

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы — это образования из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними

В дисперсной системе по крайней мере одна из фаз распределена в виде мелких частиц в другой, сплошной, фазе

Дисперсная фаза - раздробленная (прерывная) часть дисперсной системы

Дисперсионная среда - нераздробленная (непрерывная) часть

Классификация дисперсных систем (признаки)

- агрегатные состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- мерность дисперсной фазы;
- размер частиц дисперсной фазы

Агрегатные состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды (впервые В. Оствальд, 1891 г.)

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | | |
|---------------------|---|-------------------------|---|
| | Газ | Жидкость | Твердое |
| Газовая | - | Аэрозоли, туманы, капли | Аэрогели, аэрозоли, порошки, дымы, пыль |
| Жидкая | Пены, газовые эмульсии | Эмульсии, кремы | Золи, гели, эмульсии, пасты |
| Твердая | Твердые пены, фильтры, сорбенты, мембраны | Твердые эмульсии | Твердые золи, сплавы, композиты, покрытия, пленки |

Золи — седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. В силу сложившейся традиции золи часто называют коллоидными растворами.

Коллоидные системы (коллоидно-дисперсные системы, коллоиды) — предельно высокодисперсные (микрогетерогенные) системы. Частицы дисперсной фазы в коллоидной системе — коллоидные частицы — обычно имеют размер от 1 нм до 100 нм. В газе или жидкости они свободно и независимо одна от другой участвуют в интенсивном броуновском движении, равномерно заполняя весь объем дисперсионной среды. Коллоидные растворы часто называют **ЛИОЗОЛЯМИ**.

Аэрозоли — дисперсные системы, в газовой дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые или жидкие частицы дисперсной фазы. К ним относятся **туманы, дымы, пыли**

Туманы - скопление воды в воздухе, образованное мельчайшими частичками водяного пара (при температуре воздуха выше -10° — капельки воды, при $-10 \dots -15^{\circ}$ — смесь капелек воды и кристалликов льда, при температуре ниже -15° — кристаллики льда, сверкающие в солнечных лучах или в свете луны и фонарей).

Дым — устойчивая дисперсная система, состоящая из мелких твёрдых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в газах. Дым — типичный аэрозоль с размерами твёрдых частиц от 10^{-7} до 10^{-5} м. В отличие от пыли — более грубодисперсной системы, частицы дыма практически не оседают под действием силы тяжести. Частицы дыма могут служить ядрами конденсации атмосферной влаги, в результате чего возникает туман.

Пыль — мелкие твёрдые частицы органического или минерального происхождения. К пыли относят частицы от долей микрона и до максимального — 0,1 мм. Более крупные частицы переводят материал в разряд песка, который имеет размеры от 0,1 до 5 мм.



Порошки — двухфазные системы, представляющие собой твердые частицы дисперсной фазы, распределенные в воздухе или другой газовой среде. Или, другими словами, порошки представляют собой совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых тел или их агломератов (агрегатов).

Обычно к порошкам относят **большинство сыпучих материалов**. Однако термин «порошки» корректно применять к высокодисперсным системам с такими размерами частиц, при **которых сила межчастичного взаимодействия становится соизмерима или меньше их веса**.

Согласно данному условию, размер каждой частицы лежит, как правило, в пределах от 0,001 до 1000 мкм.

**Дисперсная фаза менее 0,001 мкм - кластеры,
1000 мкм и более — гранулы**

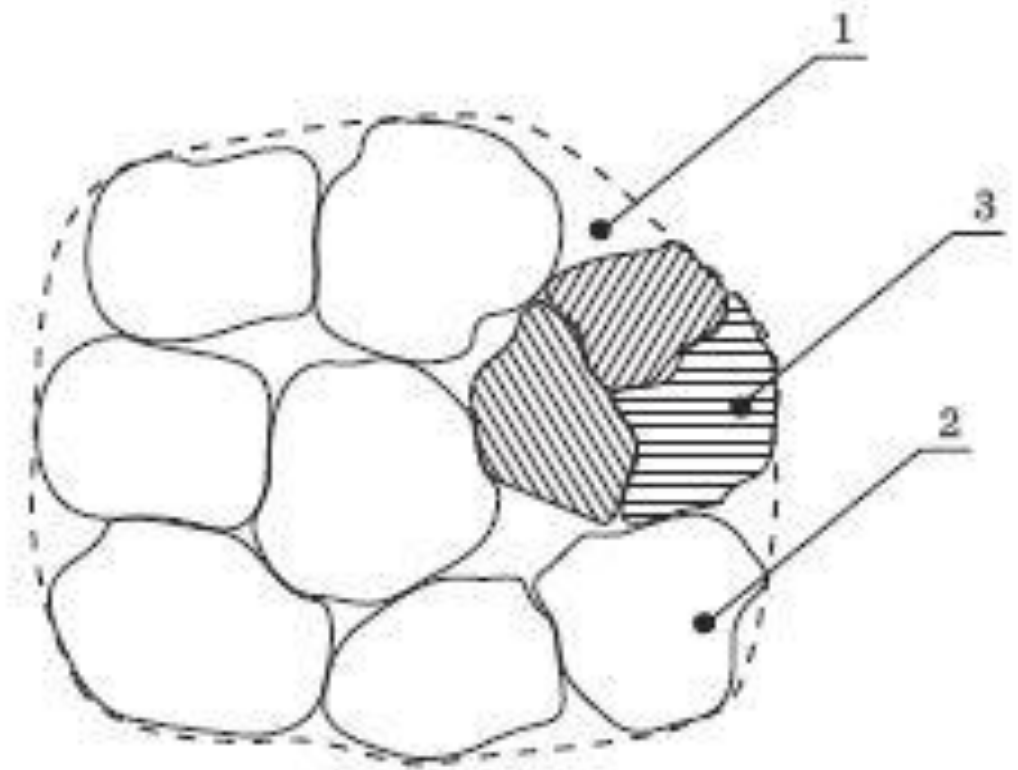
Порошки, состоящие из частиц с размером менее 1 мкм, взвешенные в газовой фазе и участвующие в броуновском движении, образуют аэрозоли, пыли и дымы.



