

УДК 544.461 + 544.427

## Термическое разложение твердых веществ – метод получения нанокристаллических структурно упорядоченных сред

А. А. СИДЕЛЬНИКОВ<sup>1</sup>, С. А. ЧИЖИК<sup>1,2</sup>, А. А. МАТВИЕНКО<sup>1,2</sup>, М. Р. ШАРАФУТДИНОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: sidelnikov@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Для одного класса реакций термического разложения типа дегидратации кристаллогидратов, разложения карбонатов, гидроксидов и других соединений нам удалось пройти весь путь – от исходного реагента до конечной морфологии твердого продукта. Рассмотрены возможные механизмы фазообразования для этого типа процессов. Предложен общий алгоритм, позволяющий теоретически предсказать размер и форму частиц конечного продукта. Продукт термического разложения представляет собой пористое компактное образование, сохраняющее геометрические размеры и форму исходной частицы предшественника (псевдоморфозы). Внутри псевдоморфозы имеется доля пустоты, равная разности молярных объемов исходного реагента и продукта. Псевдоморфоза состоит из связанных между собой, ориентированных нанокристаллов продукта одинакового размера и формы, т. е. представляет собой структурированную систему.

Экспериментально показано, что псевдоморфоза, полученная дегидратацией монокристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в поляризованном свете, ведет себя аналогично жидким кристаллам, как оптически анизотропная среда, т. е. обладает двулучепреломлением. Это говорит об упорядоченном расположении составляющих ее частиц. Установлено, что пространственное распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от псевдоморфозы, полученной дегидратацией монокристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (выполнено на источнике синхротронного излучения ИЯФ СО РАН с применением двухкоординатного детектора), обладает угловой анизотропией. На основании полученных данных оценены размеры частиц стержнеобразной формы: толщина (~8 нм), длина (~100 нм) и их расположение в псевдоморфозе.

**Ключевые слова:** термическое разложение, псевдоморфоза, нанокристаллические структурно упорядоченные среды, суперкристалл, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря уникальным физическим свойствам, отличным от свойств как объемных материалов, так и отдельных наночастиц, формирующих композит, нанокompозитные среды вызывают особый интерес у исследователей. Свойства (структурные, электрические, оптические, магнитные) новых материалов на основе нанокompозитных сред определяются размером, формой, взаимным расположением (упорядоченностью) составляющих его наночастиц и фактором заполнения наночасти-

цами. Наиболее интересны, с точки зрения практических приложений, упорядоченные пористые нанокompозитные среды, так называемые метаматериалы, необычные свойства которых обусловлены не столько индивидуальными физическими характеристиками их компонентов, сколько именно их структурным упорядочением. Метаматериалы могут обладать отрицательным показателем преломления света, аномальной магнитной и диэлектрической проницаемостью и другими уникальными физическими свойствами.

Известные методики синтеза нанокompозитных пористых сред позволяют готовить ограниченное количество систем: пористый кремний, окисленный пористый кремний, пористый фосфид галлия, пористый оксид алюминия, а также мезопористые фотонно-кристаллические структуры на основе упорядоченных полимерных сфер (в виде прямых либо обратных кристаллов), сфер из диоксида кремния [1] или диоксида циркония [2]. В то же время очевидно, что успешное развитие нанотехнологий невозможно без развития и совершенствования методов химического синтеза нанопродуктов [3].

Установив механизм термического разложения твердых веществ, мы предложили новый способ целенаправленного синтеза пористых нанокompозитных сред с контролируемыми размерами и формой наночастиц. Этот подход к твердофазным реакциям термического разложения, основанный на концепции обратной связи между химической реакцией и разрушением, позволяет количественно предсказывать размер и форму частиц твердого продукта [4]. Продукт термического разложения представляет собой пористое компактное образование, сохраняющее геометрические размеры и форму исходной частицы предшественника (псевдоморфозы). Внутри псевдоморфозы имеется доля пустоты, размер которой равен разности молярных объемов исходного реагента и продукта. При этом псевдоморфоза состоит из связанных между собой, ориентированных нанокристаллов продукта одинакового размера и формы, т. е. представляет собой структурированную систему из моноразмерных частиц. Можно сказать, что псевдоморфоза есть суперкристалл на основе высокоупорядоченных элементов.

Цель настоящей работы – разработка и экспериментальное обоснование нового способа получения нанокристаллических структурно упорядоченных сред – методом термического разложения.

#### **РЕЛАКСАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ РАЗРУШЕНИЕМ – ФАКТОР, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ РАЗМЕР ЧАСТИЦ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ**

Термическое разложение твердых веществ – один из традиционных методов препаратив-

ной химии твердого тела для получения мелких частиц [5]. Однако для возможности эффективно и целенаправленно управлять свойствами образующегося продукта, такими как, например, дисперсность, дефектность и др., необходимо понимать механизм разложения, а именно процессы, протекающие в реакционной зоне и определяющие ее строение. Термическое разложение, как правило, происходит через образование и рост зародышей, которые, перекрываясь, дают реакционный фронт. Химическая реакция локализуется на фронте, движущемся с постоянной скоростью. Эти представления являются постулатами топочимии [6]. Как упоминалось выше, реакции типа дегидратации кристаллогидратов, разложения карбонатов, гидроксидов и других соединений приводят к образованию сильно раздробленного продукта, сформированного в виде так называемой псевдоморфозы.

