

КИНЕТИКА РЕАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И НАНОСОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

В.И. Вигдорович, Е.В. Алексашина

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»;
vits21@mail.ru*

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гапановой

Ключевые слова и фразы: активация наносостояния; латеральное взаимодействие реагентов; наносостояние вещества; неоднородность поверхности; скорость реакции.

Аннотация: Обобщены литературные данные по кинетике гетерогенных химических процессов, рассмотренные посредством теории абсолютных скоростей реакции. Учтена энергетическая неоднородность поверхности, латеральное взаимодействие частиц адсорбата для газовых реакций и процессов, протекающих в жидкой фазе. Рассмотрены пути достижения наносостояния вещества и его поддержание в процессах химических взаимодействий. Постулирована связь наносостояния материалов с наличием у них наноразмерных эффектов.

Введение

Ранее нами рассмотрен комплекс вопросов, связанных с особенностями возможного поведения нанодисперсных материалов в химических реакциях [1–4]. В частности, предложена номенклатура нанодисперсных материалов применительно к проявлению или не проявлению ими наноразмерных эффектов [1], в том числе протяженных и скачкообразных [2]. В рамках теории абсолютных скоростей реакций проанализированы влияние дисперсности на возможность возникновения новых термодинамических разрешенных процессов, связь изменения энтропии ΔS^* и энтальпии ΔH^* активации с величиной константы скорости k_c химических процессов. Обобщены некоторые данные по поведению кластеров различного строения и влияние их структуры на физико-химические характеристики [3, 4]. Так связь ΔS^* и ΔH^* с k_c реакции передается уравнением

$$k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (1)$$

где χ , k_B , T и h – трансмиссионный коэффициент, константа Больцмана, абсолютная температура и постоянная Планка соответственно; R – универсальная газовая постоянная.

В идеальном случае, когда все адсорбционные центры поверхности, в том числе и реакционноспособного кластера [4], энергетически равноценны и можно пренебречь взаимодействием между частицами адсорбата, изменением поверхности в процессах их адсорбции и десорбции, скорость бимолекулярной реакции



выражается зависимостью

$$-\frac{dA}{d\tau} = k_{AB}C_A C_B,$$

а константа ее скорости k_{AB} определяется выражением [5]

$$k_{AB} = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{F_{AB}^*}{F_A F_B} \exp(-E_{\text{акт } AB} / (k_B T)). \quad (3)$$

В (3) F_A, F_B, F_{AB}^* – статистические суммы по состояниям исходных молекул и активированного комплекса (АК).

Для идеальных реакционных систем скорости элементарных стадий гетерогенных газовых реакций U описываются выражениями [5]:

– для мономолекулярных

$$U_i = k_i \theta_i;$$

– для бимолекулярных

$$U_{i,j} = k_{i,j} \theta_i \theta_j,$$

где i и j – реагирующие частицы; $k_i, k_{i,j}$ – удельные скорости процессов. В этом случае

$$k_{i,j} = k_{i,j}^0 \exp(-E_{\text{акт } i,j} / (k_B T)), \quad (4)$$

ноль в верхнем индексе характеризует стандартное состояние, причем, согласно [5],

$$k_{i,j}^0 = \chi \left(\frac{k_B T}{h \kappa} \right) (F_{i,j}^* / (F_i F_j)),$$

где κ – числовой коэффициент, определяемый размерностью концентраций.

Если поверхность реакционной системы $S_{\text{сист}} = \text{const}$, то θ_i и θ_j – степени заполнения поверхности частицами i и j (точнее их активных центров (АЦ)), которые интерпретируются часто как двумерные концентрации.

Кинетические зависимости в реальных системах

Развитием идеализированной картины в интерпретации теории абсолютных скоростей реакции (ТАСР), выполненным в [6], явился учет в случае гетерогенных реакций реальных свойств системы: энергетической неоднородности поверхности, взаимодействия между собой молекул адсорбата, влияния блокировки адсорбированными частицами группы АЦ [7].

Теория энергетической неоднородности АЦ далее была обстоятельно изучена, прежде всего, в работах отечественных ученых [8–10] и зарубежных исследователей [11, 12]. Предложено несколько моделей неоднородности [13].

1. Собственная неоднородность, концепция которой первоначально развита в [7]. Согласно ей, каталитическая поверхность на атомном уровне неоднородна, и разные ее узлы (центры) обладают существенно различным сродством к адсорбату. Подобный эффект возникает из-за различий в степени валентного насыщения разных АЦ и работ выхода электрона на разных кристаллических гранях.

2. Эффекты поверхностного взаимодействия. Они ответственны за часть изменения кажущейся стандартной свободной энергии адсорбции $\Delta G_{\text{адс}}^0$ с заполнением (рост θ).