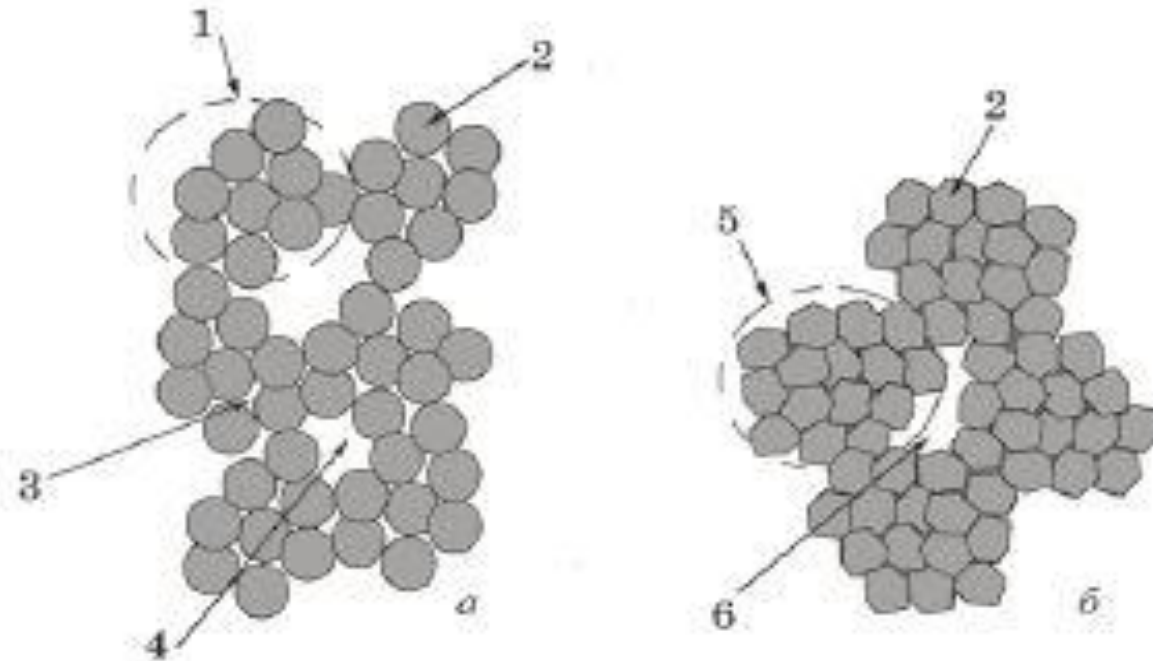
**Алюминевый
порошок**

Частица — единица порошка, которую нельзя легко разделить в обычных сепарационных процессах. Частица может состоять из нескольких зерен, поэтому термин «зерно» — не синоним термину «частица»

Соотношение агрегатов, частиц и областей когерентного рассеяния (ОКР): 1 – агрегат, 2 – частица, 3 - ОКР



Агломерат (агрегат) — несколько частиц, соединенных в более крупные образования. Агрегаты и агломераты различают по наличию внутренней пористости. В агломератах присутствуют межчастичные пустоты, в агрегатах — нет.



Схематическое изображение агломерированного (а) и агрегированного (б) порошка; 1— агломерат, 2 — первичная частица, 3 — внутриагломератная пора, 4 — межагломератная пора, 5 — агрегат, 6 — межагрегатная пора

Пены и газовые эмульсии – свободно-дисперсные системы, состоящие из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды.

Газовые эмульсии - это разбавленные системы с малым содержанием пузырьков в жидкости. Они сравнительно быстро расслаиваются: благодаря значительно меньшей плотности газовых пузырьков по сравнению с жидкостью, они всплывают на поверхность, где, концентрируясь, образуют пену.

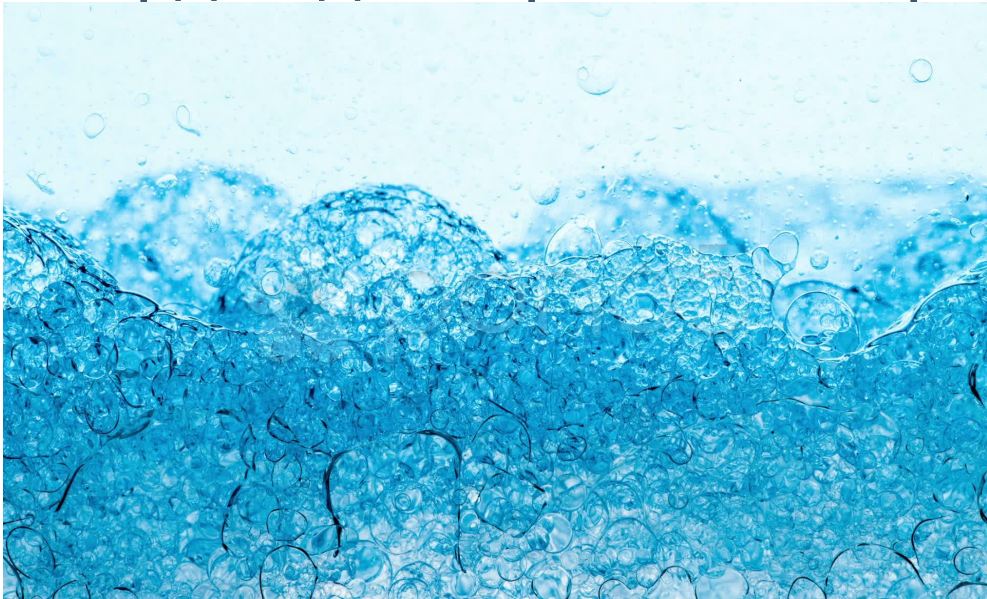
Пены - дисперсная система с газовой дисперсной фазой и жидкой или твёрдой дисперсионной средой (твердые пены). Пены по своей природе близки к концентрированным эмульсиям, но дисперсной фазой в них является газ, а не жидкость. Пены получают из растворов ПАВ, добавляя высокомолекулярные вещества, повышающие вязкость растворов.

Твердые пены - системы с твёрдой дисперсионной средой и газовой дисперсной фазой — Г/Т. Твёрдые пены, так же, как и жидкие пены, вследствие большого размера пузырьков газовой фазы обычно относят к микрогетерогенным или даже грубодисперсным системам.

Жидкие пены – мыльная, пивная, квасная и другие пены.
Твердыми пенами являются пенопласт, пенополиэтилен, пенополиуретан, некоторые строительные материалы-утеплители.

Пример природной твердой пены – пемза, пористая, губчато-ноздреватая очень лёгкая горная порода вулканического происхождения.

В виде дисперсных систем с жидкой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой выпускаются некоторые



Эмульсия — дисперсная система, состоящая из микроскопических капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде)

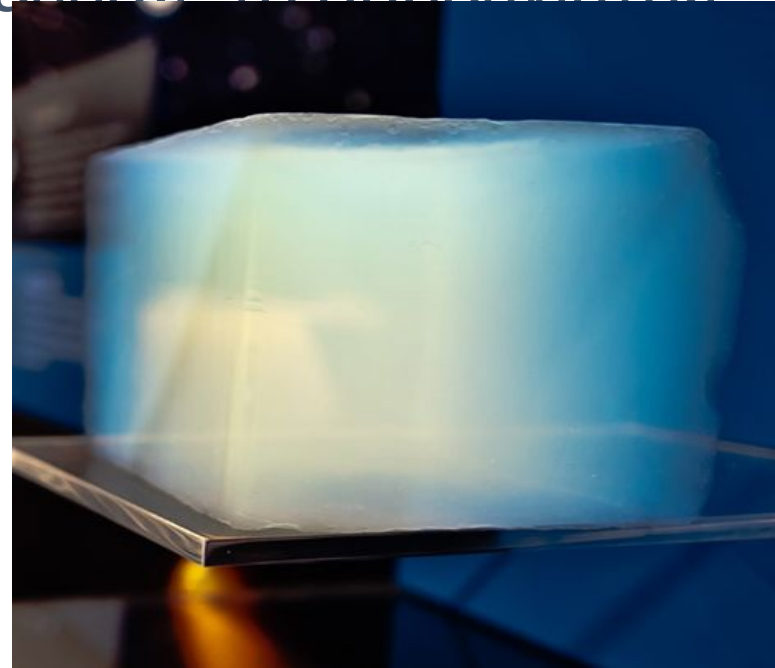
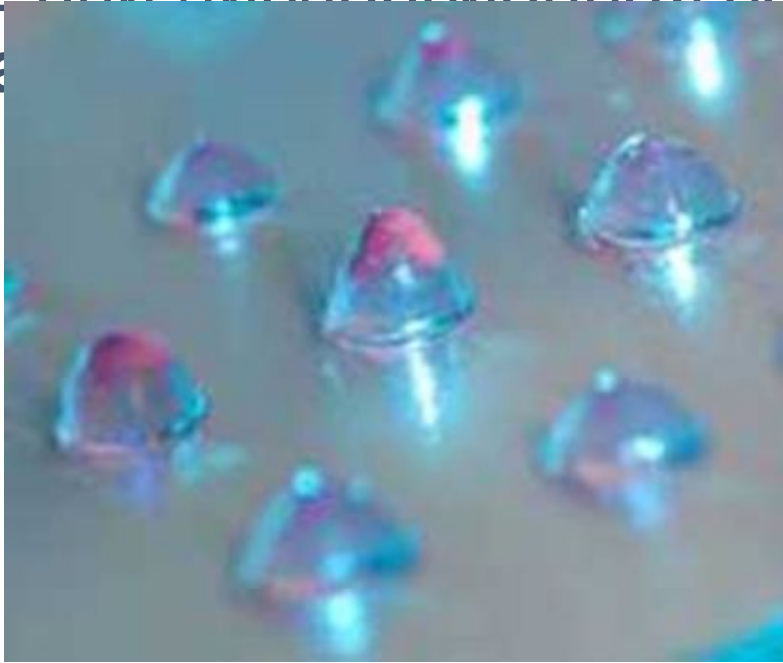
Эмульсии могут быть образованы двумя любыми несмешивающимися жидкостями; обычно одной из фаз эмульсий является вода, а другой — вещество, состоящее из слабополярных молекул (например, жидкие углеводороды, жиры). Одна из первых изученных эмульсий — молоко. В нём капли молочного жира распределены в водной среде.

