

УДК 544.344.3.012-14

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ РАССЛАИВАНИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. В. Б. Федосеев^{а,*}^а Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: vbfedosseev@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Представлена термодинамическая модель расслаивающегося трехкомпонентного раствора. Приведены результаты моделирования для нескольких тройных систем со структурой ядро–оболочка (core–shell). Модель основана на численном анализе функции Гиббса, учитывающей поверхностную энергию внешних и внутренних межфазных границ. В качестве примера рассмотрены расслаивающиеся тройные смеси, соответствующие уравнениям состояния регулярного раствора, Флори–Хаггинса, NRTL. В результате моделирования описаны термодинамически стабильные и метастабильные состояния, отсутствующие в макросистемах. Показано, что объем и состав расслаивающейся смеси влияет на область гетерогенности, равновесный состав сосуществующих фаз, количество метастабильных состояний. Выявлена область бистабильности фазовых равновесий, в которой существует конкуренция между разными структурами ядро–оболочка.

Ключевые слова: фазовые равновесия, термодинамическое моделирование, размерный эффект, структура ядро–оболочка (core–shell), тройная система

DOI: 10.31857/S0044453722040082

Особенности фазовых превращений в малых объемах, описанные для чистых веществ и бинарных смесей [1–4], представляют теоретический и практический интерес. Они проявляются в виде размерных эффектов, меняющих физические и химические свойства наноструктурированных материалов. На фазовых диаграммах это отображается в виде смещения характеристических температур, деформации линий фазовых равновесий (ликвидус, солидус, бинодали и др.), присутствия метастабильных фаз [5, 6].

Основные методы построения фазовых диаграмм для бинарных систем малого объема представлены во множестве публикаций [7–10]. Одними из первых были работы [11, 12]. Позже размерные эффекты были изучены более детально; было показано, что при фазовых превращениях в малом объеме существенное значение имеет форма межфазных границ [13, 14] и состав расслаивающейся смеси [15, 16].

Размерные эффекты существенно усложняют поведение растворов при фазовых превращениях. Влияние размеров и формы наночастиц на фазовое равновесие достаточно детально описано для двухкомпонентных систем, но практически отсутствует для трехкомпонентных. Во множестве работ, включая указанные выше, рассмотрены

размерные эффекты в бинарных смесях. Логично предположить, что эти эффекты должны воспроизводиться и в трехкомпонентных смесях. Тройные системы в литературе пока представлены единичными работами [17–19]. Цель данной публикации – сформулировать некоторые общие закономерности, следующие из этих работ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Термодинамическая модель, описывающая трехкомпонентную систему, не имеет принципиальных отличий от применяемой для бинарных смесей [10, 14, 20]. Она основана на анализе минимумов полной энергии Гиббса системы, в которую включена поверхностная энергия всех межфазных границ. Предполагается, что при расслаивании раствора образуется core–shell структура, в которой межфазные границы имеют сферическую форму.

Энергия Гиббса G представлена в виде

$$G = \frac{n_c G_c^m + n_s G_s^m + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_c}{n_0}, \quad (1)$$

где G_j^m – функции смешения для сосуществующих фаз, $j = c, s$ (core и shell соответственно), $n_0 = n_c + n_s$, $n_j = \sum_i n_{ij}$ – суммарное число молей компонентов в системе и сосуществующих фазах, $i = 1, 2, 3$ – номер компонента, σ_s и σ_{cs} – поверхностные натяжения на внешней и внутренней границах раздела, A_c , A_s – площадь поверхности core- и shell-фаз.

Поверхностное натяжение растворов оценивалось в линейном приближении $\sigma_j = \sum_i x_{ij} \sigma_i$, $x_{ij} = n_{ij} / \sum_i n_{ij}$ – мольная доля, σ_i – поверхностное натяжение чистых компонентов и $\sigma_{cs} = 0.5(\sigma_c + \sigma_s)$. При более сложных оценках поверхностного натяжения растворов могут проявиться дополнительные размерные эффекты, например, экстремальная зависимость растворимости от радиуса частиц [21].

Для межфазных границ сферической формы условия сохранения количества вещества ($n_i = n_{ic} + n_{is} = \text{const}$) однозначно связывают объем фаз $V_j = n_{1j}V_1 + n_{2j}V_2 + n_{3j}V_3$ (где V_i – мольные объемы компонентов), радиус r_j , площади внешней и внутренней границ A_c , A_s , концентрации компонентов в сосуществующих фазах x_{ij} и число молей компонентов n_{ij} :

$$r_c = \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{1/3}, \quad A_c = 4\pi r_c^2,$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} (V_c + V_s) \right)^{1/3}, \quad A_s = 4\pi r_s^2.$$

Это позволяет представить энергию Гиббса трехкомпонентного раствора (1) как функцию трех независимых переменных $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$. Параметрами модели служат исходный состав системы n_i , свойства компонентов (молярная масса, поверхностное натяжение), уравнения состояния реального раствора. Эти параметры можно дополнить значением температуры и характеристиками геометрической формы [22, 23], а также давлением.