3. Модель индуцированной неоднородности Будары. Согласно ей, понижение теплоты адсорбции с заполнением объясняется влиянием адсорбции на работу выхода электрона из адсорбента. Она объясняет наличие линейного изменения ΔG_0^0 со степенью заполнения поверхности θ .

Этот подход принципиально важен для рассмотрения кинетики взаимодействия адсорбата на кластерах и с фрагментами кластеров в случае нанодисперсных систем. Дело в том, что атомы кластеров существенно неоднородны. В частности, электронная плотность (ЭП) на них сильно различается в зависимости от формы кластера и положения в нем атома [3, 14]. В принципе, расположение в кластере атомов с различной ЭП весьма хаотично. Именно такое расположение АЦ использовано в [7].

Для неидеальных стадий уравнение (4) следует модифицировать следующим образом [5, 15]:

$$k_{i,j} = [k_{i,j}^0 \alpha_i \alpha_j / \alpha_{i,j}] \exp(-E_{i,j} / (k_B T)),$$

где α_i , α_j и $\alpha_{i,j}$ – коэффициенты активности частиц i и j и АК соответственно. Процедура расчета скоростей элементарных стадий по [5, 15] включает два этапа:

- 1) расчет вероятности сближения до взаимодействия, представляющий собой молекулярно-статистическую задачу;
- 2) расчет вероятности протекания элементарного акта – квантово-химическая задача.

Такой подход, детально развитый в [15–17], справедлив для любых систем, однако, он не учитывает возможности проявления наноразмерного эффекта вещества.

К этому необходимо добавить учет кооперативного поведения частиц, обусловленный наличием межмолекулярных взаимодействий. Эти вопросы при ряде допущений рассмотрены в [16–20].

Допущения следующие:

- постоянство энергии активации процесса [16];
- кооперативное взаимодействие ближайших соседей влияет на вероятность конфигураций системы и не сказывается на $E_{\text{акт}}$ [16];
- концентрация АК мала [16];
- два АК не находятся на соседних АЦ [16].

Кинетические уравнения систем «твердое тело – газ», приближенные к реальным, получены в нескольких допущениях:

- независимая молекула;
- приближение молекулярного поля;
- полиномиальное расщепление;
- квазихимическое приближение,

и весьма сложны [21, 22], хотя они не учитывают наличие наноразмерных эффектов, которые могут проявиться при диспергировании до наноразмерного уровня. Однако возможные с их помощью качественные оценки скоростей процессов в реальных системах чрезвычайно важны. С количественными результатами можно познакомиться по оригинальным работам.

Использование ТАСР применительно к реакциям в жидкой фазе, когда появляются сольватационные эффекты, обусловленные присутствием растворителя, еще более усложняет ситуацию [23, 24]. В [25] для описания скоростей реакций в таких системах учтено наличие быстрой и медленной подсистем. При этом принято допущение, что АК мономолекулярной реакции занимает один АЦ, бимолекулярной – два активных центра (два узла структуры) [5]. Расчет скоростей реакций сведен к оценке концентрации АК. В условиях быстрого протекания реакции соседние частицы адсорбата не успевают изменить свое состояние, при медлен-

ной реализации процесса они подстраиваются под изменение реагентов в ходе образования АК. Полученные в квазихимическом приближении кинетические уравнения отличаются от приводимых в [23, 24] учетом следующих факторов [25]:

- наличия медленной подсистемы растворителя, что позволяет оценить миграционные и ориентационные подвижности компонентов в следующих пределах: от равновесия до полного отсутствия достройки соседних молекул в ходе образования АК;

- коротко- и дальнедействующих выходов межмолекулярных взаимодействий;
- влияния концентрации реагентов во всем диапазоне их значений.

При малой их концентрации зависимости переходят в уравнения Дебая–Хюккеля. В [26] рассмотрен кластерный подход для анализа ориентационных состояний адсорбированных молекул, что приближает общие закономерности, полученные из определенных моделей, к процессам, связанным с нанохимией. Их особенность в том, что при достижении определенного наноразмера частиц реагентов, который не является фундаментальной константой [26] и, следовательно, зависит от природы реагентов, условий протекания процесса и его характера, кинетические параметры реакций (энергия активации, константа скорости) изменяются скачком. Возможно, видимо, даже обращение знака ΔG (изменение свободной энергии) процесса.

В этом нет ничего удивительного. Хорошо известно, что свойства отдельных молекул принципиально отличаются от физико-химических характеристик и реакционной способности конденсированного вещества на их основе [27]. Так из теоретических соображений без учета кооперативного взаимодействия температура кипения и плавления воды должна составлять примерно 193 и 173 К соответственно [27].

Наносостояние вещества

Попытаемся дать определение понятию «наносостояние» вещества. В первом приближении это некоторое промежуточное состояние между его существованием в виде отдельных атомов и молекул с очень малым кооперативным взаимодействием и в виде конденсированной фазы. Этот подход показан на рис. 1.