Механизм формирования псевдоморфозы обусловлен релаксацией механических напряжений, возникающих на межфазной границе из-за разности молярных объемов исходного реагента и твердого продукта [7]. Образующиеся в реакционной зоне трещины, будучи эффективными стоками газообразного продукта, ускоряют разложение. Это одно из конкретных проявлений положительной обратной связи при твердофазных реакциях. Величина механических напряжений и, соответственно, эффективность разрушения, т. е. размер частиц образующегося продукта, в первую очередь определяется величиной усадки при реакции.

Задача о количественной зависимости размера полученных в ходе этих реакций блоков дробления от величины усадки решена нами для некоторых случаев геометрии разрушения в реакционной зоне и проверена экспериментально для ряда модельных реакций [7–13].

Важнейшим параметром нашей теории является характерный масштаб минимально возможного разрушения:  $h_0 \approx \gamma/E\beta^2$ , где  $\gamma$  – удельная работа разрушения;  $E$  – усредненный модуль упругости;  $\beta$  – характерная линейная усадка. Минимальный блок дробления  $h_0$  есть следствие закона сохранения энергии: работа, затраченная на образование новой поверхности, должна быть равна энергии поля механических напряжений, которая высвобождается в результате образования трещи-

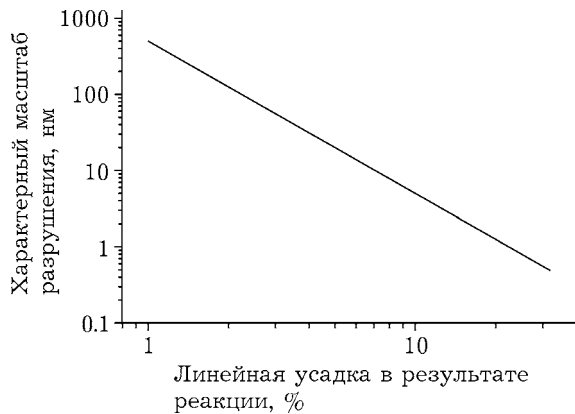


Рис. 1. Зависимость характерного масштаба разрушения от величины линейной усадки для реакций термического разложения типа дегидратации.

ны. Хорошо известно, что при хрупком разрушении отношение  $\gamma/E$ , как правило, равно межплоскостному расстоянию, перпендикулярному направлению распространения трещины.

Не вдаваясь в детали теории и сложность точных расчетов, в которых необходимо учитывать анизотропию механических свойств реагента и продукта, а также зависимость усадки от ориентационных соответствий между ними, можно сделать нижнюю оценку блока дробления для произвольного твердофазного химического процесса в зависимости от величины линейной усадки (рис. 1).

Интересные нам реакции термического разложения типа дегидратации, разложения карбонатов, гидроксидов и других обычно имеют объемную усадку  $\Delta V/V \sim 30-60\%$ , соответственно, средняя линейная усадка составляет треть от этой величины. Видно, что размер блока дробления для этих химических процессов варьирует в пределах 1–10 нм.

Теория позволяет не только предсказывать размер блока дробления, но и указывает на существующие ограничения применительно к получению монодисперсного наноразмерного продукта. Очевидно, что в мелких кристаллах, где энергия механических напряжений не достигает порога разрушения, трещины образовываться не будут. Кроме того, размер исходных кристаллов должен быть достаточным для установления стационарного режима движения фронта реакции. По нашим оценкам, максимальное и однородное дробление реализуется в монокристаллах с размерами свыше  $\sim 10^3 h_0$ . На стационарно дви-

жущемся фронте постоянно воспроизводятся одинаковые условия разрушения, что обеспечивает минимально возможный размер, максимально узкое распределение образующихся частиц продукта по размерам и сохранение упорядоченного расположения частиц относительно друг друга.

#### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Очевидно, что реакции термического разложения  $A_{\text{ТВ}} \leftrightarrow B_{\text{ТВ}} + C_{\text{ГАЗ}}$  типа дегидратации кристаллогидратов, разложения карбонатов, гидроксидов и других начинаются на поверхности исходного реагента, с которой удаляются молекулы газообразного продукта и формируется слой, представляющий собой твердый раствор продукта в исходном реагенте. Этот слой когерентно связан с матрицей и механически напряжен, поскольку молярный объем твердого раствора меньше молярного объема матрицы. На этом этапе слой твердого раствора утолщается за счет диффузионного удаления газообразного продукта. Последующее развитие твердофазной химической реакции зависит от эволюции твердого раствора продукта в исходном реагенте.

Существуют следующие возможные пути эволюции твердого раствора:

1) твердый раствор может быть стабильным или метастабильным, но устойчивым в ходе протекания реакции во всем диапазоне концентраций (существует неограниченная взаимная растворимость твердого продукта в исходном реагенте);

2) при достижении критической концентрации происходит распад твердого раствора на индивидуальные фазы по механизму распада твердых растворов (ограниченная растворимость).

Почему мы ограничиваемся только этими двумя вариантами эволюции твердого раствора? После того как в локальной области реагирующего твердого тела прошла химическая стадия (например, удаление воды из поверхностного слоя), неизбежно происходит перестройка кристаллической структуры исходного реагента в структуру продукта. А это по сути есть фазовый переход, который по

общей классической классификации Эренфеста может быть фазовым переходом либо первого, либо второго рода. Наличие границы раздела между исходной фазой и фазой продукта – неотъемлемое свойство фазового перехода первого рода. При фазовом переходе второго рода накопление новой фазы в исходном реагенте происходит непрерывно по мере протекания химической реакции, без образования границ раздела.

Нами предложена теория формирования автоволновых фронтов для этих случаев [7, 9, 11–13], которая позволяет предсказать скорость твердофазной химической реакции. Однако в данном случае нас интересует только морфология образующегося продукта.

