

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 544.77.023.5

В.Ю. Старченко, В.В. Зозуля, В.А. Прокопенко, Н.И. Лебовка

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
г. Киев, проспект Академика. Вернадского, 42, Украина, 03142

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Ключевые слова: нанопористый металл, селективное растворение, перколяция, кластер, фрактальные свойства, диффузия

В данной работе для описания процесса селективного растворения двухкомпонентного сплава создана трехмерная перколяционная модель, в которой допускается диффузионная реструктуризация атомов нерастворимого компонента. Проанализировано влияние механизма реструктуризации на перколяционные и фрактальные свойства пористой структуры. Сопоставлены теоретические и экспериментальные данные по зависимости удельной поверхности пористой структуры от начальной концентрации нерастворимого компонента для сплава Ag–Au, и показано, что вклад поверхностной диффузии в процесс формирования нанопористой структуры возрастает при увеличении концентрации нерастворимого компонента.

Введение

Нанопористые структуры с размером пор в диапазоне 1–100 нм широко используются в хроматографии, катализе, для изготовления различных сенсорных устройств и функциональных биоматериалов [1–5], а также в научных исследованиях для изучения поведения жидкостей в ограниченных объемах, например их адсорбции, фазового поведения, сепарации бинарных жидких смесей и т. п. [6, 7].

Одним из эффективных способов получения нанопористых материалов является селективное растворение, которое наблюдается при выщелачивании или коррозии композиционных материалов. Структура нанопористого материала, образующегося при селективном растворении, может существенным образом зависеть от структуры исходных композиционных материалов и, в частности, от того, являются ли они

© В.Ю. СТАРЧЕНКО, В.В. ЗОЗУЛЯ,
В.А. ПРОКОПЕНКО,
Н.И. ЛЕБОВКА, 2010

мультифазными или однофазными (твердые растворы замещения, сплавы). Для мультифазных композиционных материалов пористость возникает за счет растворения определенной фазы и фактически отражает неоднородность структуры исходного композита. Мультифазное селективное растворение довольно широко используется при получении скелетных катализаторов (например никеля Ренея) и пористых стекол [8–10]. При селективном растворении однофазных композитов (например сплавов серебро–золото) исходная фаза разрушается и пористая структура образуется в результате самоорганизации частиц нерастворимого компонента. Подобное селективное растворение наблюдается при коррозии металлов. Несмотря на интенсивные исследования этого явления [11–13], его механизм в полной мере не раскрыт до сих пор [14–17].

Для объяснения механизма формирования нанопористой структуры при селективном растворении был предложен ряд моделей. В перколяционной модели [18, 19] предполагалось, что селективное растворение происходит путем удаления атомов растворимого компонента без перестройки структуры, образованной атомами нерастворимого компонента, однако при попытке описать экспериментальные данные от этой модели пришлось отказаться [20]. Кинетическая 3D-модель Монте-Карло, предложенная для описания процесса селективной коррозии (dealloying) сплава Ag–Au [21], учитывала процессы диффузии атомов серебра и золота и кинетику растворения серебра. Была предложена также компьютерная модель точечной коррозии в бинарном 2D-сплаве, основанная на модели Идена, но в ней не учитывались диффузия анионов и скорость растворения атомов металла [22]. Для модели точечной коррозии бинарного 2D-сплава, описанной в работе [23], показано, что при изменении концентрации нерастворимого компонента существует перколяционный переход между различными режимами, которые контролируются диффузией и скоростью вывода растворимого компонента. На данный момент не существует удовлетворительной модели, в которой учитываются кинетика растворения, диффузия атомов нерастворимого ком-

понента по поверхности пор, объемный массовый транспорт компонентов сплава и растворителя и процессы самоорганизации атомов при образовании пористой наноструктуры.

Цель работы заключалась в создании трехмерной перколяционной модели для описания процесса селективного растворения двухкомпонентного сплава, в сопоставлении расчетных и экспериментальных данных по зависимости удельной поверхности пористой структуры от концентрации нерастворимого компонента (Au) в исходном сплаве Ag–Au, а также в исследовании фрактальных и перколяционных свойств данной поверхности.

