

УДК 541.12

А. Ф. Дресвянников

ПРИНЦИПЫ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА НОВЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: химический синтез, твердофазные материалы, наноразмерная структура, темплат.

Изложены принципы направленного синтеза новых материалов, которые позволяют создавать твердофазные наноструктурированные материалы, обладающие уникальным комплексом функциональных свойств.

Keywords: chemical synthesis, solidphase materials, nanosized structure, template.

The principles of direct synthesis of new materials to design the solidphase nanostructured materials with an unique complex of functional properties is offered.

Создание нового поколения функциональных материалов является современным приоритетом. В настоящее время популярен подход, в котором варьируют процессы, включая химический синтез веществ в жидкой фазе, а также условия последнего и термической обработки [1-30].

Доказано, что различные структурные уровни организации материи взаимосвязаны [1-2]. Разнообразие заключается в проявлении синергизма как эффекта согласованного поведения отдельных элементов твердофазной системы, хаотически ведущих себя на микроуровне в рамках парадигмы нелинейной динамики (макроуровень – поры, трещины; мезо – включения, дислокации, двойники; микро – элементарная ячейка, атомные ряды, нанofлуктуации состава) [10-12]. При усложнении системы учитывают нелинейный характер отклика. Природа нелинейности определяется как термодинамическими, так и кинетическими параметрами. Один подход заключается в использовании в качестве прекурсоров коллоидных или истинных растворов с молекулярной или атомной степенью смешения. Фундаментальная преграда, в данном случае, – инконгруэнтность многокомпонентных систем и, соответственно, различие составов сосуществующих фаз [10,13].

Другой подход – применение индивидуальных оксидов или солей, смеси которых превращаются в продукт в результате твердофазной реакции [10,13].

Для устранения диффузионных ограничений реагенты измельчают и повышают температуру. В качестве движущих сил выступают: градиенты T , P , механических напряжений, электрохимического потенциала. В гетерофазных системах под действием ультразвука возникает кавитация, обусловленная большим градиентом T , P , механических напряжений [3-10]. В подавляющем большинстве случаев при синтезе твердофазных материалов имеют место неравновесные процессы. При протекании необратимых процессов энтропийный вклад в ΔG должен превышать энтальпийную составляющую. Процессы дефектообразования, связанные с разупорядочением и появлением нестехиометрии в бинарных и более сложных системах термодинамически неизбежны [13]. Источники

повышения энтропии – свободная поверхность, дислокации, точечные дефекты, которые при наименьших энергозатратах обеспечивают максимальный рост энтропии. При легировании создается структура с высокой концентрацией точечных дефектов, являющихся источником дополнительного беспорядка. Скачок энтропии, сопутствующей твердофазному превращению, соизмерим с изменением энтропии при плавлении или превосходит его. В сложных кристаллах, имеющих две или более подрешетки, имеет место, так называемое, антиструктурное разупорядочение. В бинарных системах оно возможно, если элементы близки друг другу, несмотря на различие стабильных степеней окисления [10,13, 20].

Различают три условия самоорганизации [10,11,21]:

- отклонение от равновесия превышает критическое значение;
- объем системы превышает критический, при котором происходит необходимое число флуктуаций – взаимодействие флуктуаций создает упорядочение;
- в системе имеет место положительная обратная связь.

Диффузия и локальные химические взаимодействия являются нелинейными процессами, которые обуславливают нелинейное поведение системы в целом [29, 31].

В сложных системах при определенных условиях возникает критическое состояние, при котором реализуются условия для согласованного поведения системы в целом.

Локальные нелинейные процессы (автокаталитическая реакция в малом объеме пространства или образование новой твердой фазы с упорядоченным строением кристаллической решетки) сосуществуют с транспортными (диффузионными) процессами, которые осуществляют связь между соседними локальными элементами объема. Отсутствие связи между локальными элементами объема приводит к случайному набору комбинаций локальных состояний. Чем короче эволюция системы, тем легче обеспечить ее детерминированное поведение и получить продукт с воспроизводимыми свойствами. Для детерминированного направления эволюции системы можно использовать темплаты в

виде кристаллов или условия, обеспечивающие эпитаксиальный рост (например, в качестве темплата используют границы раздела дисперсных материалов или масляных капель в воде).