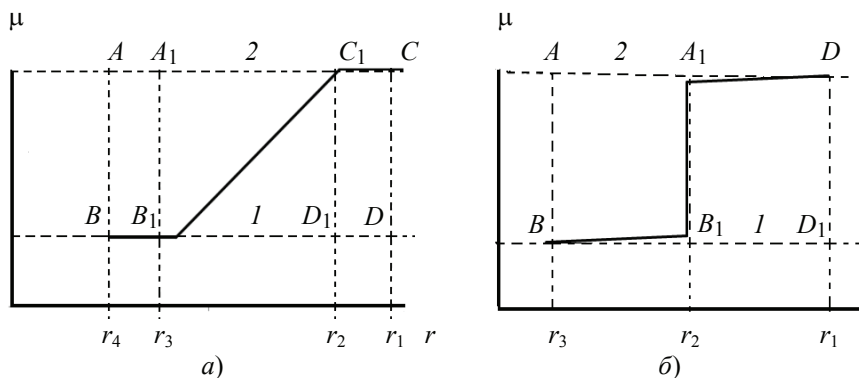


Рис. 1. Связь уровня свойства вещества μ с эффективным размером его частиц:
а: AA_1B_1B и C_1CDD_1 – области наносостояния со слабо выраженным изменением свойства,
 $A_1C_1D_1B_1$ – область наносостояния с протяженным изменением наноразмерного эффекта;
б: AA_1B_1B и $A_1DD_1B_1$ – области со слабо выраженным изменением свойства,
 A_1B_1 – узкая область (в пределе $\Delta r \rightarrow 0$) со скачкообразным изменением наноразмерного эффекта

На рис. 1, *a* область $r < r_4$ представляет собой состояние вещества на уровне отдельных атомов или молекул (газы, адсорбат с $\theta < 1$), где r – эффективный размер частиц. Области с эффективным размером частиц в интервалах $r_4 - r_3$ и $r_2 - r_1$ характеризуют нанодисперсный материал с очень слабо выраженным наноразмерным эффектом в пределе $\Delta_{н.р.э} \rightarrow 0$ ($\Delta_{н.р.э}$ – величина наноразмерного эффекта).

В области малых r свойство стремится к значениям, характерным для вещества в отсутствии наноразмерного эффекта. При $r_3 \leq r \leq r_2$ наблюдается область наносостояния вещества с выраженным протяженным наноразмерным эффектом (НРЭ), который по абсолютной величине может быть как положительным, так и отрицательным. (На оси ординат (см. рис. 1) приведена величина свойства без учета знака). На рис. 1, *б* при $r < r_3$ – область отсутствия кооперативного взаимодействия. В интервалах $r_3 - r_2$ и $r_2 - r_1$ $\Delta_{н.р.э} \rightarrow 0$. При r_2 – скачкообразный наноразмерный эффект: r_4 (см. рис. 1, *a*) и r_3 (см. рис. 1, *б*) – порядка 0,5...1,0 нм, r_1 – порядка 100 нм.

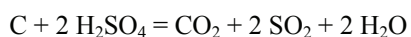
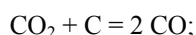
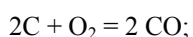
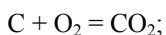
Следует полагать, что в наносостоянии вещество очень неустойчиво в силу высокой реакционной способности. В связи с этим для стабильных молекул газа A_n с $n > 1$, где n – число атомов в образовании, за наносостояние следует принимать их возбужденную форму A_n^* или отдельные атомы (радикалы), на которые в силу определенных воздействий диссоциирует молекула A_n (A_{n-1}, A).

В случае твердой фазы за наносостояние вещества следует принимать его реакционноспособные кластеры [4].

Рассмотрим вопрос наносостояния вещества более подробно.

Синтез твердофазных наноматериалов, как правило, приводит к образованию устойчивых, термодинамически стабильных форм. В такой ситуации их реакционная способность применительно к химическим реакциям определяется следующими факторами.

Первый фактор. Природой вещества, образующего наноструктурные частицы. Если, например, наноразмерные образования имеют углеродную природу, то это, среди прочих, обусловит протекание следующих химических процессов:



и других.

Конечно, в этом случае речь не идет о каких-то наноразмерных эффектах. Хотя, в принципе, они могут проявиться в величинах констант скоростей соответствующих реакций или повышении адсорбционных многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) по отношению к различным формам технического углерода.

