

07,10

Термодинамическая устойчивость и пути формирования core-shell состояний в расслаивающихся системах малого объема

© В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 октября 2024 г.

В окончательной редакции 4 октября 2024 г.

Принята к публикации 5 октября 2024 г.

Методами химической термодинамики смоделированы размерные эффекты при фазовых переходах в бинарной расслаивающейся смеси при малом объеме системы. Результаты описывают условия существования стабильных, метастабильных и неустойчивых термодинамически равновесных состояний на примере твердого раствора Bi–Sb. Построена энергетическая поверхность, отображающая все состояния расслаивающегося раствора в системе со структурой ядро-оболочка (core-shell). Показаны энергетические профили для оптимальных путей перехода между гомогенным и гетерогенными равновесными состояниями. Выделены состояния критического зародыша. Гомогенное состояние с уменьшением объема расслаивающегося раствора становится метастабильным и его устойчивость растет. Одновременно гетерогенные состояния теряют устойчивость, становятся метастабильными и пропадают. Состав смеси также влияет на энергии образования и устойчивость гетерогенных состояний.

Ключевые слова: фазовые превращения; размерный эффект; расслаивающиеся растворы; метастабильные состояния, критический зародыш.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59338.252

1. Введение

Особенности химических и фазовых превращений в малом объеме стали основой возникновения новых эффективных химических технологий, которые позволяют получать материалы с необычными свойствами, составом и морфологией. Для технологии большой интерес представляет многократное увеличение скорости физико-химических процессов в малом объеме и возможность протекания химических реакций, не реализуемых в макроскопических системах [1,2]. Совместное протекание химических и фазовых превращений может существенно влиять на кинетику химических реакций в малом объеме и свойства системы [3]. Нами подобные эффекты описаны методами химической термодинамики и воспроизведены экспериментально на примере реакции поликонденсации в спрее [4–6].

Материалы с микро- и наноструктурой применяются во многих сферах экономики, поэтому их стабильность является одним из ключевых свойств. Термодинамическая устойчивость подобных материалов с фазовыми превращениями важна при создании и использовании катализаторов [7,8], фармацевтических препаратов [9,10], разработке перспективных методов хранения и конверсии энергии [11–13] и других приложениях [14]. Это делает актуальным термодинамический анализ размерных эффектов, сопровождающих зарождение новых фаз, и стабильности возникающих структур [15].

Целью работы является оценка энергетических эффектов при фазовых превращениях и устойчивости, возника-

ющих при этом состояний. Для этого используются методы химической термодинамики [16,17], основанные на анализе энергии Гиббса, и построении диаграмм, отображающих термодинамическую устойчивость стабильных и метастабильных состояний для систем малого объема.

2. Термодинамическое описание расслаивающегося раствора в системе малого объема

Термин термодинамическая устойчивость состояний определяется обычным образом — это самопроизвольный возврат в рассматриваемое состояние при малых изменениях термодинамических параметров. Этим свойством обладают состояния, соответствующие минимумам энергии системы. Понятиями стабильное и метастабильное состояния обозначены глобальный и локальные минимумы энергии.

Особенности фазовых превращений в системах малого объема связаны с увеличением вклада энергии межфазных границ в полную энергию системы. Этот вклад становится существенным для микро- и нанобъектов и проявляется в виде размерных эффектов. На фазовых диаграммах эти эффекты проявляются в виде смещения критических точек и области гетерогенности [8,18,19].

Химическая термодинамика описывает общие закономерности фазовых превращений в системах ограниченного размера. Термодинамическое описание основано на вычислении и минимизации энергии Гиббса (G)

смеси и реализовано в методах CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) или nano-CALPHAD [20–22] и статистической термодинамики [23]. Для кластеров размерные эффекты воспроизводятся методами молекулярной динамики [24–26], которые также позволяют оценивать устойчивость возникающих структур [27].

Наш подход дополняет методы CALPHAD тем, что рассматривает не только состояние, соответствующее глобальному минимуму функции Гибса, но и другие возникающие при фазовом превращении состояния.