Эмульсии относятся обычно к грубодисперсным системам, поскольку капельки дисперсной фазы имеют размеры от 1 до 50 мкм. Эмульсии низкой концентрации — неструктурированные жидкости. Высококцентрированные эмульсии — структурированные системы.

Твердые эмульсии - системы с твердой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой – Ж/Т, встречаются довольно редко. Примером таких систем может служить так называемый черный фосфор, получающийся путем диспергирования ртути в

Гели — высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, содержащей структурную сетку (каркас), образованную частицами дисперсной фазы. Типичные гели в виде студенистых осадков образуются из золь при их коагуляции или в процессах выделения новой фазы из пересыщенных растворов.

Если дисперсионная среда газообразная, то образуются аэрогели.



Паста – многокомпонентные смеси или индивидуальные продукты, обладающие свойствами вязко-пластичного или упруго-вязко-пластичного тела. Пасты способны сохранять форму, но под нагрузкой они текут как вязкие жидкости.

Различают **гомогенные (однофазные)** и **гетерогенные (двух- или многофазные)** пасты. **Гетерогенные пасты** — концентрированные дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой — наиболее распространённый вид паст. Обычно их получают диспергированием твёрдых тел в жидкостях, хорошо их смачивающих. Причём во многих случаях для облегчения диспергирования и придания пасте требуемых свойств (однородности, повышенной или пониженной пластичности и др.) добавляют поверхностно-активные вещества. Пасты готовят также простым смешиванием порошка с жидкостью. Они могут содержать до 70—80% вещества дисперсной фазы

Твёрдые золи – например, золь золота в стекле, пигментированные волокна, наполненные полимеры

Классификация по размерам

- 1) В первом приближении дисперсные системы можно разделить на **грубодисперсные** и **тонко- (высоко-) дисперсные**.

Последние называются также коллоидно-дисперсными или просто коллоидными системами.

В грубо дисперсных системах частицы имеют размеры от 1 мкм и выше, их удельная поверхность не более 1 м²/г;

в коллоидных — от 1 нм до 1 мкм, удельная поверхность может достигать сотен м²/г.

2) В коллоидной химии принята следующая классификация дисперсных систем:

молекулярно-дисперсные — размер дисперсной фазы менее 1 нм,

высокодисперсные — 1-100 нм;

среднедисперсные — 100 нм-10 мкм;

грубодисперсные — более 10 мкм.

В этой классификации нередко среднедисперсные системы называют микро гетерогенными, а высокодисперсные — ультрамикрогетерогенными.

3) Для порошков, используемых в металлургии, наиболее распространен следующий тип разделения частиц по дисперсности:

ультратонкий порошок — размер частиц менее 500 нм:

весьма тонкий порошок — 500 нм-10 мкм;

тонкий порошок — 10-40 мкм;

порошок средней крупности — 40-150 мкм;

грубый (крупный) порошок - 150-500 мкм.

4) Для отдельных видов порошков, выпускаемых крупнотоннажными партиями, приняты и другие классификации. **Для железных порошков** дисперсность обычно характеризуется четырьмя классами:

крупные — более 450 мкм,

средние — 160-450 мкм,

мелкие — менее 160 мкм и

весьма мелкие — менее 56 мкм.

Порошков с размером частиц, измеряемых нанометрами, в этой классификации нет. Это, по-видимому, связано с тем, что железные порошки данных размеров в промышленных масштабах до недавнего времени не выпускались.

5) Для порошков, синтезированных в плазме, используется следующая классификация:

наноразмерные (нанокристаллические, ультрадисперсные) — 1-30-50 нм,

высокодисперсные (субмикрокристаллические) — 30-50 + 100-500 нм,

микронные (крупнокристаллические) — 100-500 нм + 10 мкм.

В данной классификации порошки нанометровых размеров разделяются на две группы, а более крупные объединены в одну. Это может быть связано с особенностями гранулометрического состава материалов, получаемых плазменным методом.

6) Часто используется несколько отличная классификация:

ультрадисперсные порошки — 1-100 нм;

тонкодисперсные — 100 нм-10 мкм;

среднедисперсные — 10-200 мкм;

грубодисперсные — 200-1000 мкм.

Во всех приведенных классификациях деление дисперсных систем на классы по линейным размерам достаточно условно, поскольку определяется метрической системой измерений и в большинстве случаев не отражает качественного и количественного изменения свойств материалов с уменьшением их протяженности.

Например, в одной из классификаций в одну группу попали порошки с частицами от 1 до 500 нм. Однако очевидно, что свойства частиц размером в 5 нм и 500 нм различны.

Наиболее распространено определение, что к нано- (ультрадисперсным) относят системы, в которых размер морфологических элементов (частиц, зерен, кристаллитов) менее 100 нм.

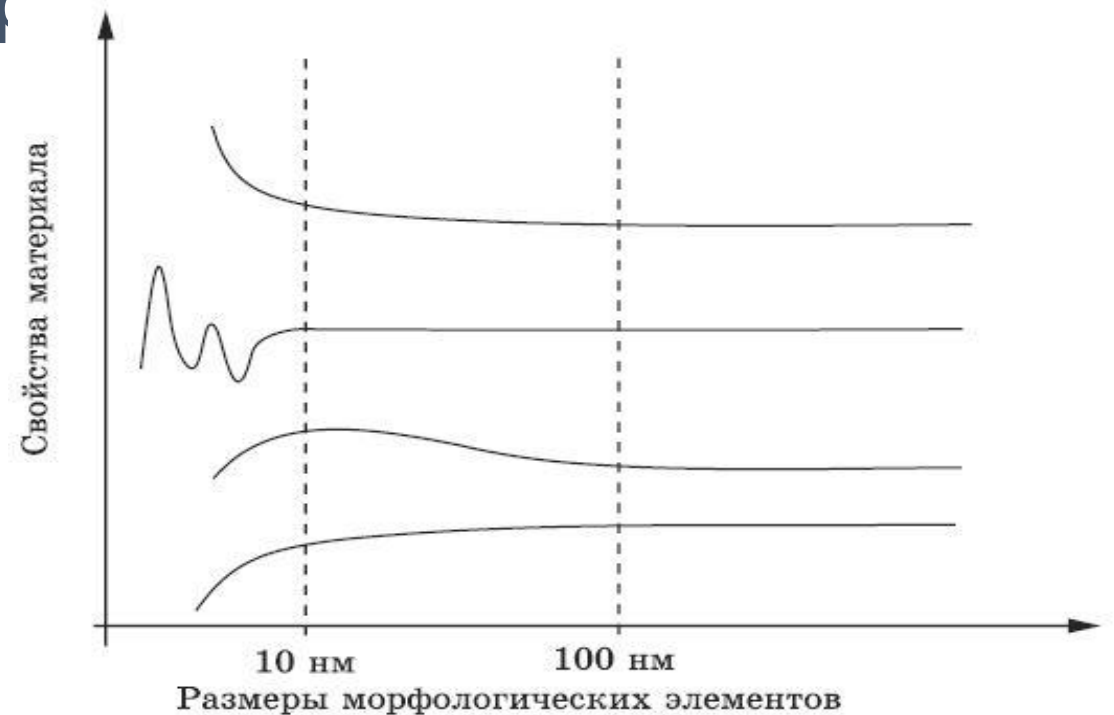
Этот класс дисперсных систем также называют нанопорошками, наноразмерными средами, нанокристаллическими материалами.