Однако прежде чем далее рассматривать развиваемые представления, необходимо определить само понятие «наноразмерный эффект». Дело в том, что различными авторами в него вкладывается далеко не одинаковый смысл. Так, согласно [28], под подобным эффектом понимается влияние размеров зерен, частиц, фазовых составляющих на свойства материалов и веществ. Именно в этом понимании проблема размерных эффектов представляется в [28–33], как одна из основных в современном наноструктурном материаловедении, охватывающем широкий спектр материалов. В [34] проблема понятия «размерный» или, применительно к наноматериалам, «наноразмерный эффект», формулируется хотя и дос-

точно осторожно, но существенно иначе. Отмечается, что ключевым вопросом наноматериаловедения является возникновение химических, физических или других особенностей при переходе вещества в наносостояние. Иначе говоря, как бы опосредованно поднимается вопрос не о наноразмерах или каких-либо других размерах как таковых, а об особом наносостоянии вещества, хотя авторы [34] так это состояние и не определяют. Согласно развиваемых ими представлений, изменение химических свойств обуславливается наличием достаточно большой доли «поверхностных» атомов и, соответственно, значительным вкладом энергии границы раздела в термодинамические характеристики системы, в целом. По [34] наноуровень структуры существует в любом материале, но далеко не всегда он функционально играет определяющую или существенную роль. Иначе говоря, наноразмерные параметры частиц отнюдь не гарантируют наличие наносостояния или переход к нему при диспергировании вещества.

В данной работе применительно исключительно к химическим процессам под наличием наноразмерных эффектов, то есть именно под наносостоянием нанообъектов, понимается резкое изменение термодинамических или кинетических характеристик процессов с участием частиц наноразмеров (0,5...100 нм) [1, 35]. Наносостояние (НС) может проявиться в принципиальном изменении величин констант скоростей соответствующих реакций, громадном изменении адсорбционной способности, в частности многослойных углеродных нанотрубок, по сравнению, например, с активированным углем, или в обращении направления хода процессов с участием вещества, находящегося в НС. В любом случае это связано с существенным изменением энергии поверхности вещества, участвующего в гетерогенном процессе, или энергетике его поверхностных АЦ. Существенную роль в решении этих вопросов играет оценка изменения величины поверхностной энергии с размерами частиц, целенаправленное изучение природы этих явлений и определение факторов, позволяющих управлять указанными эффектами. Вместе с тем, в оценке характера связи величины поверхностной энергии с дисперсностью вещества существуют значительные разночтения во взглядах исследователей.

Согласно уравнению Русанова, поверхностная энергия σ следующим образом связана с радиусом кривизны частиц [28]:

$$\sigma(r) = -\pi\rho\omega/24\left[1 - \ln(2r)/r^2 - 1/16r^4\right]$$

и, следовательно, монотонно возрастает с увеличением их размера (ρ – плотность; ω – постоянная Лондона; r – радиус кривизны). В соответствии с уравнением Самсонова [28], имеет место выражение

$$\sigma(r) = kr,$$

если $r < r_0$ (r_0 – критический радиус), и

$$\sigma(r) = \sigma_0$$

при $r > r_0$ (σ_0 – поверхностное натяжение в случае массивного образования). Отметим, что $r_0 = 2...10$ нм, k – коэффициент пропорциональности. В ряде случаев, уменьшение радиуса наночастиц вызывает не снижение, а рост поверхностной энергии, что интерпретировано как результат, обусловленный систематической погрешностью [34]. Отметим, что в рассмотренных случаях речь, видимо, касается изолированных бездефектных (идеальная структура) наночастиц. По крайней мере, о наличии возможных дефектов ничего не говорится. Расчеты межфазных поверхностной энергии пленок (система Ag – Ni) нанометровой толщины L показали, что уменьшение L , в целом, сопровождается снижением суммарной меж-

фазной поверхностной энергии. Указывается на существенное понижение температуры плавления наночастиц и тонких пленок [28] в соответствии с выражением:

$$T_m(r)/T_m \approx 1 - B/r,$$

где T_m – температура плавления массивного образца; $T_m(r)$ – тоже для частицы радиуса r ; B – константа, зависящая от плотности вещества, поверхностной энергии и энтальпии плавления. Согласно [36], связь $T_m(r)$ с r для ряда металлов передается зависимостью

$$T_m(r)/T_m = \exp[-(\alpha - 1)(r/3h - 1)^{-1}],$$

где h – высота слоя атомов в кристаллической структуре; α – константа, меньшая 1, что реализуется, когда амплитуда колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме. Это характерно для сильного взаимодействия атомов поверхности с материалом основной матрицы. Например, для индия в матрице алюминия величина $\alpha = 0,57$. Как правило, согласно [37], температура плавления свободных наночастиц всегда ниже, чем массивных образцов. Для композитов, состоящих из металлических матриц с включениями наночастиц другого металла, возможно как понижение, так и повышение $T_m(r)$ по отношению к T_m (массивного образца).