Частица рассматривается как закрытая термодинамическая система, состоящая из двух ограниченно взаиморастворимых компонентов „1“ и „2“. При расслаивании раствора оба компонента перераспределяются между двумя фазами. При малом объеме включение новой фазы считается единичным (в макросистеме расслаивание, как правило, приводит к возникновению множества включений). Образующиеся при расслаивании растворы смачивают друг друга, это способствует возникновению структур типа ядро-оболочка (core-shell) [28]. Фаза, касающаяся границ системы, далее обозначена индексом „s“ (shell — оболочка), фаза в центре частицы обозначена индексом „c“ (core — ядро). Условия сохранения вещества определены исходным составом системы

$$n_1 = n_{1c} + n_{1s}, \quad n_2 = n_{2c} + n_{2s},$$

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x_{ic} = \frac{n_{ic}}{n_{1c} + n_{2c}}, \quad x_{is} = \frac{n_{is}}{n_{1s} + n_{2s}},$$

где n_i ($i = 1, 2$) — число молей компонентов в системе, n_{ij} ($j = s, c$) — число молей в сосуществующих фазах, x и x_{ij} — мольные доли компонентов в системе и отдельных фазах.

Размеры и площадь поверхности сферических частиц определены составом системы n_1, n_2 и мольными объемами компонентов V_1, V_2 .

$$v_0 = n_1 V_1 + n_2 V_2, \quad r_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} v_0}, \quad A_0 = 4\pi r_0^2,$$

где v_0, r_0 и A_0 — объем, радиус и площадь внешней границы системы. Объем v_c , радиус r_c и площадь межфазной границы A_{cs} при сферической форме core-фазы определены ее составом n_{1c}, n_{2c}

$$v_c = n_{1c} V_1 + n_{2c} V_2, \quad r_c = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} v_c}, \quad A_{cs} = 4\pi r_c^2.$$

С учетом поверхностной энергии границ раздела функция Гибса отдельной частицы имеет вид

$$g = n_{1c} \mu_{1c} + n_{1s} \mu_{1s} + n_{2c} \mu_{2c} + n_{2s} \mu_{2s} + \sigma_0 A_0 + \sigma_{cs} A_{cs}, \quad (1)$$

где $\mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT \ln(\gamma_i(x_{ij})x_{ij})$ — химический потенциал, σ_0, σ_{cs} — поверхностная энергия на поверхности системы и межфазной границе, $\gamma_i(x_{ij})$ — мольные доли и коэффициенты активности компонентов в соответствующих фазах.

Для численного моделирования смеси Bi–Sb использованы справочные значения мольных объемов и поверхностной энергии компонентов [29] и уравнение состояния раствора [30]. Для расчета поверхностной энергии раствора использовалась аппроксимация $\sigma(x) = \sigma_1 + x(\sigma_2 - \sigma_1)$ [31]. Ее при необходимости могут заменить известные эмпирические и полуэмпирические уравнения [32–34].

Параметрами модели являются количества компонентов n_1, n_2 , при этом функция (1) имеет две независимые переменные n_{1c} и n_{2c} . Их можно заменить нормированными величинами $\theta_1 = n_{1c}/n_1$ и $\theta_2 = n_{2c}/n_2$, соответствующими доле перешедших в core фазу компонентов [35]. Энергия частицы $g(\theta_1, \theta_2)$ пересчитывается на моль смеси

$$G^E(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(n_1, n_2, \theta_1, \theta_2) - g(n_1, n_2, 0, 0)}{n_1 + n_2}.$$

Избыточная по отношению к гомогенному состоянию энергия Гибса позволяет сопоставлять состояния систем любого размера, состава и конфигурации (core-shell, janus либо иной [17]) в виде поверхности избыточной энергии Гибса $G^E(\theta_1, \theta_2)$, которая в θ координатах отображается на единичный квадрат. При численном моделировании результаты представлены матрицей значений функции $G^E(\theta_1, \theta_2)$ на сетке с шагом $\Delta\theta$, определяющим точность расчета и размер матрицы.

Возможности θ -отображения рассмотрим на примере расслаивающейся смеси Bi–Sb, размерные эффекты в которой были смоделированы в работах [36,37]. На рисунке приведен характерный вид энергетической поверхности состояний расслаивающегося раствора для частиц разного размера и состава.