Помимо геометрической, большое значение имеет межкристаллитная поверхность: ее протяженность и состав, определяемые размером и формой кристаллитов, размером, формой, распределением пор и однородных включений.

Исходное множество частиц даже при фиксации химическом и фазовом составе может быть преобразовано в различные продукты, отличающиеся формой и размером частиц, природой субструктурных дефектов, их взаимным расположением.

Операция передела (например, спекание) тоже неоднозначна из-за ограничений переноса массы, энергии и импульса, обуславливающих неодинаковость воздействия на отдельные части системы (макрокинетические ограничения). Отсюда неизбежна неопределенность структурного состояния целевого продукта, вызывающая разброс структурно-чувствительных свойств керамики.

Зерна в поликристаллическом материале не соответствуют по форме и структуре кристаллу: они ограничены поверхностями, которые имеют случайную форму, нежели соответствуют хорошо выраженным граням кристалла. Слой атомов на границе между зернами представляет собой область нарушенной решетки в несколько атомных слоев. Значительное число атомов границы принадлежит одному зерну, что означает присутствие большого количества оборванных связей на границе и делает ее похожей на поверхность кристалла. По этой причине граница может нести электрический заряд и служить местом сегрегации примесей. Материал на границах зерен характеризуется большей реакционной способностью и иногда отличается от самих зерен по химическому составу вследствие повышения или уменьшения концентрации примесей в этой области. Как и в случае дислокаций роль межзеренной границы в химии твердофазных материалов двояка:

- нарушенная на границе кристаллическая решетка предоставляет атому для перемещения свободных мест, чем объем зерна. По этой причине диффузия по границам в поликристаллах превалирует над объемной диффузией и обеспечивает необходимые для твердофазной реакции пути диффузии;

- развитие сегрегации на границе приводит к тому, что именно данное место будет являться центром роста новой фазы.

Следует заметить: не только температура, но и сегрегированные примеси оказывают влияние на подвижность границ. Сегрегированные атомы примеси чаще всего тормозят перемещение границы, что объясняет эффект микродобавок при спекании. Доминирующий в решетке тип дефектов лимитирует скорость массопереноса если перенос других атомов протекает с высокой скоростью через газовую среду и межкристаллитные границы.

Из-за накопления вещества в одних частях реакционной зоны и потери его в других частях

создаются сильные внутренние напряжения, приводящие к пластической деформации и изменению положения кристаллитов. Вагнером [2] была предложена схема короткозамкнутых локальных элементов и применена для описания реакций двойного обмена в порошкообразных смесях. Процесс протекает до тех пор, пока не наступит стационарное состояние, определяемое соотношением скоростей образования и роста кристаллических зародышей. Образуется конгломерат продуктов, расположенных между кристаллами реагентов. Заряженные частицы в разных фазах перемещаются таким образом, что создают ток в замкнутом контуре.

Процесс интенсифицируется благодаря облегченной диффузии ионов по поверхности частиц, границам зерен и протяженным дефектам. Согласно расчетам при среднем размере частиц 10^{-4} см во многих дисперсных твердофазных системах реакция двойного обмена должна завершаться в течение нескольких минут. Скорость процессов лимитируется образованием зародышей и наличием взаимодействий на границах фаз. Поскольку граница фаз создает сопротивление потоку частиц из одного реагента в другой, на ней возникает скачок химического потенциала компонентов. С увеличением толщины реакционного слоя его диффузионное сопротивление растет по сравнению с сопротивлением границы потоку частиц, скачок потенциала на границе уменьшается и исчезает с наступлением локального равновесия. При наличии твердого слоя продукта его диффузионным сопротивлением можно пренебречь. Скачок химического потенциала на границе фаз будет иметь максимально допустимое термодинамическое значение, а скорость реакции будет определяться только сопротивлением границы.

В отсутствие внешнего воздействия превращение с изменением структуры распространяется в виде медленно продвигающейся волны. Процесс ускоряется при наличии растворителя, роль которого могут играть микрокомпоненты, концентрируемые на поверхности кристаллов. Наименее стабильная форма при этом растворяется, более стабильная кристаллизуется.