Однако с физической точки зрения представляется обоснованным относить дисперсные системы к классу наноразмерных на основе изменения свойств с уменьшением линейных размеров материала.

При этом подходе к нано- (ультрадисперсным) относятся среды или материалы, **которые характеризуются настолько малым размером морфологических элементов, что он соизмерим с одним или несколькими фундаментальными физическими свойствами этого вещества:** магнитными характеристиками, изменением параметров кристаллической решетки, изменением границ существования фаз и др.

Иначе говоря, если в веществе величина морфологических элементов совпадает или меньше каких-либо физических параметров, имеющих размерность длины, то изменение соответствующих свойств определяет принадлежность материала к наносистемам. Чаще всего такие эффекты проявляются при размере дисперсной фазы **менее 100 нм**, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда ее размер **менее 10 нм**.

Схематическое изображение изменение свойств материала при переходе в наноразмерную зону



Объекты с размером 1-10 нм в последнее время называют **наночастицами**.

Нижняя размерная граница существования наночастиц весьма размыта. Она может определяться переходом от кристаллической фазы к квазимолекулярной или с икосаэдрическим строением, имеющим симметрию пятого порядка.

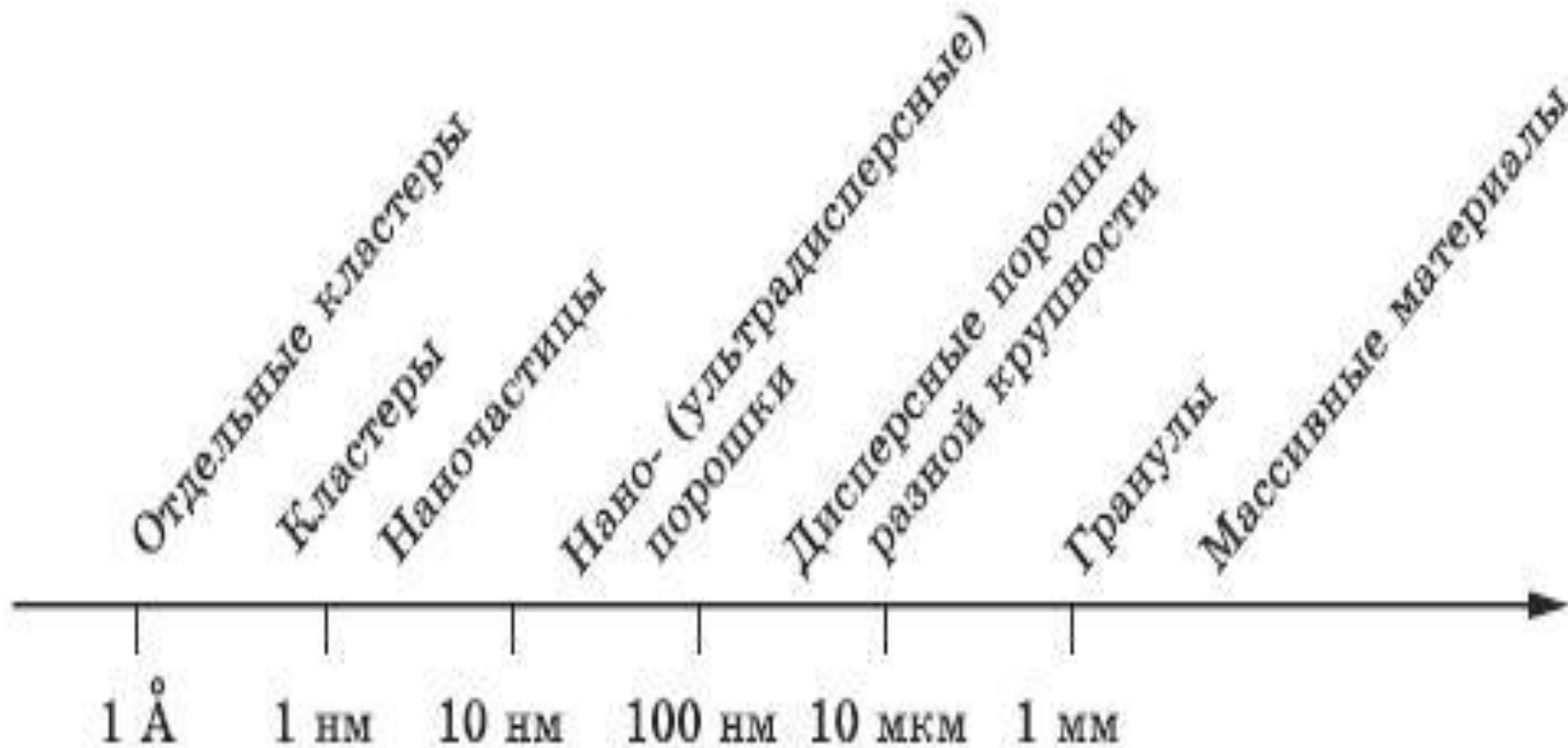
Столь малые образования принято называть **кластерами**

Кластеры (от англ. «cluster», букв. — пучок, рой, скопление) — группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов.

Определением **верхней размерной границы наночастиц** может служить соотношение числа поверхностных и внутренних атомов.

В частности, в химии критерием отнесения объекта к наночастицам (а, например, не к ультрадисперсным средам) считается примерное равенство количества поверхностных и объемных атомов. В зависимости от формы наночастицы этому критерию соответствует 10^3 - 10^5 атомов.

