорбированными или химически связанными на ее поверхности атомами вещества, которые блокируют перенос вещества в окружающую среду. Второй путь состоит в создании дисперсионной среды, через которую невозможен перенос компонентов наночастицы. В этих условиях роль оболочки выполняет непосредственно дисперсионная среда.

Выводы

Система, состоящая из ансамбля наночастиц и макрофазы, термодинамически неустойчива. В такой системе всегда существуют градиенты химических потенциалов и вызванные ими диффузионные потоки вещества от наночастиц к макрофазе. Система, состоящая из наночастиц, будет устойчивой в условиях, исключающих обмен веществом между наночастицами, а также наночастицами и макрофазой.

1. *Петров Ю. М.* Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1986. — 367 с.
2. *Hill T. L.* Thermodynamics of small systems // *J. Chem. Phys.* — 1962. — **36**, N 12. — P. 3183—3190.
3. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
4. *Вульф Ю. В.* Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. — М.: Гостехиздат, 1952. — 343 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 14.01.08