Очевидно, что для рассматриваемого круга твердофазных химических процессов, вне зависимости от типа фазового перехода, морфология твердого продукта однозначно определяется релаксацией механических напряжений разрушением. И это главный фактор. Но между случаем с локализованными выделениями и однородным протеканием химического процесса есть важное различие, заключающееся в принципиально ином распределении деформаций в реакционной зоне. Выделения твердого продукта, механически связанные с исходным реагентом, локализуют растягивающие напряжения, пропорциональные полной усадке, внутри себя. При однородном протекании процесса механические напряжения в среднем однородно распределены по реакционной зоне. Это вынуждает нас каждый случай рассматривать отдельно.

#### **МОРФОЛОГИЯ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА ДЛЯ СЛУЧАЯ ОДНОРОДНОГО ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

Рассмотрим вариант однородного протекания твердофазной химической реакции, а именно химическую реакцию в изотропной среде.

Удаление газообразного продукта приводит к формированию в поверхностном слое твердого раствора. Из-за разности молярных объемов исходного реагента и продукта этот слой испытывает механические напряжения. Напряженное состояние поверхности можно охарактеризовать как плосконапряженное,

т. е. вдоль поверхности напряжения пропорциональны соответствующим компонентам тензора усадки при реакции; направление, перпендикулярное поверхности, свободно, поэтому соответствующая компонента напряжений равна нулю. При достижении напряжениями критических условий на разрушение образуется трещина, распространяющаяся нормально поверхности. Вследствие нарушения симметрии силовых полей на нормально распространяющуюся трещину начинает действовать тангенциальная составляющая напряжений, стремясь повернуть носок трещины влево или вправо. Поворот трещины и движение вдоль поверхности с выкалыванием пластины наиболее эффективно разгружает напряженное состояние. Толщина пластины пропорциональна  $h_0 \approx \gamma/E\beta^2$ . В идеальном случае длина пластины должна быть соизмерима с размером образца, но множественное разрушение поверхности приводит к ограничению длины откалываемой пластины. Повторение актов: химическая реакция по берегам трещины, накопление механических напряжений, последующее разрушение с выкалыванием пластины конечного продукта, – приводит к возникновению стационарно движущегося совместного фронта химической реакции и разрушения (рис. 2). Именно такую картину неупорядоченного разрушения мы наблюдаем при экспериментальном изучении ионного обмена натрия на литий в щелочно-силикатном стекле в нитратных литийсодержащих расплавах [8–10] (рис. 3).

Стекло является изотропной средой, поэтому здесь наиболее ярко реализуется описанная выше картина. Ввиду неустойчивости

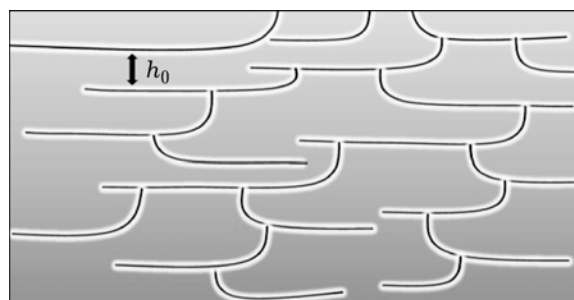


Рис. 2. Вид морфологии твердого продукта для случая однородного протекания твердофазной химической реакции.

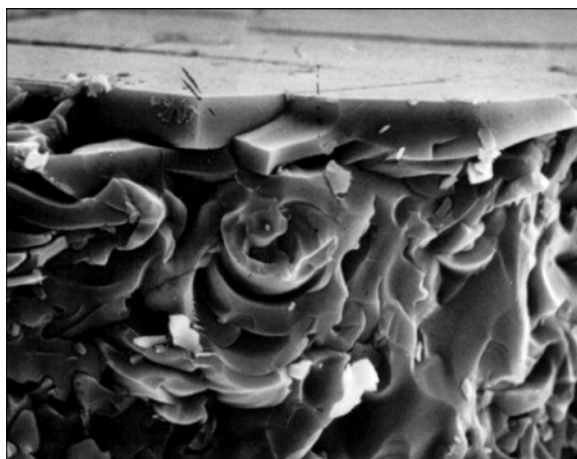


Рис. 3. Морфология твердого продукта ионного обмена натрия на литий в щелочно-силикатном стекле.

трещины к повороту образуется твердый продукт пластинчатой геометрии. Длина пластин ограничена и, скорее всего, определяется размером, в пределах которого полностью утрачивается взаимовлияние трещин: при толщине пластины 1.5–2 мкм средняя ее длина составляет почти 10 мкм, т. е. в 5–7 раз превышает толщину.

Пластины разделены трещинами и связаны общими перешейками, что придает продукту механические свойства. Характеризуя такой тип структурирования в плане происхождения, говорят о детерминированном хаосе. При разрушении может образоваться только пластина строго определенной толщины и размера, но место возникновения трещины определено не точно, как и направление поворота (влево или вправо), зависящее от локальных полей напряжений вблизи носка трещины, что и вносит хаотичность в расположение пластин. Суммарный объем трещин равен разности молярных объемов исходного реагента и продукта, а совокупность трещин образует топологически односвязную область.