Материалы и методы

Исходные сплавы и растворитель

В качестве исходных бинарных систем были выбраны сплавы Ag–Au (серебро–золото) с содержанием золота от 1 до 40 масс.%. Выбор сплава в данном случае является идеальным, что объясняется наличием существенной разности стандартных электродных потенциалов ионизации Ag и Au (это обеспечивало эффективное протекание процесса селективного растворения), высокой термодинамической устойчивостью и отсутствием комплексообразования для атомов золота в водных растворах азотной кислоты. Кроме того, по данным работ [24, 25], в системе Ag–Au образуется непрерывный ряд α -твердых растворов во всем интервале концентраций; таким образом, следует ожидать, что исходные сплавы обладают достаточно гомогенной пространственной структурой.

Приготовление нанопористых структур

Образцы сплавов для исследования готовили следующим образом. Из золота чистотой 99,99% и серебра чистотой 99,99% изготавливали сплав методом прямого сплавления в кварцевых ампулах. Сплавы подвергали гомогенизирующему отжигу при 1000 К на протяжении 50 ч, охлаждали вместе с печью. На токарном станке изготавливали образцы в форме круглых пластинок (\varnothing 5 мм, толщина 1 мм). После изготовления их подвергали повторному гомогенизирующему отжигу при 1000 К на протяжении 5 ч. В качестве электро-

лита был выбран 6 н водный раствор HNO_3 . Рабочий раствор готовили разведением бидистиллированной водой заданного количества концентрированной азотной кислоты марки «х.ч.». Для каждого эксперимента брали свежий рабочий раствор. Температуру стабилизировали с помощью термостата с точностью $\pm 0,2$ К. Перед каждым измерением образец зачищали стеклянной пылью, промывали дистиллированной водой и обезжировали этанолом. Рабочая площадь составляла $0,2 \text{ см}^2$. Процесс селективного растворения проводили в контролируемых гидродинамических условиях при скорости вращения дискового образца 200 об/мин.

Анализ пористой структуры, определение удельной поверхности

Определение размера частиц исследуемых структур проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы структур тщательно отмывали дистиллированной водой, после этого высушивали над пентаоксидом фосфора. Подготовленные образцы структур наклеивали на держатели объектов, после испарения растворителя из клея объекты помещали в растровый элек-

тронный микроскоп BS-340 («Tesla», Чехия) для изучения. Результаты электронно-микроскопических исследований регистрировали с помощью цифровой системы вывода и записи изображения SEO-DISS. Получали по три электронно-микроскопические фотографии разных участков каждого образца. На каждой фотографии проводили 30 измерений величины поперечного размера частиц, после чего осуществляли статистическую обработку. Средняя погрешность определения этой величины – не более 8%. Удельную поверхность оценивали по формуле:

$$A = 10^3(4/\rho)(1 + 1/2\gamma)(\sum n_i D_i^2 / \sum n_i D_i^3),$$

где A – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$, c – плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$, n – число цилиндрических частиц диаметром D , нм , γ – аспектное отношение (отношение длины цилиндра к его диаметру).

Величину удельной поверхности дополнительно оценивали по данным адсорбции азота. Измерения проводили на приборе «Sorptometer Kelvin 1042» фирмы «Costech Instruments» при температуре кипения азота (77 К) в идентичных условиях дегазации образцов. Получение величин адсорбции и расчет удельной поверхности про-