Поиск минимумов $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ проводится на трехмерной сетке, число узлов которой определяет точность локализации минимумов (~1–3%). Увеличение числа узлов повышает точность, но увеличивает время счета. Минимумы функции $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ соответствуют устойчивым равновесным состояниям. В качестве критерия термодинамической устойчивости гетерогенных состояний используется энергия Гиббса расслаивания $\Delta_{tr}G = G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c}) - G(0, 0, 0)$.

Для core-shell-структуры функция $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ имеет не менее двух минимумов, в зависимости

от того, какая из сосуществующих фаз образует ядро. Например, наиболее выгодным состоянием для смеси анилин–метилциклопентан–гексан [18] является сегрегация анилина в core-фазе. При этом поверхностная энергия внешней границы понижается, а внутренней, имеющей меньшую площадь, повышается.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Регулярный раствор

Примером регулярного раствора служит тройная система Au–Pt–Pd, рассмотренная в [17]. Этот сплав, применяемый как катализатор для топливных ячеек, представляет собой расслаивающийся твердый раствор, энергия Гиббса которого (при $T = 1073$ К, кал/моль) описывается уравнением регулярного раствора [24]:

$$G^m = x_1 x_2 x_3 3036 - x_1 x_3 (1114 x_1 + 3065 x_3) -$$

$$- x_2 x_3 (5234 x_3 + 3021 x_2) -$$

$$- x_1 x_2 (634 x_1 - 5691 x_2) -$$

$$- T \left(\sum x_i \ln x_i - 3 x_1 x_3 + 2.9 x_3^2 x_2 + \right.$$

$$\left. + 1.7 x_3 x_2^2 + 0.9 x_1 x_2^2 + 3.5 x_1^2 x_2 - 9 x_1 x_2 x_3 \right).$$

Значения поверхностной энергии заимствованы из обзора [25], мольные объемы компонентов приведены в справочной литературе.

Результаты моделирования для частиц радиусом 250 нм представлены на рис. 1. Состав смеси отмечен звездочками, через которые проходят коноды термодинамически стабильных ($\Delta_{tr}G < 0$) и метастабильных ($\Delta_{tr}G > 0$) состояний. На диаграмме выделены две перекрывающиеся области стабильных составов. Эти области отличаются расположением сосуществующих фаз: в левой – стабильны частицы с высоким содержанием Au в оболочке, в правой – частицы с оболочкой из Pt.

Там, где величины $\Delta_{tr}G$ сопоставимы, возникает бистабильность гетерогенного состояния в виде конкуренции частиц с сегрегацией Au в ядре или оболочке. При увеличении размера частиц эти области расширяются и сливаются с областью гетерогенности макросистемы, а при уменьшении – сжимаются и пропадают. Для обнаруженных за пределами области гетерогенности макросистемы метастабильных состояний (рис. 1) характерно низкое содержание или отсутствие Pt в оболочке.

Уравнение NRTL

Размерные эффекты для растворов, описываемых уравнением NRTL, продемонстрированы на примере смеси анилин–метилциклопентан–гек-