Какие изменения в картину разрушения при однородном протекании твердофазной химической реакции будут вносить анизотропия исходного кристаллического реагента и анизотропное протекание реакции? К сожалению, пока мы не в состоянии в полной мере учесть действие этих факторов одновременно и ограничимся только рассмотрением случая анизотропной усадки в изотропном или слабоанизотропном реагенте, который харак-

теризуется одинаковой величиной  $\gamma/E$  для различных кристаллографических направлений. Наличие анизотропной усадки и, соответственно, тензора деформаций приведет к тому, что на каждой грани исходного монокристалла реагента будет свой индивидуальный вид плосконапряженного состояния. Его мы можем определить, найдя проекции соответствующих компонент тензора деформаций на соответствующие грани монокристалла. Вид плосконапряженного состояния грани совместно с плоскостями потенциального разрушения (плоскостями спайности монокристалла) однозначно задает последующую картину разрушения. Очевидно, что разрушение облегчено по плоскостям, имеющим наименьшее сцепление, а это, как правило, плоскости с большими межплоскостными расстояниями и, соответственно, с наименьшей ретикулярной плотностью структурных элементов. Также очевидно, что разрушение должно сопровождаться максимальной релаксацией напряжений, а это реализуется в том случае, если направление проекции нормали к плоскости разрушения будет близко к направлению максимального растяжения, т. е. максимальной усадке.

Допустим, что нам известен вид плосконапряженного состояния грани монокристалла, т. е. конкретный вид эллипса деформаций для данной грани. Для этого достаточно знать кристаллические структуры исходного реагента и продукта и ориентационные соотношения между ними. Главные оси эллипса деформаций будут соответствовать значениям характерного масштаба минимально возможного разрушения для разных направлений кристалла  $h_{0X}$  и  $h_{0Y}$ , причем для определенности примем, что  $h_{0X} < h_{0Y}$ .

В результате протекания твердофазной химической реакции на этой грани кристалла будут достигнуты критические условия на разрушение, и по плоскостям спайности, составляющим минимальный угол с направлением, перпендикулярным направлению максимальной усадки, возникнут трещины. Среднее расстояние между трещинами будет равным  $h_{0X}$ . Появление трещин в направлении X с большим числом концентраторов напряжений на их берегах способствует разрушению в направлении, близком к направлению

У, со средним блоком дробления  $h_{0Y}$ . Запасенной упругой энергии в прореагировавшем поверхностном слое для этого достаточно. Поверхность грани монокристалла, таким образом, покрывается сеткой трещин с характерным масштабом  $h_{0X} \times h_{0Y}$ . Из-за неустойчивости трещины к повороту на глубине  $h_{0X}$  трещина поворачивает на плоскость спайности, составляющую минимальный угол с поверхностью грани кристалла. Наиболее вероятно, что эта трещина будет двигаться вдоль поверхности грани в случае, если это естественная ростовая грань, представленная в огранке кристалла и имеющая минимальные индексы Миллера, т. е. плоскость спайности.

Конечный продукт будет представлять собой в общем случае параллелепипеда с характерным масштабом  $h_{0X} \times h_{0Y} \times h_{0X}$ , связанные между собой перешейками. Толщина выкалывающегося параллелепипеда равна наименьшему размеру поверхностного блока дробления для данной конкретной грани монокристалла. Отсюда следует, что для разных граней исходного кристалла при протекании химической реакции характерен свой,

индивидуальный блок дробления в соответствии с эллипсом деформаций для данной грани. На стационарном фронте твердофазной химической реакции воспроизводятся условия, способствующие повторению актов разрушения с одинаковым блоком дробления, характерным для данной грани монокристалла. Следовательно, изменяя габитус исходного кристалла, т. е. соотношение граней в огранке кристалла, либо заставляя вступать в реакцию только определенные грани, можно управлять размером и формой частиц образующегося твердого продукта. Конечно, это не единственная возможность управлять параметрами блока дробления в однородно протекающем химическом процессе, но, с нашей точки зрения, самая нетривиальная.

Можно рассмотреть множество вариантов протекания реакций с различными видами эллипса деформаций на конкретной грани кристалла, включая случаи, когда его отдельные компоненты равны или больше нуля. Однако в рамках данной работы это представляется нецелесообразным. Нами продемонстрирован алгоритм действий в самом общем