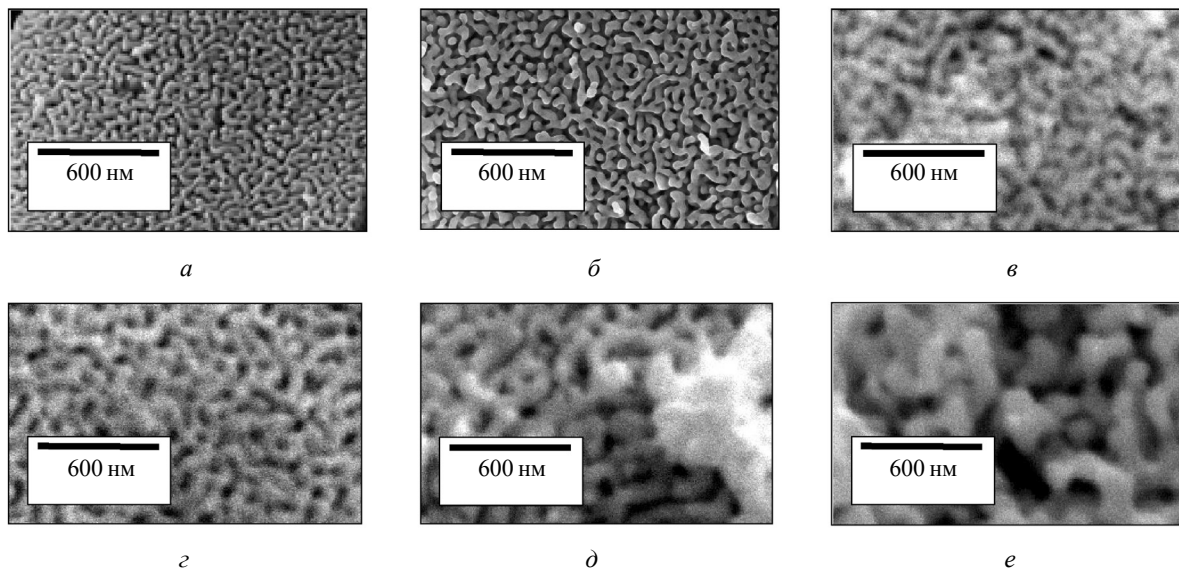


Рис. 1. Микрофотографии пористых структур, полученных химическим растворением в 6 н HNO_3 при $T = 313 \text{ К}$ сплавов системы Ag-Au с объемной долей нерастворимого компонента p (Au), равной: а) 0,0055, б) 0,057, в) 0,1197, г) 0,1891, д) 0,2662, е) 0,2850

водились в автоматическом режиме с помощью программного комплекса «Kelvin 1042 V 3.07», средняя погрешность определения удельной поверхности методом БЕТ – не более 5%.

Примеры микрофотографий пористых структур, полученных в результате химического растворения в 6 н HNO_3 при $T = 313$ К сплавов серебро–золото с различным значением объемной доли золота [26] приведены на рис. 1.

Компьютерная модель селективного растворения

Исходный сплав моделировали путем расположения атомов Ag–Au случайным образом в узлах трехмерной кубической решетки $L \times L \times L$ с учетом заданной концентрации атомов нерастворимого компонента p (Au) (рис. 2).

Более светлые сферы соответствуют атомам растворимого компонента (Ag). Фронт (плоскость) растворения движется с постоянной скоростью V вглубь сплава. Атомы нерастворимого компонента (более темные) могут диффундировать (рис. 2б). Размер систем составлял $L = 16$ – 128 (количество атомов, расположенных в узлах решетки).

При контакте атомов растворимого компонента (Ag) с фронтом (плоскостью) растворения они покидают систему (уходят из сплава в раствор), а атомы нерастворимого компонента (Au) начинают диффундировать, что приводит к реструктуризации и образованию нанопористой структуры. Для моделирования диффузии использовали метод случайных блужданий в шести решеточных направлениях. Вероятность

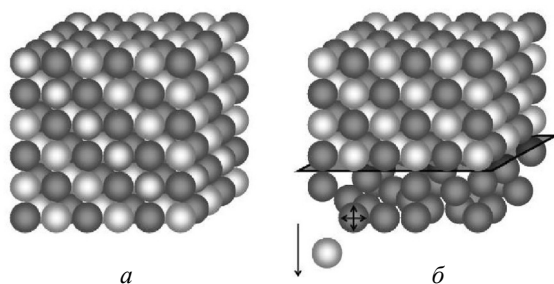


Рис. 2. Схема селективного растворения сплава Ag–Au: исходный образец (а), образец после частичного растворения (б)

передвижения нерастворимой частицы f зависела от изменения числа ближайших соседей dn в старом и новом положении:

$f = \exp[-dn/a]$ при $dn > 0$ (увеличение числа ближайших соседей),

$f = 1$ при $dn \leq 0$ (уменьшение числа ближайших соседей),

где параметр α характеризует соотношение поверхностной и объемной диффузии и склонность кластеров к компактизации путем поверхностной диффузии.

При увеличении параметра α уменьшается тенденция перехода в состояние с большим числом ближайших соседей (т. е. уменьшается тенденция компактизации). Отметим, что при $\alpha \rightarrow \infty$ $f = 1$, что соответствует равной вероятности диффузии по поверхности кластера и отрыва от него, а при $\alpha \rightarrow 0$ осуществляются только скачки по поверхности кластера в состояние с большим числом ближайших соседей, вероятность же отрыва от кластера ничтожно мала ($f = 0$).