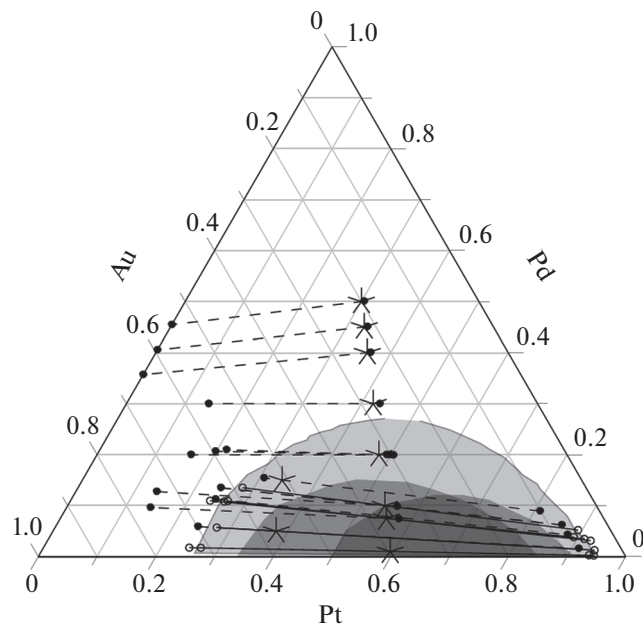


Рис. 1. Состояния core-shell частиц Au–Pt–Pd радиусом 250 нм. Область гетерогенности макросистемы выделена светло-серым цветом, темные области выделяют составы, имеющие стабильные состояния ($\Delta_{tr}G < 0$); сплошные линии – коноды стабильных состояний, штриховые – метастабильных ($\Delta_{tr}G > 0$), соответствующий им состав помечен звездочками.

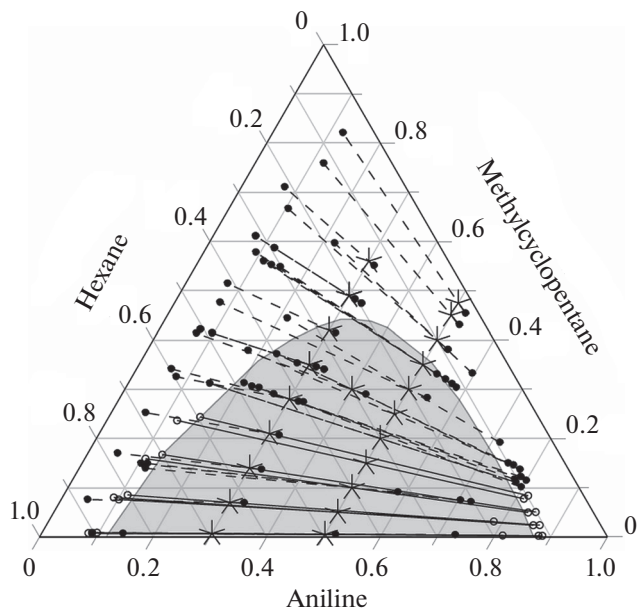


Рис. 2. Фазовая диаграмма анилин–метилциклопентан–гексан для макросистемы и core-shell-состояния капель радиусом 100 нм при 45°C. Состав смеси отмечен звездочками, через которые проходят коноды стабильных и метастабильных (штриховые линии) состояний.

сан [18]. Диаграммы состояния этой смеси приведены в [26], параметры NRTL взяты из [27]. Энергия Гиббса (при $T = 318.15$ К) описывается уравнением:

$$G^m = RT \sum_{i=1}^3 x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^3 x_j g_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^3 x_k g_{ki}} + \ln x_i \right),$$

где $g_{ij} = \begin{pmatrix} 1. & 0.8649 & 0.6129 \\ 0.7867 & 1. & 0.8358 \\ 0.5563 & 1.1562 & 1. \end{pmatrix}$,

$\tau = \begin{pmatrix} 0. & 0.7256 & 1.6321 \\ 1.1995 & 0. & 0.5977 \\ 1.9550 & -0.4839 & 0. \end{pmatrix}$ [27].

Молярные объемы и поверхностное натяжение компонентов являются справочными величинами.

Результаты моделирования приведены на рис. 2 для капель радиусом 100 нм при 45°C. Показаны состояния для нескольких смесей с разным содержанием анилина, гексана и метилциклопентана. Звездочками, через которые проходят коноды, отмечен состав смеси. Штриховой линией показаны метастабильные состояния. Коноды состояний капли и макросистемы отличаются наклоном и положением концов, отображающих

состав сосуществующих фаз. Как и на рис. 1, метастабильные состояния присутствуют за пределами области расслаивания макросистемы.

Область гетерогенных состояний с анилином в core-фазе зависит от размера капель. В мелких каплях сосуществующие фазы содержат более чистые растворы анилина и гексана. Такому разделению способствует перенос компонента с большим поверхностным натяжением (анилин) в фазу с меньшей площадью поверхности, что понижает полную энергию системы.

При $r < 50$ нм все гетерогенные состояния смеси анилин–метилциклопентан–гексан метастабильны ($\Delta_{tr}G > 0$), глобальному термодинамическому равновесию соответствует только гомогенное состояние.