Локальные взаимодействия в сложной системе при некоторых критических условиях обуславливают новые закономерности, определяющие развитие всей системы в режиме самоорганизации. Вследствие нелинейного характера развития процессов в открытых физико-химических системах получение сложных по химическому составу материалов с воспроизводимым составом, структурой и свойствами затруднено.

Считается, что проблема может быть решена применением максимально гомогенных прекурсоров. Использование оптимальных воздействий на прекурсор обеспечит получение продуктов при возможно более низких температурах благодаря их синергизму, применения темплатов или приемов направленного химического изменения системы, обеспечивающих образование продукта заданной структуры.

У кристаллических материалов варьируют такие характеристики, как размер, форма, состав,

дислокационная структура. Фундаментальные характеристики хаотической системы вытекают из экспериментальных данных при многократном воспроизведении экспериментов. Низкая воспроизводимость экспериментов в идентичных условиях связана с высокой чувствительностью динамики системы к малым изменениям исходных параметров. Форма и ориентирование зародышей новых фаз при кристаллизации в анизотропной среде должны соответствовать минимуму свободной энергии. Минимум обеспечивается при максимальном сродстве в расположении атомов на соприкасающихся гранях новой и предшествующей фаз. Пористые структуры с диапазоном размеров пор 10 нм - 10 мкм формируются в результате темплатного синтеза [1, 3-4, 30-52]. Вокруг частиц шаблона в результате самоорганизации структурных единиц матрицы образуется непрерывный каркас, так что последующее удаление темплата оставляет полости, копирующие размеры и форму частиц шаблона. В качестве последнего используют алюминиевые шарики, которые удаляют после формирования каркаса новой фазы, вытравливая основу щелочью [30-41].

Темплатный синтез оказался привлекательным для получения мезопористых металлических и металлоксидных материалов, однако наибольший интерес такой синтез представляет для формирования кристаллов пространственно-периодических структур, состоящих из фрагментов с различной диэлектрической проницаемостью [1-12].

При создании новых поколений материалов важную роль играет самоорганизация в физико-химических системах, используемых в качестве прекурсоров, эволюционирующих в сильно неравновесных условиях. Нелинейный характер эволюции на пути от прекурсора к твердофазному продукту осложняет оптимальную организацию реакционной зоны. Сам прекурсор, по мнению ряда авторов [1-12], должен представлять собой композит, состоящий из высокомогенизированной матрицы и нанотемплата, обеспечивающего необходимое направление массовой кристаллизации.

Исследование явлений самоорганизации в наносистемах позволяет понять условия формирования разнообразных структур. При этом особое внимание уделяют образованию фрактальных эпитаксиальных темплатных структур и нанокомпозитов, которые применяют при создании функциональных материалов. Это предполагает единый алгоритм описания сложных физико-химических систем, открытых для обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Литература