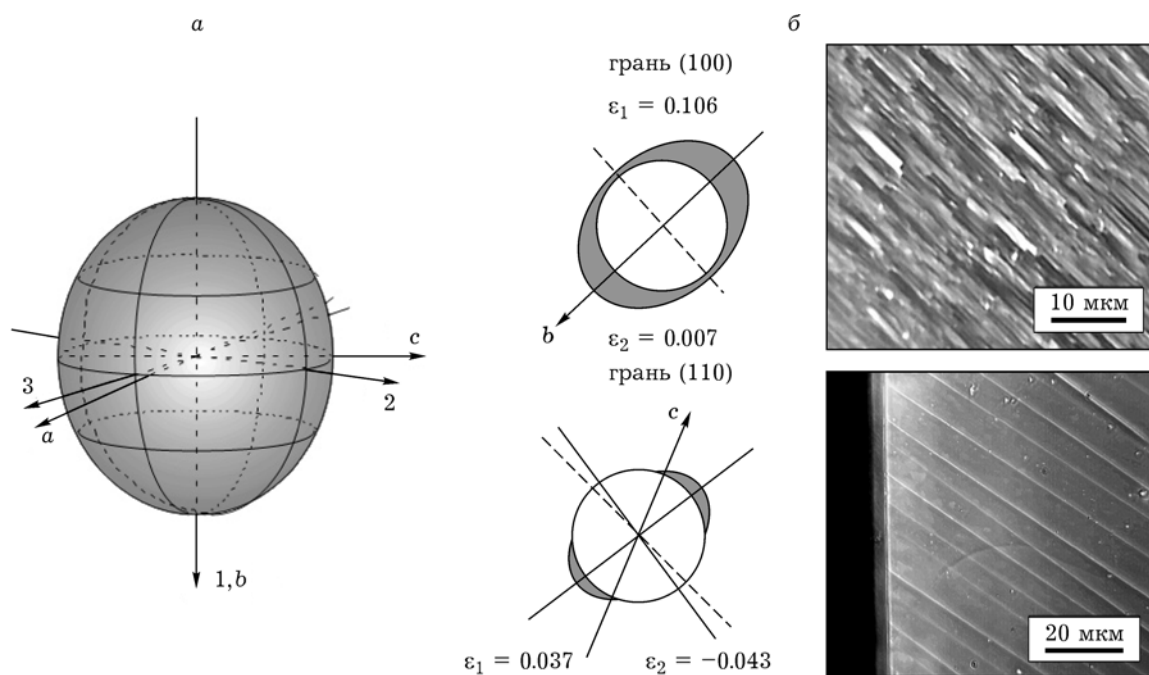


Рис. 4. Анизотропия разрушения на различных гранях кристалла при реакции дегидратации  $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : а – эллипсоид деформации при реакции и расположение кристаллографических осей (а–с) исходного гидрата и главных осей эллипсоида деформации (1–3); б – картины разрушения и деформационное состояние на гранях (100) и (110) (представлены эллипсы деформации на соответствующих гранях и величины деформаций вдоль главных осей; штриховыми линиями обозначены линии пересечения граней плоскостями разрушения).

виде, а конкретику лучше прикладывать к уже экспериментально изученному химическому твердофазному процессу. Для объяснения картин разрушения на индивидуальных гранях при дегидратации кислого оксалата бария дигидрата мы использовали данный алгоритм [14] (рис. 4). Получено количественное совпадение экспериментальных значений параметров поверхностных блоков дробления с теоретически рассчитанными.

Что можно сказать о структурированности твердого продукта, образующегося при однородно протекающем твердофазном процессе в слабоанизотропной среде? Очевидно, что в этом случае наиболее характерным видом структурирования будет так называемый детерминированный хаос. Связано это с тем, что новая трещина, перпендикулярная поверхности, образуется в произвольном месте горизонтального участка предыдущей трещины и далее может отклониться влево или вправо при выкалывании соответствующей пластины. Таким образом, картина разрушения подобна описанной нами ранее для ионного обмена в щелочно-силикатном стекле и дегидратации кислого оксалата бария.

Хотя рассмотренные выше процессы обладают вероятностным характером, в их основе лежат некие механизмы разрушения, поэтому образующаяся структура все же обладает определенной упорядоченностью. Форма, размеры, взаимное расположение и кристаллографическая ориентация (в случае кристаллических реагентов) частиц имеют близкие характеристики, так как процесс протекает стационарно, т. е. условия нагружения (включая усредненные граничные условия и профили возникающих в реакционной зоне деформаций) и разрушения постоянно воспроизводятся. Однако есть и другие факторы, способствующие образованию упорядоченной морфологии твердого продукта. Для начала, рассмотрим тривиальный случай. Допустим, что эллипсоид деформации твердофазной химической реакции имеет специальный вид: по одному направлению – усадка, по всем остальным – удлинение. Реакция вызывает разрушение только на определенных гранях кристалла, при этом образуются пластины длиной почти во всю грань и шириной  $h_0$ , в соответствии с тензором усадки. По всем же

остальным направлениям разрушение запрещено. Конечный продукт будет иметь упорядоченную пластинчатую морфологию. Подобная морфология будет наблюдаться при условии, если кристаллическая решетка реагента обладает ярко выраженными анизотропными свойствами, например слоистым характером, что вызывает существенное отличие (примерно на порядок) в удельной работе разрушения вдоль разных кристаллографических направлений. В этих случаях, как правило, эллипсоид деформации твердофазной химической реакции и анизотропия кристаллической решетки взаимозависимы. Примеры упорядоченной пластинчатой морфологии хорошо известны для слоистых соединений [6]: дигидрат оксида молибдена, желтая кровяная соль, вермикулит, тетрагидрат формата меди и др. Упорядоченная геометрия разрушения возникнет в том случае, если движение трещин в разных кристаллографических плоскостях будет независимым. Если вершины хотя бы одного типа трещин из возможной совокупности трещин, движущихся перпендикулярно поверхности грани, не будут поворачивать для поперечного откола, то в этом случае в объеме продукта сохранится та упорядоченность, которая сформировалась на поверхности грани кристалла.

#### **МОРФОЛОГИЯ ТВЕРДОГО ПРОДУКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙСЯ ОБРАЗОВАНИЕМ И РОСТОМ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ**

Если растворимость твердого продукта в реагенте ограничена, то в поверхностном слое по мере удаления газообразного компонента быстро достигается пересыщение и образуются выделения твердого продукта, механически связанные с реагентом. Эти выделения испытывают растягивающие напряжения, пропорциональные объемному несоответствию фаз, т. е. полной усадке при реакции. При росте выделений в них накапливается упругая энергия. При достижении размера выделений  $h_0 \approx \gamma/E\beta^2$  (характерный масштаб минимально возможного разрушения) происходит их откол от реагента. Трещины служат эффективными стоками, что ускоряет отвод газообразного компонента. Возникает петля положительной обратной связи между

реакцией и разрушением, в результате чего формируется автоволновой фронт реакции. В этом случае масштаб разрушения равен  $h_0$  и не зависит от условий проведения реакции.