Термодинамически равновесным состояниям на диаграмме соответствуют особые точки

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} = 0.$$

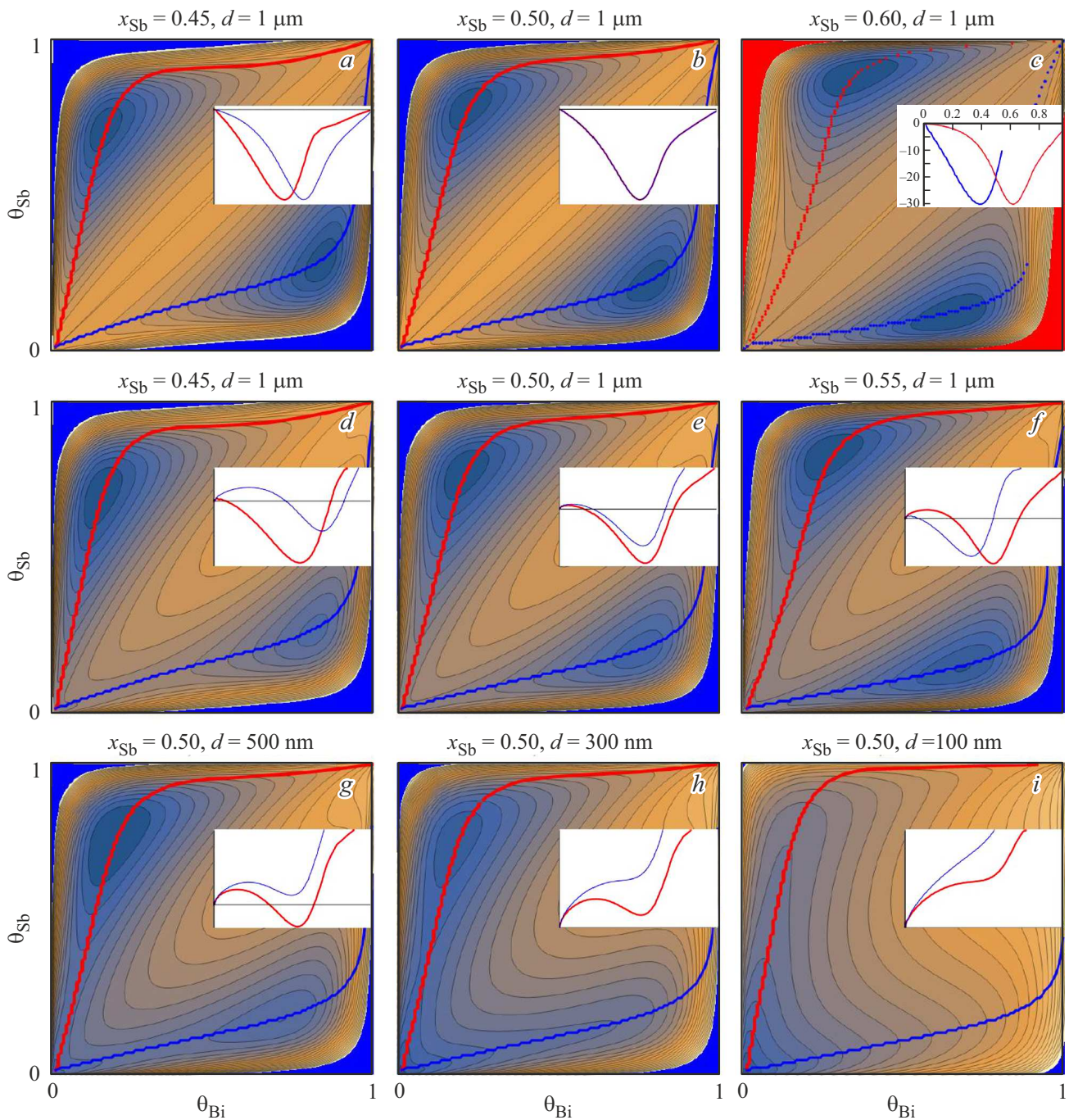
Минимумы соответствуют устойчивым стабильным и метастабильным равновесиям. Гомогенное состояние $G^E(0, 0)$ становится устойчивым при условии

$$\frac{\partial G^E}{\partial \theta_1} \geq 0, \quad \frac{\partial G^E}{\partial \theta_2} \geq 0 \quad (\text{рис. } d-i).$$