При движении вдоль оси размеров от единичного атома до массивного состояния дисперсная система проходит через ряд промежуточных состояний, включающих кластерообразование, формирование наночастиц и нано- или ультрадисперсных сред



Классификация по мерности

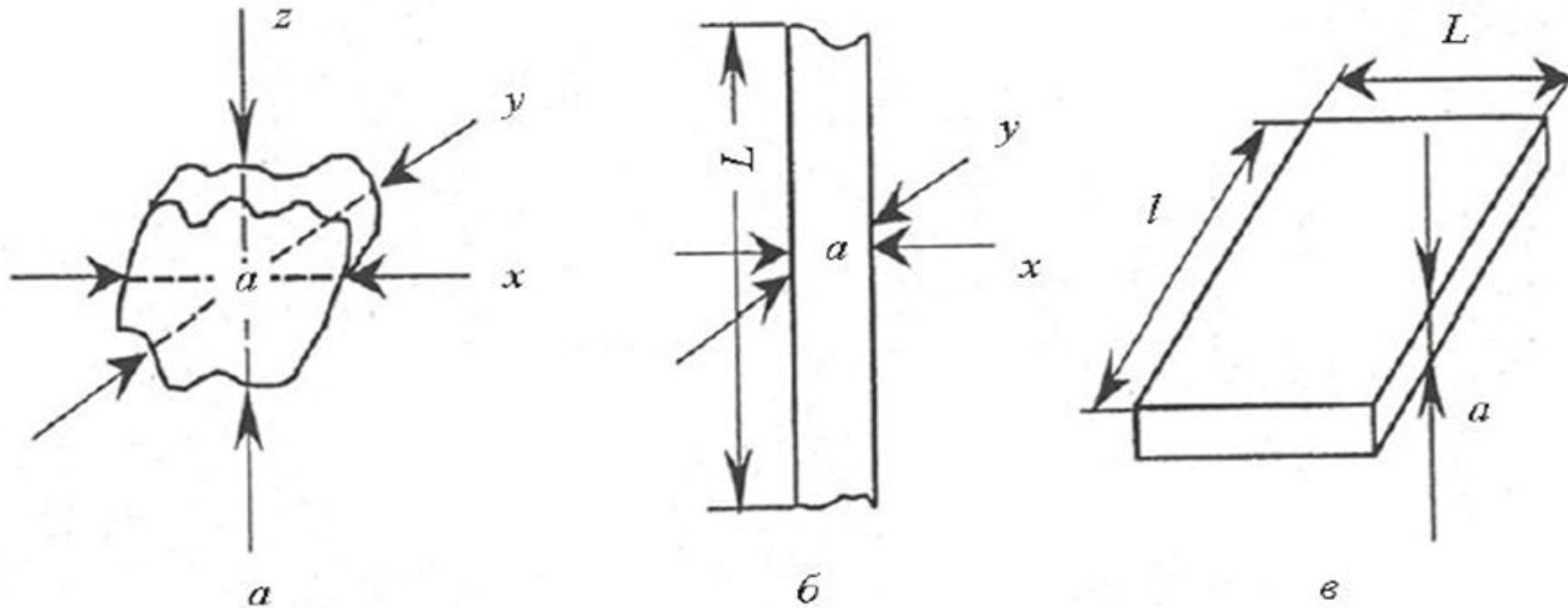
Дисперсные фазы в реальных системах имеют разнообразную форму: это могут быть сферы, иголки, чешуйки, цилиндры, неравноосные образования. Кроме того, дисперсную фазу могут составлять покрытия, пленки, мембраны, нити, капилляры, различные волокна, поры.

В связи с этим, классификация дисперсных систем по мерности основывается **на геометрии или числе измерений характерных размеров дисперсной фазы.**

Характерными следует считать такие размеры, которые определяют **дисперсность**. **Дисперсность** — величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

Характерные размеры и дисперсность трехмерных тел определяются в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

По современной классификации к **нульмерным дисперсным системам относятся нано- (ультрадисперсные) порошки и на**



Нульмерная (а), двумерная (б) и одномерная (в) дисперсная фаза

Дисперсность двумерных тел характеризуется двумя размерами, которые определяются в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а третий размер L на дисперсность не влияет. Двумерные системы составляют волокна, нити, капилляры, которые имеют макродлину, а два других размера измеряются в нанометрах.

В случае одномерных тел только один размер a определяет дисперсность. К одномерным материалам относятся пленки, мембраны, покрытия, толщина которых измеряется в нанометрах, а два других измерения имеют макроскопические размеры.

К трехмерным наносистемам относятся объемные наноматериалы.

Физико-химия получения наноструктурных материалов

Принципиально существуют два пути формирования наноструктур. Первый из них, получивший название **«снизу-вверх»**, — это собирание отдельных атомов в более крупные образования. Данный механизм реализуется в процессах, связанных с зарождением и ростом новой фазы. Это, например, методы испарения-конденсации, химического осаждения, окислительно-восстановительные процессы.

Второй механизм, называемый **«сверху-вниз»**, — это разрушение крупных частиц и зерен на более мелкие структурные составляющие. Он имеет место при разрушении уже существующей структуры на более мелкие элементы и реализуется в процессах механического измельчения, интенсивной пластической деформации, методе высокодозных облучений

Формирование наноматериалов по механизму «снизу-вверх»

Собирание новой фазы из отдельных атомов включает **две основные стадии:**

1 - образование зародышей новой фазы

2 – их дальнейший рост

Формирование наноструктуры возможно, если число образующихся зародышей n ($\text{с}^{-1} \text{ м}^{-3}$) в единицу времени велико, а линейная скорость их роста c (м/с) мала.

Общее число структурных единиц в единице объема N (м^3) зависит от отношения n/c .

$$N \sim (n/c)^{3/4}.$$

Скорость возникновения зародышей зависит от многих характеристик системы: температуры, состояния поверхности, природы фаз и др.

В первом приближении можно предположить, что в среде находятся N_0 точек, которые могут быть потенциальными зародышами новой фазы.

Скорость образования зародышей тогда выражается простым соотношением:

$$n = \frac{dN}{d\tau} = K(N_0 - N) \quad (1)$$

где N — число зародышей, возникших за отрезок времени τ ; K — константа скорости зародышеобразования.

После интегрирования (1) в пределах $\tau = 0 - \tau$ и $N = 0 - N$ уравнение принимает вид:

$$N = N_0 [1 - \exp(-K\tau)] \quad (2)$$

Подстановка выражения (2) в (1) приводит к соотношению:

$$n = kN_0 \exp(-K\tau)$$

где k — константа Больцмана.

Последнее уравнение представляет собой **экспоненциальный закон образования зародышей новой фазы.**

С точки зрения получения наноматериалов интересен случай, когда **время зародышеобразования τ мало, а константа скорости зародышеобразования K велика, т. е. $K\tau \gg 1$.** При этих условиях уравнение (2) приходит к виду $N = N_0$, что соответствует **закону мгновенного зародышеобразования, достижение которого целесообразно при получении наноматериалов.**

Вероятность события, при котором энергия системы отличается от среднего значения на некоторую критическую величину ΔG_k , согласно теории флуктуации, пропорциональна $\exp(-\Delta G_k / kT)$, где T — температура.

Скорость образования зародышей при этом условии задается уравнением:

$$n = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right)$$

где B — некоторая константа.

Из данного соотношения следует, что скорость образования зародышей пренебрежимо мала, если величина ΔG_k велика.

Вероятным событием появление зародышей становится при **небольших абсолютных значениях ΔG_k .**

• термодинамической точки зрения зарождение новой фазы связано *с двумя процессами*:

1 - собственно формированием новой структуры

2 - с возникновением в исходном объеме поверхности раздела, ограничивающей некоторое количество новой фазы.

Появление новой фазы будет термодинамически выгодно, если уменьшение объемной свободной энергии от фазового превращения ΔG_f при образовании зародышей из m частиц больше, чем энергетические затраты на образование поверхности раздела $\Delta G_{\text{повер}}$:

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \Delta G_{\text{повер}} < 0$$

Абсолютное значение произведения $\Delta G_f m$ может возрасти за счет увеличения каждого из сомножителей. Понятно, что большое количество частиц в зародыше m неприемлемо, т. к. ведет, при прочих равных условиях, к росту размера структурных составляющих в конечном материале.