Вместе с тем, в первом приближении, энергия связи в кристаллической решетке принимается, примерно, равной теплоте сублимации. Тогда снижение $T_m(r)$ с r может быть обусловлено уменьшением энергии связи атомов в малоатомном кластере [4]. Следовательно, это ведет к росту подвижности и химической активности атомов с уменьшением их числа, по крайней мере, в кластере металла. Однако все приведенные данные характеризуют, как указано выше, бездефектные образования, точнее структуры, не содержащие сверхравновесных вакансий по отношению к термодинамически стабильным образованиям (ТСО), то есть к самим ТСО. Наличие таких сверхравновесных вакансий ведет к увеличению вклада поверхностной энергии в энергосодержание дисперсных частиц [38]. Связь концентрации сверхравновесных вакансий с размером r частиц передается выражением [4, 38]

$$C_r = C_\infty \exp([2\sigma/(r\Delta V)]/(k_B T)),$$

где C_∞ – концентрация вакансий в массивном образце; ΔV – изменение объема при замене атома в узле кристаллической решетки вакансией; k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура; σ – поверхностная энергия. Это обстоятельство, в частности, обуславливает смещение химического равновесия к исходным продуктам и возможное обращение знака ΔG с положительного на отрицательный за счет вклада

$$\Delta G_i = \frac{A}{\rho_i N_A} \frac{2\sigma}{r_i} - k_B T (C_r - C_\infty),$$

где ρ_i – плотность; N_A – число Авогадро; A – атомная масса.

Вторым фактором, на котором, на наш взгляд, следует остановиться подробнее, является появление сверхравновесных вакансий, обусловленных, как отмечено выше, снижением размеров частиц [38], что, по существу, связано с определенными процессами самоорганизации.

Согласно [1, 4, 35], подобные явления могут вести (что желательно) к заметному повышению поверхностной энергии и изменению величины, а в ряде случаев и знака ΔG (изобарно-изотермического потенциала) или ΔF (изохорно-изотермического потенциала). Они позволяют преодолеть термодинамические или вторичные кинетические затруднения в протекании химических процессов

(в частности, затраты энергии на зародышеобразование) или обусловить образование новых процессов, недоступных на микро- и макроуровнях.

И, наконец, рассмотрим *третий фактор*, на котором следует остановиться.

Можно полагать, что для подавляющего большинства стабильных нанодисперстных систем наличие наноразмерных эффектов, или точнее наносостояния вещества, не характерно. Его появление, видимо, связано с воздействием внешнего возмущения и ответом на него системы. Таким ответом может быть образование поверхностных кластеров, вначале нереакционноспособных, а затем по мере развития внешнего возмущения и реакционноспособных. Исключения составляют стерические наноразмерные эффекты, обусловленные физическими размерами частиц. Но они не имеют ничего общего с наносостоянием вещества, рассматриваемого с позиций энергетических изменений. Таким образом, для возникновения наноразмерных эффектов, обусловленных переходом в наносостояние вещества, необходимо выполнение следующих условий:

- а) наличие нанодисперсных образований;
- б) факторов, препятствующих их агрегации (в частности, когда нанодисперсные частицы находятся в растворе, например как лионанодисперсии);
- в) внешнего или внутреннего источника возмущения, способного вызвать появление вначале нереакционноспособных, а затем и реакционноспособных кластеров. Последние сами или их фрагменты могут участвовать в конкретных химических реакциях. Необходимо отметить, что наноразмерные эффекты и наносостояние вещества – совершенно различные понятия. С энергетической точки зрения первое является возможным следствием второго. Более того, в наносостоянии, видимо, могут находиться и микрообъекты.

В результате перехода вещества в наносостояние (или появления наноразмерного эффекта, что в нашей интерпретации взаимосвязано) возможен целый ряд нестерических (то есть не связанных с физическими размерами частиц) эффектов, частично указанных выше. Акцентируем на одних из них внимание еще раз.

1. Обращение знаков ΔG (изобарно-изотермического потенциала) или ΔF (изохорно-изотермического потенциала) химического процесса с участием рассматриваемого нанодисперсного вещества, что невозможно на уровне микро- и макросостояний.

2. Повышение ΔS^* (энтропия активации) и понижение ΔH (энтальпия активации), вызывающих многократное изменение констант скоростей соответствующих химических реакций. Причем важным может оказаться как их повышение, так и понижение. Рост k_c ведет к повышению эффективности процесса при наработке целевого продукта; снижение k_c целесообразно при подавлении побочного процесса, в том числе и ведущего к образованию токсичных загрязняющих веществ.

Процессами, обусловленными изменением знака ΔG при участии реакционноспособных кластеров, могут быть, например, фазовые перегруппировки [4]. Участие в процессах превращения вещества различных образований на уровне компонентов кластеров (атомов и более сложных фрагментов) может быть связано с различными маршрутами:

- 1) посадка частиц адсорбата на активный центр и вызванные в связи с этим изменения;
- 2) участие кластера или его фрагментов в качестве реагента химических реакций.