1. Piraux, L. Template synthesis of nanoscale materials using the membrane porosity / L. Piraux, S. Dubois, S. Demoustier-Champagne // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. – 1997. – V.131, №1-4. – P.357-363.
2. Третьяков, Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // *Успехи химии*. – 2003. – Т.72, №8. – С.731-763.
3. Cepak, V.M. Chemical Strategies for Template Syntheses of Composite Micro- and Nanostructures / V.M. Cepak, J.C. Hulteen, G. Che et al. // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V.9, №5. – P.1065-1067.
4. Martin, C.R. Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials / C.R. Martin // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V.8, №8. – P.1739-1746.
5. Routkevitch, D. Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics, and device applications / D. Routkevitch, A.A. Tager, J. Haruyama et al. // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1996. – V.43, №10. – P.1646-1658.
6. Hornyak, G.L. Fabrication, Characterization, and Optical Properties of Gold Nanoparticle/Porous Alumina Composites: □ The Nonscattering Maxwell-Garnett Limit / G.L. Hornyak, C.J. Patrissi, C.R. Martin // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V.101, №9. – P.1548-1555.
7. Che, G. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method / G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin et al. // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V.10, №1. – P.260-267.
8. Parthasarathy, R. Template Synthesis of Graphitic Nanotubules / R. Parthasarathy, K.L.N. Phani, C.R. Martin // *Advanced Materials*. – 1995. – V.7, №11. – P.896-897.
9. Zelenski, C.M. Template Synthesis of Near-Monodisperse Microscale Nanofibers and Nanotubules of MoS₂ / C.M. Zelenski, P.K. Dorhout // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – V.120, №4. – P.734-742.
10. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications / Eds. A.S. Edelstein, K.C. Cammarata. – Bristol: J.N. Arrowsmith Ltd., 1998. – 461 p.
11. Roduner, E. Nanoscopic Materials: Size-dependent Phenomena / E. Roduner. – RSC Publishing, 2006. – 286 p.
12. Третьяков, Ю.Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // *Успехи химии*. – 2009. – Т.78, №9. – С.867-888.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.1 / Под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
14. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ: Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
15. Дресвянников, А.Ф. Физикохимия наноструктурированных алюминийсодержащих материалов / А.Ф. Дресвянников, И.О. Григорьева, М.Е. Колпаков. – Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ, 2007. – 358 с.
16. Дресвянников, А.Ф. Темплатный синтез микро- и наноразмерных прекурсоров полиметаллических систем в водных растворах с использованием алюминиевой матрицы / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков. – М.: Издательский дом «КДУ», 2012. – 350 с.
17. Ford, I.J. Statistical mechanics of nucleation: a review / I.J. Ford // *Journal of Mechanical Engineering Science*. – 2004. – V.218, №8. – P.883-899.
18. Ivanov, V. Synthesis and dynamic compaction of ceramic nano powders by techniques based on electric pulsed power / V. Ivanov, Y.A. Kotov, O.H. Samatov et al. // *Nanostructured Materials*. – 1995. – V.6, №1-4. – P.287-290.
19. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
20. Budevski, E. Electrochemical Phase Formation and Growth / E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz. – Weinheim: VCH, 1996. – 410 p.
21. Milchev, A. Electrochemical nucleation and growth of nano- and microparticles: some theoretical and experimental aspects / A. Milchev, L. Heerman // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V.48, №20-22. – P.2903-2913.
22. Plieth, W. Electrochemistry for Materials Science / W. Plieth. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 410 p.
23. Rothschild, W.G. Fractals in Chemistry / W.G. Rothschild. – N.Y.: John Wiley&Sons, 1998. – 248 p.