Уравнение Флори–Хаггинса

Исследования поведения трехкомпонентных смесей полимер–растворитель–осадитель являются одним из направлений физической химии полимеров и имеют множество практических приложений. Размерные эффекты такой системы рассмотрены в работе [19] на примере гексан–ацетон–полиметилметакрилат (ПММА). Энер-

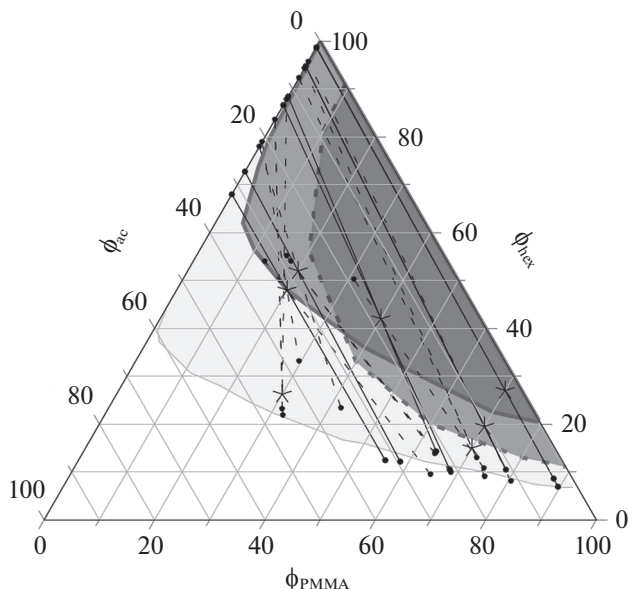


Рис. 3. Фазовая диаграмма смеси гексан–ацетон–ПММА для макросистемы и core-shell состояния капель радиусом 50 нм. Состав смеси отмечен звездочками, через которые проходят коноды стабильных и метастабильных (штриховые линии) состояний. Область гетерогенности макросистемы – светло-серая и две области с $\Delta_{tr}G < 0$ – темно-серые.

гия Гиббса раствора гексан–ацетон–ПММА G_j описана уравнением [28, 29]:

$$G^m = \sum_i n_i \ln \phi_i + g_{12}(u_2)n_1\phi_2 + g_{23}(u_3)n_2\phi_3 + \chi_{13}n_1\phi_3,$$

где ϕ_i – объемные доли компонентов, $u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$,

$u_3 = \frac{\phi_3}{\phi_2 + \phi_3}$, $g_{12} = 1.574 + 2.277/(1 + 3.026u_2)$, $g_{23} = 0.48 + 0.23u_3$, $\chi_{13} = 2.07$, при 25°C [28]. Молярный объем и поверхностное натяжение гексана и ацетона являются справочными величинами, для ПММА использованы значения $\sigma_3 = 0.04$ Н/м [29] и $V_3 = 117200$ см³/моль [28].

Результаты моделирования приведены на рис. 3. Показаны коноды core-shell-состояний капель радиусом 50 нм для смесей с разным содержанием полимера. Состав смеси отмечен звездочками, через которые проходят коноды стабильных и метастабильных (штриховые линии) состояний. Области составов, образующих термодинамически устойчивые core-shell-состояния ($\Delta_{tr}G < 0$), как и на рис. 1, соответствуют двум состояниям. При малом количестве ПММА более выгодны частицы, содержащие полимер в ядре, при высоком – в оболочке (полимерные капсулы). При промежуточных концентрациях полимера (в перекрывающейся области) сосуществующие растворы

конкурируют за положение в core-shell-структуре. Если перестановка сосуществующих фаз приводит к сопоставимым величинам $\Delta_{tr}G$, система обладает бистабильностью. При увеличении объема капли области термодинамической устойчивости core-shell-состояний ($\Delta_{tr}G < 0$) и бистабильности расширяются [19] и в пределе совпадают с областью гетерогенности макросистемы.

Устойчивость метастабильных состояний не анализировалась. В каплях эти состояния могут возникать в результате быстрого испарения или конденсации летучих компонентов из газовой фазы. В отличие от двух рассмотренных выше растворов, за пределами области гетерогенности макросистемы гексан–ацетон–ПММА метастабильные состояния не обнаружены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты моделирования подтверждают, что описанные для фазовых превращений в бинарных смесях размерные эффекты воспроизводятся и в трехкомпонентных. Во всех приведенных примерах размерные эффекты существенно меняют область гетерогенности, взаимную растворимость компонентов и сопровождаются появлением метастабильных состояний, отсутствующих в макросистемах. Состав и объем сосуществующих фаз, термодинамическая стабильность core-shell-структуры определяются объемом и составом расслаивающейся смеси. Число метастабильных гетерогенных состояний возрастает с уменьшением объема системы и с приближением к бинадали макросистемы. Существует область бистабильности, где разные гетерогенные состояния конкурируют между собой.