Смесь Bi–Sb имеет два термодинамически равновесных гетерогенных состояния core@shell Bi@Sb и Sb@Bi, отличающиеся размещением сосуществующих фаз [36]. Их положение на θ -диаграммах зависит от концентрации x и объема системы. Там же показаны овражные траектории, соответствующие оптимальным путям между гомогенным и равновесными состояниями ядро-оболочка. Они определены условиями

$$\frac{\partial G^E}{\partial \theta_1} = 0, \quad \text{либо} \quad \frac{\partial G^E}{\partial \theta_2} = 0$$

(при численном вычислении соответствуют минимальным значениям в строках и столбцах матрицы



θ -диаграммы состояния частиц смеси Bi–Sb в зависимости от диаметра частиц (d) и концентрации Sb (x). Вставки демонстрируют изменение энергии системы вдоль овражных траекторий.

$G^E(\theta_1, \theta_2)$. Траектории, ведущие к состоянию Sb@Bi, изображены на рисунках красными линиями и соединяют состояние гомогенного раствора и состояние, при котором Sb концентрируется в core-фазе. Траектории, ведущие к состоянию Bi@Sb, показаны синими линиями.

На вставках рисунка отображены изменение энергии вдоль овражных траекторий, длина которых определена суммарной долей вещества, перешедшего в core-фазу ($\theta = (\theta_1 + \theta_2)/2$). Максимумы на кривых соответствуют седловым точкам θ -диаграммы, они совпадают с

неустойчивыми термодинамическими равновесиями и высотой потенциальных барьеров.

Гомогенное состояние является термодинамически неустойчивым

$$\frac{\partial G^E}{\partial \theta_1} < 0$$

для макросистемы и крупных частиц. При бесконечно малых флуктуациях состава (см. вставки на рисунке a–c) оно может самопроизвольно перейти в любое

из гетерогенных состояний (спинодальный распад). Пока вклад поверхностной энергии в $G^E(\theta_1, \theta_2)$ пренебрежимо мал, оба состояния ядро-оболочка имеют равную энергию и состав сосуществующих фаз.

С уменьшением объема частиц возрастает доля поверхностной энергии в $G^E(\theta_1, \theta_2)$. Это приводит к появлению потенциального барьера, делающего гомогенное состояние устойчивым, а core-shell состояния различимыми (см. рис. $d-i$). Так как core-фаза имеет меньшую площадь границ, то при минимизации энергии выгодным является перенос в нее компонента с высоким поверхностным натяжением (Sb), переводящий систему в состояние Sb@Bi (см. рис. $d-i$).

Следствием появления энергетического барьера является смена механизма расслоения фаз со спинодального (в макросистеме) на бинадальный, с образованием зародыша новой фазы критического размера (критический зародыш) [38]. Это видно при сравнении θ -диаграмм для частиц с диаметром 1 mm (рис. $a-c$) и 1 μm (рис. $d-f$). Высота энергетических барьеров существенно зависит от концентрации и растет с уменьшением объема. Для наноразмерных частиц гетерогенные состояния теряют устойчивость, и гомогенное состояние остается единственным равновесным состоянием (рис. $g-i$).

Седловые точки на θ -диаграмме можно отождествить с критическими зародышами [39,40]. В рассмотренной системе возникают два критических зародыша разного объема и состава. Их рост переводит систему в равновесные состояния. Состав зародышей меняется по мере роста, отклоняясь от равновесного состава core-фазы на $\pm 1-2\%$. Возможность существования более двух разных критических зародышей следует из результатов работы [35].

Следует заметить, что выбор пути превращения зависит не только от энергии конечного равновесного состояния. На вероятность и скорость перехода влияют размеры и энергия образования критических зародышей. Константы скорости многих физико-химических процессов содержат аррениусовский множитель $\exp(-\Delta G/RT)$, где энергия образования критического зародыша определяет энергию активации ΔG , T — температура, R — газовая постоянная. Размер зародыша скрыт в аррениусовском множителе в виде энтальпийного вклада, а в предэкспоненциальном множителе определяет эффективное сечение взаимодействия с диффундирующими атомами. Таким образом, с точки зрения кинетики может оказаться более вероятным образование метастабильных состояний Bi@Sb. Подобная ситуация характерна для частиц микронного и субмикронного диаметра с высокой концентрацией Sb (рис. f). Интересным эффектом является сокращение или полное отсутствие у систем малого объема области спинодального распада. Затруднение зародышеобразования в малом объеме обсуждается с использованием аналогичного термодинамического подхода [41].