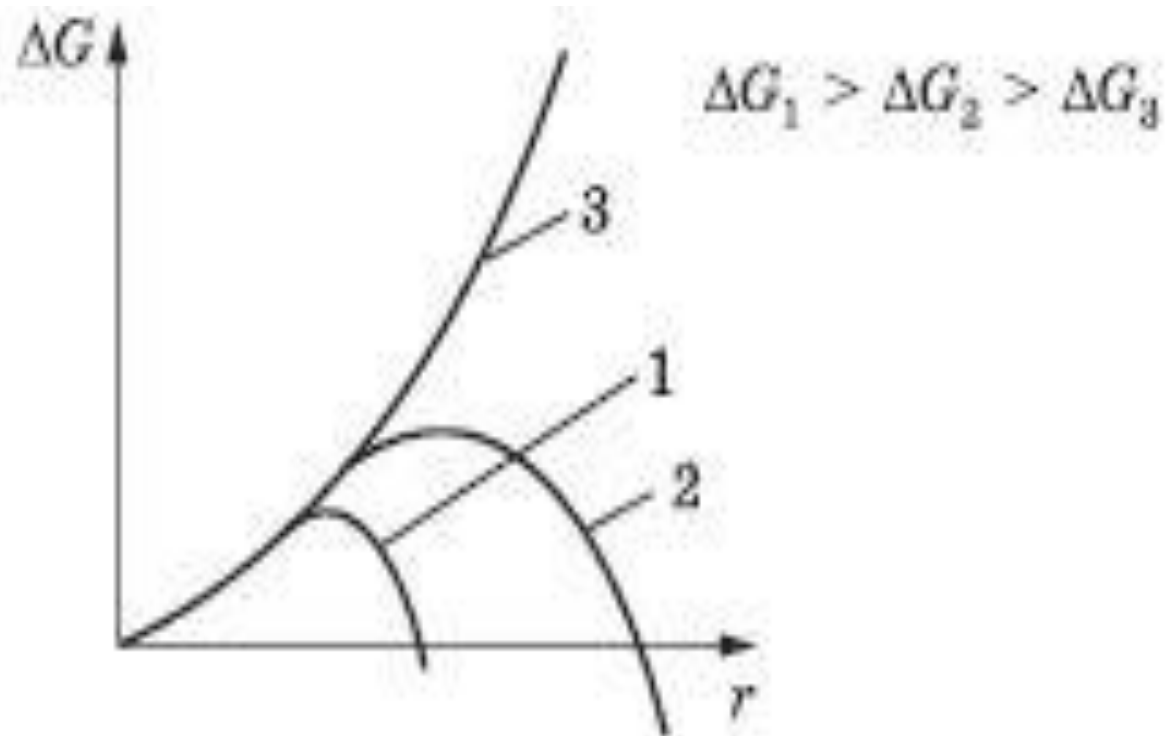
Следовательно, в процессе получения наноматериалов необходимо создавать условия для достижения минимальных или максимальных (по модулю) значений ΔG_f

Изменение свободной энергии Гиббса ΔG_f при образовании новой фазы характеризуется разностью между энергиями Гиббса исходной фазы $\Delta G_{И}$ и фазы зародыша $\Delta G_з$:

$$\Delta G_f = \Delta G_{И} - \Delta G_з:$$

Чем больше разность энергий Гиббса старой и новой фаз, тем меньше будет зародыш (кривые 1, 2).

Превращение происходить не будет, если выигрыша свободной энергии ΔG_f при образовании новой фазы нет, поскольку энергия системы при образовании зародышей будет только увеличиваться (кривая 3).



Энергию Гиббса конкретных процессов получения наноматериалов можно выразить через макропараметры.

Для гомогенного фазообразования при конденсации пара она равна:

$$\Delta G_f = kT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3)$$

для кристаллизации однокомпонентных частиц из раствора получено соотношение:

$$\Delta G_f = kT \ln(C/C_0)$$

для кристаллизации однокомпонентных частиц из расплава справедливо уравнение:

$$\Delta G_f = \Delta H_{\text{пл}} \Delta T / T$$

где P и P_0 — текущее и равновесное давление в системе; C и C_0 — текущая и равновесная концентрации раствора, $\Delta H_{\text{пл}}$, — изменение энтальпии при фазовом переходе; ΔT — величина переохлаждения.

Как показывает анализ вышеприведенных соотношений, увеличение неравновесности системы приводит к получению материалов с меньшим размером частиц. В самом деле, рост давления P в зоне фазообразования, концентрации раствора C по кристаллизующемуся веществу, степени переохлаждения ΔT при затвердевании приводит к увеличению ΔG_f .

Следовательно, в процессах получения наноматериалов **целесообразно создание неравновесных условий**. Например, в **методе испарения-конденсации** необходимо высокое давление паров конденсируемого вещества; в **методе химического осаждения** — пересыщение исходного раствора; при **распылении расплава** — большая скорость охлаждения.

Поверхностная составляющая изменения энергии Гиббса $\Delta G_{\text{повер}}$ зависит от формы зародыша и его мерности. На практике представляет интерес появление двумерного зародыша, например, в виде плоского диска, и трехмерного зародыша в виде сферы, куба, цилиндра, и т. д.

Для **двумерного зародыша** величина изменения энергии Гиббса связана с работой преодоления линейного натяжения γ при образовании периметра l , т. е.

$$\Delta G_{\text{повер}2} = \gamma \cdot l.$$

Для **трехмерного зародыша** изменение энергии Гиббса характеризует работу по образованию поверхности:

$$\Delta G_{\text{повер}3} = \sigma \cdot S,$$

где σ — удельная поверхностная энергия. S — площадь поверхности.

Суммируя сказанное, для **изменения энергии Гиббса двумерного зародыша** справедливо соотношение:

$$\Delta G_2 = \Delta G_f m + \gamma \cdot l.$$

Если принять, что двумерный зародыш имеет форму плоского диска радиуса r , а число частиц в зародыше обратно пропорционально их объему v , т. е. $m=1/v = \rho/M$, где ρ — плотность, M — молекулярная масса новой фазы (в единицах СИ), то последнее выражение будет иметь вид

$$\Delta G_2 = \Delta G_f \pi r^2 \rho / M + \gamma \cdot 2\pi r \quad (4)$$

Для изменения энергии Гиббса **трехмерного зародыша** соответственно можно записать:

$$\Delta G_3 = -\Delta G_f m + \sigma S$$

В случае, когда новая фаза представлена сферическим зародышем с радиусом r предыдущее уравнение приобретает следующий вид:

$$\Delta G_3 = -\frac{\Delta G_f \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3}{M} + \sigma 4\pi r^2 \quad (5)$$

- Если зародыш представляет собой **кристалл произвольной формы**, то выражение для $\Delta G_{\text{повер}}$ следует записать в виде суммы нескольких слагаемых:

$$\Delta G_{\text{повер}} = \sum \sigma_h S_h$$

где σ_h и S_h — удельная поверхностная энергия и площадь соответствующей части поверхности.

В частном случае, например, при образовании **кубического зародыша со стороной a** выражение для изменения энергии Гиббса преобразуется к виду:

$$\Delta G_{\text{куб}} = -\frac{\Delta G_f a^3 \rho}{M} + \sigma 6a^2 \quad (6)$$

Левые части выражений (4-6) становятся отрицательными, когда размер новой фазы достигает некоторой величины $r_{кр}$, называемой **критическим радиусом зародыша**.