При распаде твердого раствора форма локализованного выделения, когерентно связанного с исходным реагентом, определяется минимумом упругой энергии [13, 14]. Если рост локализованного выделения квазиравновесный, то форма выделения напрямую связана с минимумом упругой энергии. В общем случае, в анизотропной среде выделение имеет форму параллелепипеда, длины ребер которого обратно пропорциональны произведению модуля Юнга на квадрат линейной усадки в выбранном направлении. Тензор деформаций может быть вычислен по тензору усадки, который, в свою очередь, определяется из экспериментальных ориентационных соответствий между продуктом и исходным реагентом. А тензору усадки ставится в соответствие тензор минимальных блоков дробления. Как только в каком-либо направлении размер выделения достигнет критического размера  $h_0$ , произойдет разрушение. Трещина, двигаясь по межфазной границе, откалывает выделение, при этом происходит полная релаксация механической энергии, запасенной в нем. По одному направлению выделение частично сохраняет механический контакт с исходным реагентом. Повторение актов образования, роста и откола выделений с последующим “догоранием” исходного реагента на контактах между соседствующими выделениями формирует конечный вид структурирования твердого продукта твердофазной химической реакции. Трудно охарактеризовать однозначно структурированность образующегося продукта. Выделения при образовании когерентно связаны с матрицей и после откола сохраняют исходную ориентацию, а перешейки связывают выделения в единое целое, придавая конечному продукту механические свойства. Таким образом, твердый продукт состоит из строго ориентированных параллелепипедов одинакового размера (в общем случае) либо других геометрически родственных фигур (пластинок, кубиков, иголок и др.), соединенных перешейками (рис. 5). Трещины между выделениями образуют то-

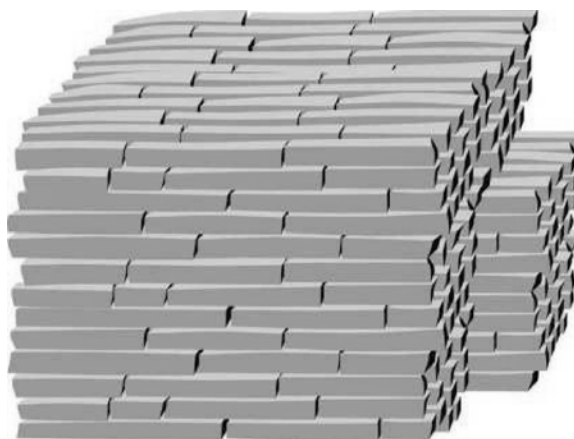


Рис. 5. Демонстрация представлений разрушения кристалла-предшественника и образования псевдоморфозы продукта реакции.

пологически односвязную область, а их суммарный объем равен разности молярных объемов исходного реагента и продукта. Существование дальнего трансляционного порядка в такой системе частиц сомнительно, но очень вероятно наличие дальнего ориентационного порядка в расположении частиц твердого продукта, как в жидких кристаллах.

Таким образом, для одного класса реакций термического разложения типа дегидратации кристаллогидратов, разложения карбонатов, гидроксидов и других соединений нам удалось пройти весь путь – от исходного реагента до конечной морфологии твердого продукта. Рассмотрены возможные механизмы фазообразования для этого типа процессов и предложен общий алгоритм, который позволяет теоретически предсказать размер и форму частиц конечного продукта. Продукт термического разложения представляет собой пористое компактное образование, сохраняющее геометрические размеры и форму исходной частицы предшественника (псевдоморфозы). В псевдоморфозе имеется доля пустоты, объем которой равен разности молярных объемов исходного реагента и продукта. При этом псевдоморфоза состоит из связанных между собой, ориентированных нанокристаллов продукта одинакового размера и формы, т. е. представляет собой структурированную систему из моно-размерных (в среднем) частиц.



**ПСЕВДОМОРФОЗА ТВЕРДОГО ПРОДУКТА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ: СУПЕРКРИСТАЛЛ, ПАРАКРИСТАЛЛ ИЛИ ЗАМОРОЖЕННЫЙ МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ!**

Является ли псевдоморфоza продукта термического разложения суперкристаллом? Нам не удалось найти строгого определения понятия “суперкристалл”. Целесообразно ли применять к ним жесткое требование трансляционной симметрии, как к обычным кристаллам? *Суперкристалл это объект, обладающий трехмерной периодической структурой, построенной на основе моноразмерных высокоупорядоченных элементов.* Опалоподобные фотонные кристаллы на основе упорядоченных полимерных моноразмерных сфер, сфер из диоксидов кремния, циркония или титана в полной мере соответствуют данному выше определению. Но попытка сконструировать такой суперкристалл из упорядоченных, распределенных по размерам, но в среднем моноразмерных элементов более сложной формы, обладающих анизотропией (например, параллелепипедов), вряд ли будет успешной. Необходимо учесть, что эти параллелепипеды связаны между собой локальными контактами, образуя топологически односвязанную область, и разделены между собой пустым пространством с объемом, соизмеримым с их собственным объемом. Очевидно, что для выполнения этого условия параллелепипеды должны иметь угловые отклонения от направления, вдоль которого они в среднем ориентированы. Подобного рода высокотекстурированные объекты, построенные из распределенных элементов анизотропной формы с угловой разориентацией от среднего, требуют несколько расширенного определения, смягчающего жесткое требование трансляционной симметрии. Если определить суперкристаллы как объекты, состоящие из “*в среднем моноразмерных слабо разупорядоченных элементов, обладающих в среднем периодической структурой*”, то это будет полностью соответствовать нашему представлению о строении псевдоморфозы продукта термического разложения.