24. Masuda, H. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. – 1995. – V.268, №5216. – P.1466-1468.
25. Farin, D. Thermal analysis and self-similarity law in particle size distribution of powder samples. Part 4 / D. Farin, D. Avnir // *Thermochimica Acta*. – 1993. – V.220. – P.191-201.
26. Schmalzried, H. Chemical kinetics of solids / H. Schmalzried. – Weinheim: VCH, 1995. – 433 p.
27. Farin, D. Reactive Fractal Surfaces / D. Farin, D. Avnir // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V.91, №22. – P.5517-5521.
28. Коршунов, А.В. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами / А.В. Коршунов, Е.Б. Глушкова, Д.О. Перевезенцева и др. // *Известия Томского политехнического университета. Химия*. – 2008. – Т.312, №3. – С.5-10.
29. Браун, М. Реакции твердых тел: [пер. с англ.] / М. Браун, Д. Доллимор, Л. Галвей. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
30. Дресвянников, А.Ф. Особенности псевдотопохимического синтеза α -железа в водном растворе с использованием алюминиевой матрицы / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // *Журнал общей химии*. – 2005. – Т.75, №2. – С.177-183.
31. Дресвянников, А.Ф. Кинетика контактного осаждения железа на алюминиевую основу / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Я.В. Ившин, О.А. Лапина // *Защита металлов*. – 2005. – Т.41, №6. – С.646-651.
32. Дресвянников, А.Ф. Формально-кинетический анализ редокс-процесса $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(0)}$ на алюминии с учетом фрактальной размерности поверхности / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т.80, №2. – С.321-327.
33. Dresvyannikov, A.F. Chemical synthesis of alpha-iron in aqueous FeCl_3 / A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov // *Materials Research Bulletin*. – 2002. – V.37, №2. – P.291-296.
34. Дресвянников, А.Ф. Кинетика процесса восстановления $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(0)}$ на алюминии в водных растворах / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // *Журнал прикладной химии*. – 2002. – Т.75, №10. – С.1602-1607.
35. Дресвянников, А.Ф. Влияние дисперсности алюминия на кинетику восстановления ионов железа(III) из водных растворов в присутствии хлорид-анионов / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // *Журнал физической химии*. – 2003. – Т.77, №5. – С.807-812.
36. Карбасов, Б.Г. Образование поверхностных сплавов при контактном обмене / Б.Г. Карбасов, Л.Е. Устиненкова, К.И. Тихонов // *Электрохимия*. – 1997. – Т.33, №5. – С.602-604.
37. Дресвянников, А.Ф. Получение железоалюминиевых порошков из водных растворов и их физико-химические свойства / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, О.А. Лапина // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т.80, №1. – С.9-14.
38. Дресвянников, А.Ф. Совместное выделение железа и никеля на алюминии в процессе контактного обмена и свойства осадков / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // *Защита металлов*. – 2008. – Т.44, №1. – С.49-57.
39. Дресвянников, А.Ф. Закономерности совместного восстановления ионов Fe(III) , Ni(II) , Co(II) в растворе при их контакте с алюминием / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.В. Пронина // *Журнал прикладной химии*. – 2008. – Т.81, №11. – С.1761-1766.
40. Дресвянников, А.Ф. Высокочастотная плазменная модификация наноразмерных частиц кобальта, полученных электрохимическим способом и их физико-химические свойства / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, М.М. Миронов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – №3. – С.58-61.
41. Дресвянников, А.Ф. Синтез наночастиц металлов триады железа в водных растворах / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, Е.В. Пронина // *Журнал общей химии*. – 2010. – №10. – С.1591-1597.
42. Dresvyannikov, A.F. Electrochemical synthesis of cobalt nanoparticles / A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, E.V. Pronina, M.V. Dudnik // *Nanomaterials Yearbook - 2009. From Nanostructures, Nanomaterials and Nanotechnologies to Nanoindustry*. – N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2010. – P.241-250.
43. Dresvyannikov, A.F. High-Frequency Plasma Modification and Physicochemical Properties of Electrochemically Produced Co Nanoparticles / A.F. Dresvyannikov, M.E. Kolpakov, M.M. Mironov // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2012. – V.3, №3. – P.193-196.
44. Колпаков, М.Е. Моделирование кинетики редокс-процесса $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(0)}$ с учетом фрактальной размерности как временной функции / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников, С.Ю. Ситников, Л.А. Ситникова // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2004. – №1-2. – С.51-56.
45. Дресвянников, А.Ф. Низкотемпературный синтез и физико-химические свойства железо-никель-алюминиевых композиций / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, О.А. Лапина, В.А. Шустов // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2005. – №2. – С.70-83.
46. Колпаков, М.Е. Тепловой режим и термодинамика редокс-процесса $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(0)}$ / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников, О.А. Лапина, И.Д. Сорокина // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2006. – №1. – С.28-37.
47. Дресвянников, А.Ф. Совместное восстановление ионов Fe(III) , Ni(II) , Co(II) в растворах при их контакте с алюминием / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, О.А. Лапина, Е.В. Пронина, М.А. Цыганова // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2007. – №3-4. – С.18-27.
48. Колпаков, М.Е. Основные закономерности образования новой фазы при контакте суспензии алюминия с раствором, содержащим железо(III) и никель(II) / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2011. – №5. – С.292-296.
49. Колпаков, М.Е. Образование металлических осадков на суспензионном алюминиевом электроде в водных растворах железа(III) и кобальта(II) / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2011. – №11. – С.173-178.
50. Дресвянников, А.Ф. Морфология и фазовый состав наноразмерных частиц гидроксида и оксида алюминия, полученных электрохимическим способом / А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, М.А. Цыганова // *Журн. физ. химии*. – 2010. – Т.84, №4. – С.727-732.
51. Колпаков, М.Е. Электрохимический синтез и магнитные свойства нанодispersных систем Fe-Co и Fe-Co-Ni / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников, В.Н. Доронин и др. // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2010. – №8. – С.468-472.
52. Колпаков, М.Е. Электрохимический синтез наночастиц кобальта, никеля и железа / М.Е. Колпаков, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Пронина и др. // *Вестник Каз. технол. ун-та*. – 2009. – №2. – С.111-114.