Значения $r_{кр}$, определяются из условия $\partial G / \partial r = 0$, следовательно для двумерного, сферического и кубического зародышей будет соответственно

$$\begin{aligned} r_{кр2} &= \frac{\gamma M}{\Delta G_f \rho} \\ r_{кр3} &= \frac{2\sigma M}{\Delta G_f \rho} \end{aligned} \quad (7)$$

$$r_{кркуб} = 4\gamma M / \Delta G_f \rho$$

• Изменение свободной энергии зародыша критического размера определяется по следующим соотношениям:

$$\Delta G_f = \frac{\gamma M}{\rho r_{\text{кр}2}}$$

$$\Delta G_f = 2\sigma M / \rho r_{\text{кр}3}$$

$$\Delta G_f = 4\sigma M / \rho r_{\text{кр куб}}$$

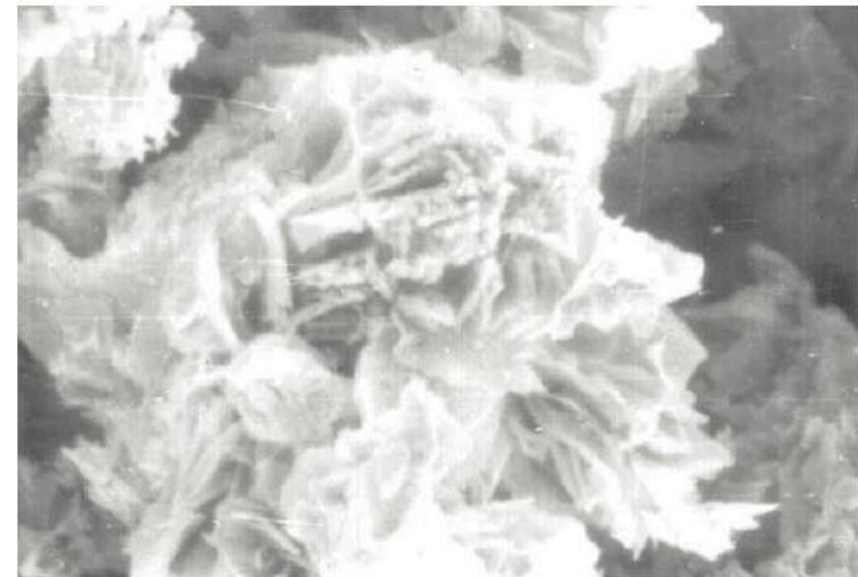
Рассмотрим полученные уравнения подробнее.

Предположим, что γ и σ численно равны.

Тогда при одинаковом выигрыше свободной энергии $2g_{кр_2} = g_{кр_3}$, т. е. **образование двумерных зародышей предпочтительнее.**

Действительно, во многих случаях образующиеся по схеме «снизу-вверх» наноматериалы имеют

Например, при разложении органических солей металлов частицы порошка имеют форму дисков с диаметром порядка 100 нм и толщиной 30-50 нм

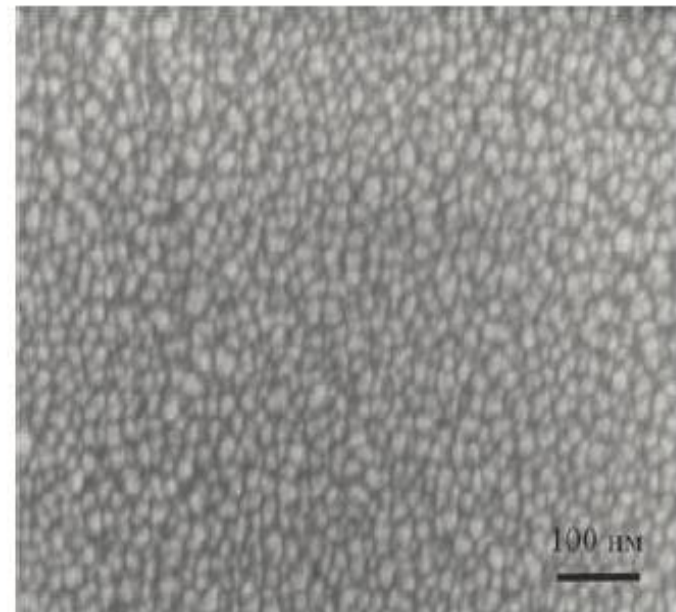


10 мкм

Микрофотография агрегированного нанопорошка системы Cu-Ni

Если допустить, что поверхностные энергии шара и куба близки, то энергетические затраты для образования зародыша кубической формы в два раза выше, чем для сферической. Из сказанного вытекает, что наиболее вероятной трехмерной формой зародыша является шарообразная, т. к. она отвечает минимуму энергии. Действительно, при синтезе наноматериалов, например, конденсацией из пара, как правило, образуются частицы с формой, близкой к сферической

Микрофотография наночастиц Si



• При получении материалов различными методами характерные размеры критического трехмерного зародыша будут отличаться друг от друга

При **конденсации железа из пара** при $T = 1600$ К и $P/P_0 = 60$ изменение свободной энергии за счет фазообразования ΔG_f будет, согласно уравнению (3), приблизительно равно $9 \cdot 10^{-23}$ Дж.

Принимая $\sigma = 1,8$ Дж/м², (7) получим $r_{кр} \approx 0,47$ нм. Критический зародыш такого размера содержит 33 атома.

В случае **кристаллизации из расплава** при переохлаждении $\Delta T \approx 300$ К критический зародыш железа имеет размер уже 1-2 нм, содержит 100-500 атомов, что значительно выше, чем при кристаллизации из пара.

• Предыдущее рассмотрение относилось к так называемому **гомогенному зародышеобразованию**, т. е. зарождению в условиях, когда частицы новой фазы не соприкасаются с поверхностью какого-либо твердого тела.

Гомогенное образование зародышей при получении наносред встречается в методах испарения-конденсации, химического диспергирования.

Гетерогенное зародышеобразование, происходящее под влиянием поверхности какого-либо твердого тела, является гораздо более распространенным.

Изменение энергии Гиббса системы при гетерогенном образовании зародыша представляет собой сумму трех членов: изменения объемной энергии $-\Delta G_f m$, изменения поверхностной энергии при возникновении поверхности раздела между новой и материнской фазой $\Delta G_{\text{повер}}$, а также изменения свободной энергии при образовании границы между зародышем и подложкой $\Delta G_{\text{з-п}}$:

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \Delta G_{\text{повер}} + \Delta G_{\text{з-п}}$$

В случаях, когда поверхностная энергия на границе возникшего кристалла и подложки $\Delta G_{з-п}$ меньше, чем на границе кристалл — материнская фаза $\Delta G_{повер}$, наблюдается облегчение зародышеобразования в присутствии поверхности твердой фазы.

Если расположение атомов на поверхности подложки близко к расположению атомов на сопрягающейся поверхности кристалла, то выигрыш в энергии будет особенно значительным.

Поэтому для увеличения числа зародышей в процессе получения наноматериалов целесообразно применение различных модификаторов (дисперсно-упрочняющих добавок)

Метод измельчения зерна путем введения в исходную смесь малых количеств (0.001-0,1%) растворимой поверхностно-активной примеси или нерастворимой примеси, обладающей структурным и размерным соответствием с кристаллизующимся металлом, называется **модифицированием**.

• При формировании зародыша в твердой матрице, для которой, как правило, характерна пространственная анизотропия свойств, наблюдается еще более сложная картина.

Возникновение зародыша со своим удельным объемом и структурой, отличной от материнской, приводит к деформации решетки новой фазы и появлению напряжений.