Более строго суперкристаллы рассматриваемого типа, аналогично жидким кристаллам, могут быть классифицированы по виду

функции плотности  $c(\mathbf{r})$  и локальной ориентации частиц  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Единичный вектор  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  (директор) указывает направление, вдоль которого в среднем ориентированы выделенные оси частиц (например, длинные) в точке с координатой  $\mathbf{r}$ . В соответствии с этим, как и в отношении жидких кристаллов, можно выделить три вида суперкристаллов: нематические, смектические и холестерические. Возможность существования нематических и смектических суперкристаллов не вызывает сомнения. Наши представления о внутреннем строении псевдоморфозы продукта термического разложения в точности соответствуют теоретическим представлениям об устройстве нематических и смектических суперкристаллов. Есть только одно существенное отличие жидкокристаллического состояния вещества от состояния вещества в псевдоморфозе. Жидкие кристаллы это равновесные объекты, а внутреннее строение псевдоморфозы задается конкретными условиями термического разложения и в дальнейшем не может быть обратимо изменено при варьировании внешних условий.

Известен еще один теоретический подход, разработанный для описания дифракции на структурах, близких по характеру строения [17]. Для описания структур, характеризующихся определенным видом нарушения трансляционного порядка, Хоземан ввел понятие паракристалла. Паракристаллические структуры основаны на существовании только некоего вероятностного ближнего порядка, одинакового для всех частиц структуры, в то время как дальний порядок быстро убывает от одной “координационной сферы” к следующей. По-видимому, строение псевдоморфозы хорошо согласуется с такой моделью, особенно если учесть, что размеры и форма частиц, слагающих структуру, также являются распределенными величинами.

В общем эти три подхода можно применить к описанию внутреннего строения псевдоморфозы, без каких-либо значительных ограничений.

Какими физическими методами мы можем экспериментально обосновать, что синтезированная нами псевдоморфоza является суперкристаллом? По аналогии с рассмотренными выше жидкими кристаллами псевдоморфоza должна обладать свойствами оптически анизотропной

среды, т. е. двулучепреломлением, а в сходящемся свете давать коноскопическую картину.

Электронная микроскопия высокого разрешения и в особенности микродифракционные исследования также демонстрируют упорядоченное расположение частиц, составляющих псевдоморфозу.

Наибольшие надежды мы возлагаем на метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, который позволит определить не только размер и форму этих частиц, но и их взаимное расположение.

#### **ВЫСОКАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ПРОДУКТА ДЕГИДРАТАЦИИ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Дегидратация  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  уже на протяжении почти ста лет служит модельной реакцией для изучения механизма термического разложения [6]. Известно, что при дегидратации  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в вакууме образуется рентгеноаморфный твердый продукт химического состава  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

На основании анализа результатов многолетних исследований предлагается следующий механизм формирования продукта реакции. При помещении кристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в вакуум с его поверхности начинают удаляться молекулы воды. В приповерхностном слое кристалла образуется твердый раствор вакансий молекул воды в исходной структуре. При превышении критической концентрации вакансий воды зарождается и нарастает выделение продукта реакции – метастабильного  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Как следствие, возникают напряжения, которые возрастают с увеличением размера частиц, и при достижении некоторой критической величины частица продукта откалывается от фазы реагента. Механическое напряжение обусловлено разностью молярных объемов (усадка при реакции ~50 %) продукта и исходного реагента. На свежесформированной поверхности вновь начинается реакция, рост фазы метастабильного моногидрата продолжается на оставшихся межфазных контактах, и указанная последовательность процессов (реакция – образование и рост выделения продукта – механические напряжения – разрушение) повторяется. Размеры и форма образующейся частицы опре-

деляются анизотропией деформации в ходе реакции. Продукт наследует определенные структурные элементы исходного реагента. Предполагается, что в продукте реакции сохраняются цепи, образованные сульфат-ионами и ионами меди, которые координированы оставшимися молекулами воды. Таким образом, согласно предложенному механизму, продукт реакции состоит из упорядоченных частиц одинакового размера и формы, разделенных пустотой, образованной в результате растрескивания. К сожалению, для этой реакции нельзя теоретически рассчитать размер и форму образующихся частиц продукта, так как нам неизвестна кристаллическая структура метастабильного продукта. Определить ее также невозможно – продукт реакции рентгеноаморфен. Поскольку внешние размеры исходного кристалла после реакции сохраняются (образуется псевдоморфоза), то объем пустоты равен уменьшению объема в результате реакции и достигает 50 %. Псевдоморфоза твердого продукта, как мы установили, имеет удельную поверхность, равную  $79 \text{ м}^2/\text{г}$ . Совокупность всех имеющихся экспериментальных данных (анизотропия роста зародышей, направления распространения трещин, как в исходном реагенте, так и в продукте, и т. д.) позволяет предположить, что направление большой оси пластины продукта совпадает с направлением [110], вдоль которого располагаются медно-сульфатные цепи в исходном кристалле  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Частицы продукта реакции должны иметь форму стержней толщиной примерно 10 нм, вытянутых вдоль направления [110] исходного пентагидрата сульфата меди. Оценка толщины стержней сделана на основании измерений величины удельной поверхности псевдоморфозы продукта реакции.