Вместе с тем, трудно представить наличие наноразмерного эффекта и переход в наносостояние в отсутствие внешнего или внутреннего возмущения (воздействия), так как в таком случае реакционноспособный кластер или его активный центр (атом, фрагмент) прореагируют с компонентами окружающей среды, и

его активность будет заблокирована. Таким внутренним возмущением может служить химическое взаимодействие, ведущее к удалению ряда составляющих поверхностного кластера и его существенному возбуждению. Под возбуждением кластера можно понимать снижение энергии связи между атомами или удаление их части в результате окисления и ухода из кристаллической решетки. В ряде случаев адсорбция молекул адсорбата или ее фрагментов может вызвать существенные поверхностные изменения. Так, в результате термодесорбции CO с подложки в системе «иридий – платина» наблюдается реконструкция самой металлической поверхности [39]. Происходит ее перестройка с образованием структур, содержащих несколько атомов металла:



Согласно [39], возможно образование нескольких видов многоцентровых форм адсорбции. Следует полагать, что наносостояние нанодисперсных образований (НДО) необходимо создавать за счет внешних возмущений, так как в процессе реализации технологий их получения существование НС слишком кратковременно и недостаточно для использования при переносе НДО в другую систему. Ситуация здесь та же, что и в случае высоко реакционноспособных свободных радикалов типа $\bullet N$ или $\bullet CH_3$. Иначе говоря, возникнув в процессе формирования НДО, их наносостояние в большинстве случаев не может существовать сколь-нибудь длительное время, достаточное для его использования при последующих химических взаимодействиях в иных системах (конечно, если речь не идет о фемтовременах). НДО в нестабильном состоянии еще до переноса в иную систему неизбежно примет участие в каком-либо химическом процессе, ведущем к переходу вещества в термодинамически стабильное состояние. В частности, образующиеся в первые моменты формирования нанодисперсных систем поверхностные реакционноспособные кластеры перестраиваются в неактивные, по отношению к тем или иным процессам ($\Delta G > 0$), либо происходят их иные превращения, приводящие к тем же результатам.

Участие реакционноспособных кластеров в химическом превращении может происходить за счет входящих в их состав высокоподвижных, а, следовательно, слабосвязанных с матрицей отдельных атомов, либо за счет существования на таких кластерных образованиях энергетически активных, или, напротив, слабоактивных адсорбционных центров. Но, в процессе стабилизации поверхностных кластеров происходит перераспределение энергии по связям между атомами и их относительное усреднение. Весьма активные адсорбционные центры могут насыщаться микропримесями или макросоставляющими частицами окружающей среды. Естественно, при этом их активность существенно падает. Тем более, что доля высокоактивных адсорбционных центров, как правило, очень мала и, следовательно, они легко насыщаются [40].

Таким образом, для практической реализации, создания, поддержания во времени и практического технического использования наносостояние вещества должно быть вызвано и поддержано в течение всего периода протекания процесса каким-либо внешним возмущением. Таким возмущающим фактором может служить, например, термодинамически разрешенная предшествующая реакция. В частности, в случае фазовой перегруппировки бинарного твердого раствора предшествующей реакцией может служить предварительное окисление одного из его компонентов с образованием кристаллической решетки с большим количеством сверхравновесных вакансий. Иначе говоря, переходу вещества в наносостояние должна предшествовать химическая реакция, либо физическое воздействие.

Другой случай. Созданию наносостояния с большим снижением перенапряжения водорода на катоде, очевидно, должна предшествовать химическая или электрохимическая реакция, вызывающая перестройку поверхности и существенное изменение энергии адсорбционных центров. При этом возможны несколько вариантов:

- предшествующая реакция должна постоянно протекать в процессе прохождения основного процесса;
- основной процесс сам автономно в состоянии поддерживать наносостояние поверхности катода;
- очевидно, возможны и другие варианты.

В заключении, отметим, что до тех пор, пока не удастся сформулировать общую теорию создания наносостояния вещества и обобщить ведущие к этому факторы и теоретические закономерности, переход к нему возможен только методом перебора вариантов. А это, во-первых, крайне неэффективный путь, особенно, когда возможных вариантов достаточно много и не ясно, где их искать, и, во-вторых, наблюдаемые реально эффекты будут очень малы [41], далеко не оправдывая надежды, возлагаемые на нанодисперсные системы. Иначе говоря, будут иметь место только нереализованные гиперболизированные ожидания и последующие разочарования. Это блестяще отразил в виде графической зависимости в своем докладе в РОСНАНО академик Ю.Д. Третьяков, с приводимыми нами с несколькими измененными пояснениями (рис. 2) [42].