С учетом кинетических аспектов θ -представление позволяет рассматривать частицу с расслаивающимся

раствором как достаточно сложную динамическую систему и существенно дополняет $T-x$ и $P-x$ диаграммы, отображающие только равновесные состояния.

3. Заключение

Построение θ -диаграмм является удобным инструментом оценки термодинамической устойчивости структур, возникающих при фазовых превращениях в малом объеме и путей их образования. θ -диаграммы демонстрируют возникновение и эволюцию стабильных и метастабильных состояний в зависимости от объема и состава системы. Эти закономерности имеют термодинамическую природу и могут быть перенесены на поведение подобных объектов разной химической природы и состава. Однако, следует заметить, что эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния реальных растворов, адекватно описывающие характеристические кривые (бинодали, спинодали) и критические точки, не гарантируют той же точности при описании промежуточных состояний в двухфазной или гомогенной области. Аналогичные замечания справедливы и для оценок поверхностной энергии. Связанные с этим искажения θ -диаграмм не меняют положения особых точек, отображающих устойчивые равновесные состояния и определяющих топологию энергетической поверхности.

θ -диаграммы позволяют предсказать реакцию системы на изменение ее размеров и состава, определить термодинамически стабильные и метастабильные равновесные состояния, их устойчивость. Анализ энергетического профиля наиболее вероятных путей фазовых превращений дает возможность оценить свойства критических зародышей и вероятность образования разных равновесных состояний.

Наглядность θ -диаграмм способствует пониманию природы и особенностей поведения подобных материалов в условиях их производства, хранения и эксплуатации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] K.R. Wilson, A.M. Prophet. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **75**, 1, 1 (2024).
- [2] Z. Wei, Y. Li, R.G. Cooks, X. Yan. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **71**, 31 (2020).
- [3] J. Bauermann, S. Laha, P.M. McCall, F. Jülicher, C.A. Weber. *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 42, 19294 (2022).