Какими физическими методами мы можем подтвердить предложенный механизм дегидратации  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и экспериментально обосновать, что синтезированная нами псевдоморфоза является суперкристаллом? Электронную микроскопию высокого разрешения – самый прямой метод – использовать для изучения продукта дегидратации невозможно, так как продукт разрушается под электронным пучком. Оптическая микроскопия показывает, что псевдоморфоза, полученная де-

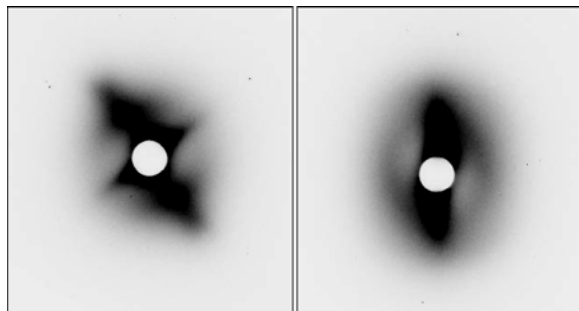


Рис. 6. Картины малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от псевдоморфозы, полученной дегидратацией монокристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , при разных ориентациях относительно падающего пучка.

гидратацией монокристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в поляризованном свете, ведет себя аналогично жидким кристаллам, как оптически анизотропная среда, т. е. обладает двулучепреломлением. Это указывает на упорядоченное расположение составляющих ее частиц, но какой-либо количественной информации не дает.

Малоугловое рентгеновское рассеяние – пожалуй, единственный метод, способный обеспечить данными об анизотропии формы и текстуре продукта реакции. В качестве объекта исследования использован продукт дегидратации монокристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  толщиной  $\sim 150$  мкм. Дегидратация проводилась в вакууме при комнатной температуре. Полученная псевдоморфоза пропитывалась вазелиновым маслом для предотвращения взаимодействия с парами воды.

Исследование выполнено на источнике синхротронного излучения ИЯФ СО РАН (Новосибирск) с применением двухкоординатного детектора. Установлено, что пространственное распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей от псевдоморфозы, полученной дегидратацией монокристалла  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , обладает угловой анизотропией (рис. 6). Профили рассеяния в противоположные направления имеют в общем случае асимметричный вид. В пространственном распределении интенсивности рассеяния наблюдаются признаки существования, по крайней мере, одной оси второго порядка. Полученные результаты свидетельствуют о наличии упорядоченности в структуре взаимной укладке частиц продукта реакции в объеме псевдоморфозы. Вид профи-

лей рассеяния качественно согласуется с предположением о том, что морфология продукта дегидратации представляет собой ориентированную укладку стержнеобразных частиц. На основании полученных данных оценены размеры частиц стержнеобразной формы: толщина  $\sim 8$  нм, длина  $\sim 100$  нм. К сожалению, отсутствие теории малоуглового рассеяния рентгеновских лучей суперкристаллами или паракристаллами не позволяет в деталях воссоздать расположение пластин в псевдоморфозе.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные реакции очень просты и, можно сказать, “бедны” с точки зрения классического химика. Продукты, как правило, всегда строго определены. Действительно, при полном разложении гидроксидов или карбонатов металлов, как известно, могут образоваться исключительно соответствующие оксиды, со своей кристаллической структурой. Но какие бесконечные возможности открываются перед нами при размещении пустоты по продукту твердофазной химической реакции! Ее можно из продукта изгнать, распределить хаотично или строго упорядоченно, причем осуществлять это различными способами, целенаправленно управляя размером, формой и взаимным расположением (упорядоченностью) составляющих его частиц. Варианты распределения пустоты с неизбежностью придадут конечному твердому продукту новые физические и химические свойства.

Пока нами сделаны лишь первые шаги к пониманию того, как формируется морфология твердого продукта и что определяет пространственное протекание химической реакции в твердой фазе. Но уже можно сказать, что появился шанс целенаправленно создавать структурно организованные среды, содержащие внутри себя регулярные решетки разомкнутых кольцевых резонаторов, структуры из нанопластин или наностержней либо конфигурации типа “рыбная сетка”, причем осуществлять это в режиме самосборки.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. // УФН. 2007. Т. 177, Вып. 6. С. 619–639.

- 2 Pucci A., Willinger M.-G., Liu F., Zeng X., Rebutini V., Clavel G., Bai X., Ungar G., Pinna N. // ACS Nano 2012. Vol. 6. P. 4382–4391.
- 3 Третьяков Ю. Д. // Вестн. РАН. 2007. Т. 77, № 1. С. 3–10.
- 4 Сидельников А. А. Механические напряжения при твердофазных превращениях: влияние на скорость, пространственное развитие и морфологию твердого продукта твердофазного превращения: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2011.
- 5 Boldyrev V. V., Bulens M., Delmon B. The Control of the Reactivity of Solids. Amsterdam: Elsevier, 1979.
- 6 Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
- 7 Чижик С. А., Сидельников А. А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Вып. 4. С. 626–631.
- 8 Чижик С. А., Сидельников А. А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Вып. 4. С. 632–636.
- 9 Чижик С. А., Сидельников А. А. // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26, № 3. С. 403–413.
- 10 Chizhik S. A., Sidelnikov A. A. // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 1344.
- 11 Chizhik S. A., Sidelnikov A. A. // Solid State Ionics. 2007. Vol. 178. P. 1487.
- 12 Chizhik S. A., Sidelnikov A. A. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 1823.
- 13 Матвиенко А. А., Чижик С. А., Сидельников А. А. // Докл. АН. 2013. Т. 451, № 6 С. 1–3.
- 14 Матвиенко А. А., Чижик С. А., Сидельников А. А. // ЖФХ. 2005. Т. 79, № 9. С. 1–5.
- 15 Хачатурян А. Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.
- 16 Ройтбурд А. Л. // УФН. 1974. Т. 113, Вып. 1. С. 69–104.
- 17 Hindeleh A. M., Hosemann R. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. Vol. 21. P. 4155–4170.