Заканчивая публикацию, позволим себе высказать еще одну, на наш взгляд, весьма важную мысль. Всякое исследование предполагаемых наноразмерных эффектов нанодисперсных материалов (и, тем более, его интерпретация) должно обязательно параллельно проводиться на микрообъектах той же химической природы.

Список литературы

1. Вигдорович, В.И. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него / В.И. Вигдорович, Л.И. Цыганкова // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, № 3. – С. 23–26.
2. Вигдорович, В.И. Пути прогнозирования наличия наноразмерных эффектов наноматериалов / В.И. Вигдорович, С.В. Мищенко, Н.В. Шель // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 3. – С. 561–571.
3. Актуальные вопросы наноматериаловедения / В.И. Вигдорович [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 4. – С. 897–915.
4. Роль кластерообразования в кинетике и механизме растворения интерметаллических соединений / В.И. Вигдорович [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15, № 4. – С. 814–825.
5. Товбин, Ю.К. Теория абсолютных скоростей реакций на границе газ / твердое тело / Ю.К. Товбин // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 9. – С. 1030–1054.
6. Глессон, С. Теория абсолютных скоростей реакций : пер. с англ. / С. Глессон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 584 с.
7. Темкин, М.И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами / М.И. Темкин // Журн. физ. химии. – 1941. – Т. 15, № 3. – С. 296–307.

Шум вокруг нанотехнологий

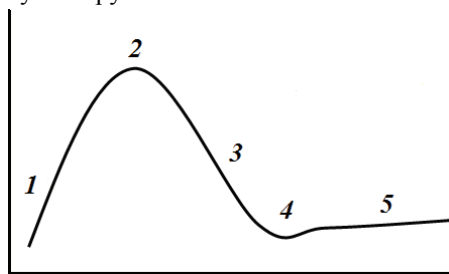


Рис. 2. Этапы развития нанотехнологий [42]:

- 1 – период гиперболизированных ожиданий;
- 2 – пик разочарования;
- 3 – период разочарования;
- 4 – потенциальная яма разочарований;
- 5 – период разработки научных представлений о наносостоянии и создания эффективных нанотехнологий

8. Романушкина, А.Е. Равновесие реакции водорода с азотом, адсорбированным на железе / А.Е. Романушкина, С.Л. Киперман, М.И. Темкин // Журн. физ. химии. – 1953. – Т. 28, № 8. – С. 1181–1184.
9. Рогинский, С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях / С.З. Рогинский. – М. : Изд-во АН СССР, 1948. – 643 с.
10. Киперман, С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М. : Наука, 1964. – 637 с.
11. Делахей, П. Двойной слой и кинетика электродных процессов / П. Делахей. – М. : Мир, 1969. – 452 с.
12. Томас, Дж. Гетерогенный катализ / Дж. Томас, У. Томас. – М. : Мир, 1969. – 452 с.
13. Гилеади, Е. Поведение промежуточных частиц в электрохимическом катализе / Е. Гилеади, Б.Е. Конуэй // Современ. аспекты электрохимии. – М. : Мир, 1967. – С. 392–495.
14. Данкен, Х.Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел // Х.Х. Данкен, В.И. Лыгин. – М. : Мир, 1980. – 288 с.
15. Товбин, Ю.К. Описание механизмов реакций типа Лэнгмюра–Хиншеловуда на неоднородной поверхности // Ю.К. Товбин // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 8. – С. 1453–1462.
16. Товбин, Ю.К. Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул // Ю.К. Товбин, В.К. Федянин // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 4. – С. 989–1003.
17. Товбин, Ю.К. Теория абсолютных скоростей реакций в конденсированных средах / Ю.К. Товбин // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 2. – С. 284–304.
18. Товбин, Ю.К. Хемосорбция в системах барий и калий на вольфраме при взаимодействии между атомами // Ю.К. Товбин, В.К. Федянин // Физика твердого тела. – 1975. – Т. 17, № 6. – С. 1511–1513.
19. Товбин, Ю.К. Кинетика адсорбции взаимодействующих молекул без поверхностной подвижности / Ю.К. Товбин, А.Н. Муромцев // Журн. физ. химии. – 1984. – Т. 58, № 9. – С. 2286–2290.
20. Товбин, Ю.К. Молекулярно-кинетические модели переноса веществ в неорганических мембранах / Ю.К. Товбин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 6. – С. 929–943.
21. Товбин, Ю.К. Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул / Ю.К. Товбин, В.К. Федянин // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19, № 5. – С. 1200–1207.
22. Товбин, Ю.К. Координационные функции решеточной модели многокомпонентной конденсированной среды / Ю.К. Товбин // Журн. физ. химии. – 1981. – Т. 55, № 2. – С. 273–283.
23. Мелвин-Хьюз, Э.А. Физическая химия : пер с англ. В 2 кн. Кн. 2. / Э.А. Мелвин-Хьюз. – М. : Мир, 1962. – 1148 с.
24. Энтелис, С.Г. Кинетика реакций в жидкой фазе : пер. с / С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. – М. : Химия, 1973. – 416 с.
25. Товбин, Ю.К. Учет кулоновских вкладов в теории скоростей жидкофазных реакций в модели решеточного газа / Ю.К. Товбин // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70, № 10. – С. 1783–1788.
26. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474–500.
27. Карапетьянц, М.Х. Строение вещества / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М. : Высшая школа, 1970. – 312 с.
28. Андриевский, Р.А. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов / Р.А. Андриевский, А. В. Хачоян // Рос. хим. журн. – 2009. – Т. 53, № 2. – С. 4–14.