При каждой попытке передвинуть свободный атом «компьютерное» время увеличивалось на величину dt , которая была обратно пропорциональна общему количеству свободных атомов в системе. В направлениях, перпендикулярных к направлению движения фронта растворения, заданы периодические граничные условия. Смещение фронта растворения пропорционально $V \cdot t$. Для маркировки кластеров, состоящих из нерастворенных атомов (Au), использовали алгоритм Хошена–Копельмана [27]. Проверку связности осуществляли в направлении, перпендикулярном к движению фронта растворения. Перколяционная концентрация p_c определялась из условия $f_p = 0,5$, где f_p – вероятность перколяции [27]. Величину фрактальной размерности кластеров d_f оценивали исходя из зависимости числа частиц в перколяционном кластере N от размера системы $N \sim L^{d_f}$. Поскольку в данной модели у каждой частицы имеется шесть ближайших соседей, то общую поверхность частиц можно выразить как безразмерную величину, которая пропорциональна общему количеству частиц N_0 и равна $S_0 = 6 \cdot N_0$. Аналогично свободная поверхность частицы S оп-

ределяется как количество ближайших ячеек, не занятых другими частицами. Удельную поверхность оценивали как отношение общей свободной поверхности всех частиц к общей поверхности частиц S/S_0 .

Результаты и их обсуждение

При увеличении доли нерастворимого компонента p (Au) изменяются условия растворения и уменьшается пористость конечных структур. При малых значениях p в выщелоченной структуре остаются только несвязанные кластеры атомов Au, однако выше определенной критической концентрации $p = p_c$ возникают кластеры, которые охватывают всю систему в направлении, перпендикулярном к движению фронта растворения. Известно, что концентрация перколяционного перехода p_c зависит от размера систем L , $p_c - p_c^\infty \sim L^{-1/\nu}$, где p_c^∞ – перколяционная концентрация при $L \rightarrow \infty$, ν – экспонента корреляционной длины [28].

На рис. 3а представлены зависимости величин p_c^∞ и ν от α при фиксированном $V = 1$. При малых α ($< 0,1$), т. е. когда осуществляются скачки только по поверхности кластера в состоянии с большим числом ближайших соседей, величина p_c^∞ приближается к значению $0,13 \pm 0,01$, а экспонента ν – к значению $1,70,1$. Однако при увеличении α , и особенно в пределе больших значений ($\alpha \rightarrow \infty$), величина p_c^∞ приближается к значению $0,3116$, а ν – к значению $0,88 \pm 0,1$, которые характерны для трехмерной задачи случайной перколяции (RP) [29–33].

Это очевидным образом отражает изменение характера универсальности задачи перколяции при переходе от малых к большим значениям α . Характер перколяции, наблюдаемый при малых значениях α , соответствует перколяции скоррелированного типа (CP). Таким образом, на рис. 3а показано, что при увеличении α характер перколяции изменяется от скоррелированного (CP) к случайному типу (RP). Данный вывод подтверждается также поведением фрактальной размерности перколяционных кластеров (рис. 3б). Величина d_f возростала при уве-

личении α и достигала значения $2,53$ в пределе $\alpha \rightarrow \infty$, что хорошо согласуется со значением $d_f = 3 - \beta/\nu = 3 - 0,41/0,88 \approx 2,53$, оцениваемым для трехмерной задачи случайной перколяции.

Интересно, что при увеличении параметра α уменьшается тенденция перехода в состояние с большим числом ближайших соседей (т. е. уменьшается тенденция локальной компактизации). Однако при этом фрактальная размерность перколяционных кластеров растет, что соответствует усилению глобальной компактизации.