- [4] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. Кинетика и катализ **65**, 2, 120 (2024). [V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. Kinet. Catal. **65**, 2, 85 (2024).]
- [5] В.Б. Федосеев, Т.А. Ковылина, Е.Н. Федосеева. Высокомол. соед. Сер. Б **66**, 1, 59 (2024). [V.B. Fedoseev, T.A. Kovylyna, E.N. Fedoseeva. Polym. Sci. Ser. B **66**, 138 (2024).]
- [6] В.Б. Федосеев. Письма в ЖТФ **49**, 8, 32 (2023). [V.B. Fedoseev. Tech. Phys. Lett. **49**, 4, 71 (2023)].
- [7] R. Mendoza-Pérez, G. Guisbiers. Nanotechnology. **30**, 30, 305702 (2019).
- [8] F.H. Kaatz, A. Bultheel. Nanotechnology **29**, 34, 345701 (2018).
- [9] K.K. Bajpai, S.K. Shukla, S. Bhanu, S. Kankane. Prog. Polym. Sci. **33**, 11, 1088 (2008).
- [10] V. Marturano, P. Cerruti, M. Giamberini, B. Tylkowski, V. Ambrogio. Polymers. **9**, 12, 8 (2016).
- [11] H. Liu, X. Wang, D. Wu. Sustain. Energ. Fuels **3**, 5, 1091 (2019).
- [12] X. Wei, F. Xue, X.D. Qi, J.H. Yang, Z.W. Zhou, Y.P. Yuan, Y. Wang. Appl. Energy. **236**, 3, 70 (2019).
- [13] F. Wang, W. Lin, Z. Ling, X. Fang. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **191**, 2, 218 (2019).
- [14] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A.V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma. Chem. Soc. Rev. **44**, 21, 7540 (2015).
- [15] T. Philippe. Phys. Rev. E. **96**, 3, 1 (2017).
- [16] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. ЖФХ **88**, 3, 446 (2014). [V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. Russ. J. Phys. Chem. A. **88**, 3, 436 (2014).]
- [17] В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин. ФТТ. **60**, 7, 1382 (2018). [V.B. Fedoseev, A. V. Shishulin. Phys. Solid State **60**, 7, 1398 (2018).]
- [18] V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Y. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, M.I. Alymov. Comput. Mater. Sci. **199**, 7, 110710 (2021).
- [19] M. Ghasemi, Z. Zanolli, M. Stankovski, J. Johansson. Nanoscale **7**, 41, 17387 (2015).
- [20] V.M. Samsonov, A.Y. Kartoshkin, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, I.A. Kaplunov. J. Phys. Conf. Ser. **1658**, 1, 1 (2020).
- [21] S. Bajaj, M.G. Haverty, R. Arróyave, W.A. Goddard III Frsc, S. Shankar, W.A. Goddard, S. Shankar. Nanoscale. **7**, 21, 9868 (2015).
- [22] G. Kaptay. J. Mater. Sci. **47**, 24, 8320 (2012).
- [23] D. Gross. Microcanonical thermodynamics: phase transitions in „small“ systems. World Scientific. **66**, (2001).
- [24] E. Ma. Prog. Mater. Sci. **50**, 4, 413 (2005).
- [25] Z. Swiatkowska-Warkocka. Appl. Sci. **11**, 5, 1978 (2021).
- [26] S. Bogdanov, V. Samsonov, N. Sdobnyakov, V. Myasnichenko, I. Talyzin, K. Savina, V. Romanovski, A. Kolosov. J. Mater. Sci. **57**, 28, 13467 (2022).
- [27] В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, Г.К. Савина, В.В. Пуйтов, А.Н. Базулев. Колл. Ж. **86**, 1, 118 (2024). [V.M. Samsonov, N.Y. Sdobnyakov, A.Y. Kolosov, S.S. Bogdanov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, K.G. Savina, V.V. Puytov, A.N. Bazulev. Colloid J. **86**, 1, 109 (2024).]
- [28] И.К. Разумов. ФТТ **66**, 9, 1468 (2024).
- [29] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, et al. Физические величины: Справочник. Энергоатомиздат, Москва (1991).
- [30] М.А. Быков, Г.Ф. Воронин, Н.М. Мухамеджанова. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Наука, Новосибирск. (1987). С. 30.
- [31] D. Hourlier, P. Perrot. Mater. Sci. Forum **653**, 77 (2010).
- [32] B. von Szyszkowski. Zeitschrift Für Phys. Chemie. **64U**, 1, 385 (1908).
- [33] X.C. Умархаджиев, Р.Х. Дадашев, С.М. Умархаджиев, Д.З. Элимханов. ЖФХ **96**, 3, 442 (2022). [H.S. Umarchadzhiev, R.Kh. Dadashev, S.M. Umarchadzhiev, D.Z. Elimkhanov. Russ. J. Phys. Chem. **96**, 648 (2022).]
- [34] А.А. Афашагов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов. ФТТ **64**, 10, 1585 (2022). [A.A. Afashagov, M.A. Shebzukhova, A.A. Shebzukhov. Phys. Solid State **64**, 293 (2022).]
- [35] В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин, Е.К. Титаева, Е.Н. Федосеева. ФТТ **58**, 10, 2020 (2016). [V.B. Fedoseev, A.V. Shishulin, E.K. Titaeva, E.N. Fedoseeva. Phys. Solid State. **58**, 10, 2095 (2016).]
- [36] В.Б. Федосеев. ФТТ. **57**, 3, 585 (2015). [V.B. Fedoseev. Phys. Solid State. **57**, 3, 599 (2015).]
- [37] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина. ЖТФ **89**, 4, 556 (2019). [A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, A.V. Shishulina. Tech. Phys. **64**, 4, 512 (2019).]
- [38] В.П. Скрипов, А.В. Скрипов. УФН. **128**, 2, 193 (1979). [V.P. Skripov, A.V. Skripov. Sov. Phys. Usp. **22**, 389 (1979).]
- [39] C.N. Nanav. Theory of Nucleation. In Handbook of Crystal Growth. Elsevier. **1**, 315 (2015).
- [40] М.П. Анисимов. Успехи химии. **72**, 7, 664 (2003). [M.P. Anisimov. Russ. Chem. Rev., **72**, 591 (2003).]
- [41] N. Ziethen, J. Kirschbaum, D. Zwicker. Phys. Rev. Lett. **130**, 248201 (2023).

Редактор А.Н. Смирнов