Описанные закономерности имеют термодинамическую природу, не зависят от выбора уравнения состояния реального раствора и воспроизводятся для бинарных и тройных смесей разной природы. Термодинамическая интерпретация объясняет это понижением полной энергии системы за счет: а) уменьшения площади поверхности core-фазы (перенос компонента с большим молярным объемом в shell-фазу); б) понижения поверхностной энергии межфазных границ (перенос компонента с низкой поверхностной энергией в shell-фазу). Оба варианта приводят к изменению состава сосуществующих фаз (взаимной растворимости компонентов).

Понимание природы и механизмов размерных эффектов при фазовых превращениях может быть полезно при синтезе наноструктурных материалов, экстракции, катализе, создании сплавов малорастворимых веществ.

Данная работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
2. *Уваров Н.Ф., Болдырев В.В.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
3. *Wunderlich B.* // Thermochim. Acta. 2009. V. 492. № 1–2. P. 2.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.10.026>
4. *Shirinyan A., Wilde G., Bilogorodskyy Y.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 4. P. 2859.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1697-y>
5. *Mendoza-Pérez R., Muhl S.* // J. Nanoparticle Res, 2020. V. 22. № 10. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11051-020-05035-x>
6. *Bajaj S., Havery M.G., Arróyave R. et al.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 21. P. 9868.
<https://doi.org/10.1039/c5nr01535a>
7. *Chu M.Z., Qin Y. Z., Xiao T. et al.* // Calphad. 2021. V. 72. P. 102233.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102233>
8. *Lee J., Sim K.J.* // Calphad, 2014. V. 44. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.07.008>
9. *Guisbiers G.* // Adv. Phys. X. 2019. V. 4. № 1. P. 1668299.
<https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1668299>
10. *Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. P. 446.
<https://doi.org/10.7868/S0044453714020083>
11. *Shirinyan A.S., Gusak A.M., Desre P.J.* // J. Metastable Nanocrystalline Mater. 2000. V. 7. P. 17.
doi: 10.4028/www.scientific.net/jmn.7.17.
12. *Tanaka T., Hara S.* // Zeitschrift fur Met. 2001. V. 92. № 11. P. 1236.
http://ir.library.osaka-u.ac.jp/dspace/bitstream/11094/26514/1/ZM92_11_1236.pdf
13. *Bonham B., Guisbiers G.* // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 24. P. 245702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa726b>
14. *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 334.
<https://doi.org/10.1134/S0453881119030134>
15. *Taran S.* // Comput. Theor. Chem. 2019. V. 1166. P. 112576.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112576>
16. *Yildirim H., Arslan H.* // Int. J. Mod. Phys. C. 2020. V. 2050078. P. 1.
<https://doi.org/10.1142/S0129183120500783>
17. *Федосеев В.Б.* // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 10. С. 1458.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51391.115>
18. *Федосеев В.Б.* // Письма в Журн. техн. физики. 2021. Т. 47. № 3. P. 34.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.03.50573.18409>
19. *Федосеев В.Б.* // Высокомолекуляр. соединения А. 2021. Т. 63. № 5. P. 295.
<https://doi.org/10.31857/s2308112021050047>
20. *Федосеев В.Б.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 3. С. 585.
21. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // J. Mol. Liq. Elsevier B.V. 2019. V. 278. P. 363.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.050>
22. *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. № 3. С. 358.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.03.48917.292-19>
23. *Федосеев В.Б., Шишулин А.В.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 7. С. 1382.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.07.46128.013>
24. *Kubaschewski O., Counsell J.F.* // Monatshefte für Chemie. 1971. V. 102. № 6. P. 1724.
<https://doi.org/10.1007/BF00905646>
25. *Keene B.J.* // Int. Mater. Rev. 1993. V. 38. № 4. P. 157.
<https://doi.org/10.1179/095066093790326285>
26. *Darwent B.D.B., Winkler C.A.* // J. Phys. Chem. 1943. V. 47. № 6. P. 442.
<https://doi.org/10.1021/j150429a005>
27. *Binous H., Farrukh S., Housseine A. et al.* Effect of Temperature on Solubility of Aniline-Methylcyclopentane-Hexane System. 2015. <https://demonstrations.wolfram.com/EffectOfTemperatureOnSolubilityOfAnilineMethylcyclopentaneHe/>
28. *Lai J.Y., Lin S.F., Lin F.C. et al.* // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 1998. V. 36. № 4. P. 607.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199803\)36:4<607::AID-POLB7>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199803)36:4<607::AID-POLB7>3.0.CO;2-L)
29. *Аскадский А.А., Размадзе Т.П.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1141.