29. Сумм, Б.Д. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 300–305.
30. Петрий, О.А. Размерные эффекты в электрохимии / О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 330–344.
31. Булер, П. Нанотермодинамика / П. Булер. – СПб. : Янус, 2004. – 131 с.
32. Гусев, А.Н. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.Н. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 410 с.
33. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с.
34. 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. 867–887.
35. Вигдорович, В.И. Природа и роль наноразмерных эффектов как термодинамических и кинетических факторов протекания химических процессов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, № 4. – С. 223–227.
36. Shi, F. Size Dependent Thermal Vibrations and Melting in Nanocrystals / F. Shi // Y. Mater. Res. – 1994. – Vol. 9, No. 10. – P. 1307–1313.
37. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М. : Книжный дом, 2006. – 233 с.
38. О роли размерных факторов в сдвигах химического равновесия / Н.С. Лидоренко [и др.] // Докл. АН СССР. – 1981. – Т. 25, № 5. – С. 1414–1416.
39. Соколова, Н.П. К вопросу о взаимном влиянии поверхности нанометаллических систем и реагентов в хемосорбционных слоях / Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 401–405.
40. Вигдорович, В.И. Электрохимическое и коррозионное поведение металлов в кислых спиртовых и водно-спиртовых средах / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. – М : Радиотехника, 2009. – 328 с.
41. Влияние добавок нанодисперсного Li_3N на электрохимические свойства полимерного электролита / П.А. Голубев [и др.] // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2008. – Т. 49, № 6. – С. 392–394.
42. Еремин, В.В. Нанотехнологическое образование: проблемы и перспективы / В.В. Еремин, А.Д. Плутенко // Современные тенденции развития химического образования: фундаментальность и качество / под ред. акад. РАН В.В. Лунина. – М., 2009. – С. 141–153.

Kinetics of Real Heterogeneous Processes and Nano Condition of Substance

V.I. Vigdorovich, E.V. Aleksashina

Department «Chemistry», TSTU;
vits21@mail.ru

Key words and phrases: lateral interaction of reagents; nano condition activation; nano condition of the substance; surface heterogeneity; reaction velocity.

Abstract: The paper generalizes historical data on kinetics of heterogeneous chemical processes from the point of the theory of absolute reaction rate theory. The energetic heterogeneity of the surface, lateral interaction of absorber particles for gas reactions and processes in the liquid phase are taken into account. The ways to achieve the nano condition of the substance and its maintenance in the processes of chemical interactions are considered. The link between the nano condition of the substance and their nano size effects is postulated.

Kinetik der realen heterogenen Prozesse und Nanozustand des Stoffes

Zusammenfassung: Es sind literarisch Angaben nach der Kinetik der heterogenen chemischen Prozesse zusammengefasst. Sie wurden mit Hilfe der Theorie der absoluten Geschwindigkeiten der Reaktion betrachtet. Es sind die energetische Ungleichartigkeit der Oberfläche und das laterale Zusammenwirken der Adsorbateilchen für die Gasenreaktionen und Prozessen berücksichtigt. Es sind die Wege der Erreichung des Nanozustandes der Stoffe und seine Erhaltung in den Prozessen der chemischen Zusammenwirkungen betrachtet. Es ist die Verbindung des Nanozustandes der Stoffe mit dem Vorhandensein bei ihnen der nanodimensionalen Effekte postuliert.

Cinétique des processus réels hétérogènes et nanoétat de la substance

Résumé: Sont généralisées les données littéraires sur la cinétique des processus chimiques hétérogènes examinés par la théorie des vitesses absolues de réaction. Est mis en compte l'hétérogénéité énergétique de la surface, l'interrelation latérale des particules de l'absorbat pour les réactions gazeuses et les processus écoulant dans une phase liquide. Sont examinées les voies de l'obtention des nanoétats de la substance et leur maintien dans les processus des interrelations chimiques. Est postulé le lien des nanoétats des matériaux avec la présence dans ces matériaux des effets nanodifférentiels.

Авторы: *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия»; *Алексашина Елена Васильевна* – аспирант кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Цыганкова Людмила Евгеньевна* – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии, ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина».