Соответственно, изменение энергии Гиббса при твердофазном образовании зародыша определяется уравнением:

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \Delta G_{\text{повер}} + \Delta G_{\text{упр}} \quad (8)$$

где $\Delta G_{\text{упр}}$ — упругая энергия матрицы.

При некоторых допущениях ее можно представить как

$$\Delta G_{\text{упр}} = \lambda U^2 m v = \lambda U^2 m M / \rho,$$

где λ — модуль сдвига материнской и новой фазы, который предполагается одинаковым, U — деформация решетки, v — объем, приходящийся на один атом.

Если не задавать заранее форму зародыша, поверхностная энергия может быть оценена как

$$\Delta G_{\text{повер}} = \sigma (m v)^{2/3} = \sigma \left(\frac{m M}{\rho} \right)^{2/3}.$$

Следовательно, выражение (8) можно преобразовать к виду:

$$\Delta G = -\Delta G_f m + \sigma \left(\frac{m M}{\rho} \right)^{2/3} + \lambda U^2 m M / \rho$$

Упругая и поверхностная энергии пропорциональны объему зародыша, поэтому их увеличение приводит к возрастанию энергии Гиббса системы.

Последнее уравнение дает возможность рассчитать количество атомов, содержащееся в критическом зародыше, а отсюда и оценить его размер.

После дифференцирования и преобразований выражение для числа атомов в зародыше имеет вид:

$$m = \frac{8}{27} \sigma^3 \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 / (\Delta G_f - \lambda U^2 M / \rho)^3$$

При $\lambda = 10^5$ Дж/см³, $\sigma = 510^{-6}$ Дж/см², $U = 3 \cdot 10^{-2}$, $M/\rho = 1,75 \cdot 10^{-23}$ см³ и $\Delta G_f = 2 \cdot 10^{-21}$ Дж количество атомов в зародыше равно 140, что соответствует его линейному размеру приблизительно 1,4 нм, что приемлемо при получении наноматериалов.

Рассмотренные выше закономерности относятся к особенностям зарождения новой фазы в твердых телах с идеальной кристаллической решеткой.

В реальных структурах всегда присутствуют междоузельные атомы, границы зерен, дефекты упаковки, дислокации, дислокационные системы, различные примеси и включения и т. п.

Наличие дефектов уменьшает энергию Гиббса зародышеобразования, катализирует этот процесс в некоторых случаях настолько, что зарождение новой фазы может протекать без преодоления значительных энергетических барьеров.

Поэтому расположение новой фазы определенным образом относительно дефектов может быть сопряжено с выигрышем энергии по сравнению с зародышеобразованием в идеальной решетке.

Этот эффект используется при получении наноматериалов в процессах **механоактивации, в методе циклических превращений.**

К настоящему времени гетерогенное зародышеобразование наиболее исследовано в реакциях восстановления.

Этот процесс обладает высокой структурной чувствительностью: металлическая фаза зарождается на локализованных дефектах в решетке оксида, где энергия активации для зарождения минимальна.

Было показано, что **металлы при восстановлении стремятся зарождаться на дефектах в оксидной фазе.**

Таковыми местами могут являться дислокации, дефекты упаковки, вакансии, примеси, границы зерен, края, трещины и т. д.

Для образования наноструктур увеличение размеров зародышей в ходе процесса должно быть минимальным.

Скорость роста s можно описать с помощью двух крайних режимов. **Первый из них — кинетический или бездиффузионный**, имеет место, когда рост зародыша определяется процессами на границе раздела фаз, например адсорбцией, химической реакцией и т. п. Скорость роста в этом случае пропорциональна концентрации атомов в окрестности зародыша C и частоте ν , с которой эти атомы встраиваются в решетку наночастицы: $s = \nu C$. В этом случае линейные размеры частицы пропорциональны времени ее роста.

Во втором случае механизм формирования зародышей будет диффузионным, а их рост — диффузионно-контролируемым. При этом требуется перенос на значительные расстояния атомов различных компонентов. Скорость роста в этом случае пропорциональна скорости диффузии атомов к границам растущих зародышей, а кинетику процесса можно описать решением соответствующего уравнения диффузии.

На практике встречаются также и **промежуточные режимы** образования зародыша новой фазы, и **смена одного режима другим** в ходе процесса.

В кинетическом режиме частицы растут быстрее. Поэтому для подавления их роста целесообразно проводить процесс в **диффузионно-контролируемом режиме.**

Для этого образовавшиеся частицы необходимо, по крайней мере, переместить в зону меньшего пересыщения.

Данная схема реализуется во многих процессах получения наноматериалов: кристаллизации расплава, испарения-конденсации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния, химических газовых реакциях и др.

Но более действенной мерой является, безусловно, удаление частиц новой фазы из реакционного пространства.

Пример - комплексный подход к регулированию дисперсности при получении порошков методом химического осаждения из растворов солей

В первую очередь было установлено влияние природы исходного сырья на дисперсность образующихся продуктов.

Для получения высокодисперсных порошков, например, железа, могут использоваться сульфаты, нитраты, хлориды, а также, отработанные травильные растворы электролизного производства. Было проведено осаждение гидроксида железа из хлорида железа (FeCl_3), нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и травильных растворов, содержащих железо различной валентности в виде хлоридов.

Результаты исследования величины удельной поверхности ($S_{уд}$) осажденных гидроксидов - наибольшая $S_{уд}$ фиксируется для гидроксида железа, полученного из $FeCl_3$, наименьшая — из травильных растворов. Этот факт, вероятно, связан с образованием в последнем случае продукта, состоящего из двух- и трехвалентных соединений гидроксида железа.

| Образец | $S_{уд} \cdot 10^{-3} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ |
|-----------------------------------|---|
| $FeO(OH)$ из $FeCl_3$ | 297 |
| $FeO(OH)$ из $Fe(NO_3)_3$ | 264 |
| $FeO(OH)$ из травильного раствора | 95 |

Вывод - для достижения максимальной дисперсности гидроксидов железа целесообразно использовать в качестве исходного соединения хлорид железа III

Далее был определен оптимальный режим осаждения, то есть такие условия проведения процесса, при которых выход порошка требуемой дисперсности был бы максимален.

Режим осаждения включает в себя ряд технологических характеристик, а именно: способ подачи реагентов, способ смешивания растворов, время осаждения, величину pH среды и т. д.

| Способ подачи реагентов | Фазовый состав | Суд гидроксида * 10 ⁻³ , М ² /КГ |
|--|----------------|---|
| Сливание растворов реагентов в реакционный сосуд | α-FeOOH | 110 |
| Приливание раствора соли к раствору осадителя | α-FeOOH | 54 |
| Соосаждение растворов с дозированной непрерывной подачей реагентов без выдержки продуктов в маточном растворе | α-FeOOH | 112 |
| Соосаждение растворов дозировано с непрерывной подачей реагентов и выдержкой продуктов в маточном растворе в течение 3 ч | α-FeOOH | 91 |

Эксперименты показали, что способ подачи реагентов не оказывает влияния на структурную модификацию получаемого гидроксида.

При этом **выдержка в маточном растворе приводит к укрупнению** порошка, чего следует избегать при получении нанопродукта.

Установлено, что, благодаря **одновременной дозированной подаче растворов в реакционный сосуд, укрупнение порошков может быть значительно снижено.**

В результате проведенных исследований разработана схема проведения процесса осаждения, позволяющая не только достигнуть оптимального соотношения скоростей зарождения частиц и их роста и синтезировать в итоге нано-материал, но и получать нанопродукцию заданной дисперсности.