На рис. 4 изображены зависимости относительной удельной поверхности пористого образца S/S_0 от доли нерастворимых частиц в системе p , где $S_0 = S(p \rightarrow 0)$. Здесь экспериментальные данные, имеющие отношение к адсорбционному методу, представлены точками (ромбами), данные анализа микрофотографий – градиентами (прерывистой линией) [26], а сплошные кривые соответствуют данным моделирования. Видно, что при малых p ($p < 0,1$) экспериментальные

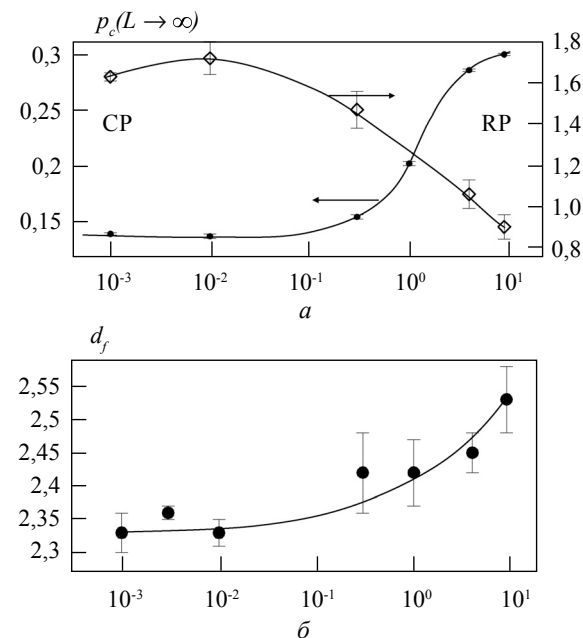


Рис. 3. Зависимость концентрации перколяционного перехода для бесконечной системы $p_c(L \rightarrow \infty)$ и степенного показателя корреляционной длины ν от значения параметра α (а); зависимость фрактальной размерности перколяционного кластера d_f от параметра α (б). Представленные результаты рассчитаны при $V = 1$.

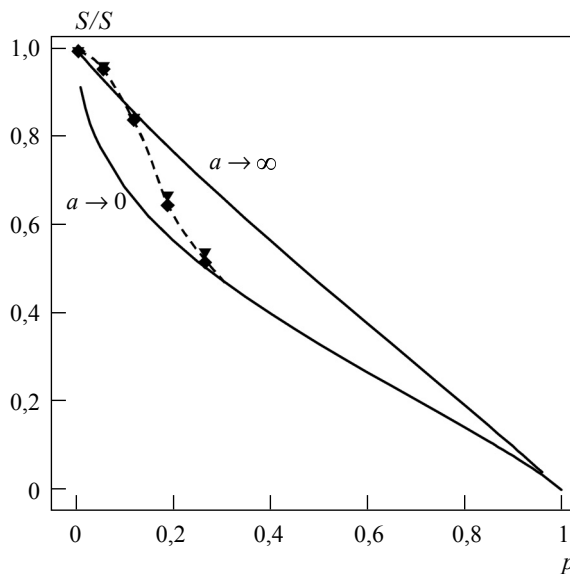


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности образца S/S_0 после селективного растворения от объемной доли нерастворимых частиц p . Данные адсорбционного метода представлены точками (ромбами), а результаты анализа микрофотографий – градиентами (прерывистой линией). Данные моделирования представлены сплошными линиями ($V=1$).

данные лучше описываются кривой, полученной в приближении $\alpha \rightarrow \infty$. Этот режим соответствует примерно равной вероятности диффузии по поверхности кластера и диффузии с отрывом от него. При больших значениях концентрации нерастворимого компонента ($p > 0,15$), когда в системе возможно образование перколяционных кластеров, состоящих из частиц нерастворимого компонента, экспериментальные точки лучше описываются теоретической кривой, полученной в приближении $\alpha > 0$, что соответствует диффузии преимущественно по поверхности кластеров.

Выводы

Учет возможности диффузионной реорганизации структуры в перколяционной модели селективного растворения двухкомпонентного сплава позволяет получить реалистичное описание нанопористых структур. Их геометрия

в значительной степени определяется соотношением вкладов поверхностной и объемной реструктуризации в процессе формирования при селективном растворении. В условиях равенства вкладов объемной и поверхностной диффузии атомы нерастворимого компонента образуют перколяционные кластеры случайного типа, но при уменьшении вклада, связанного с объемной диффузией, формируются перколяционные кластеры скоррелированного типа. Экспериментальные данные относительно удельной поверхности пористой структуры для сплава Ag–Au свидетельствуют о том, что вклад поверхностной диффузии в процесс формирования нанопористой структуры возрастает при увеличении концентрации нерастворимого компонента.

У цієї роботі для опису процесу селективного розчинення двокомпонентного сплаву створено тривимірну перколяційну модель, у якій припущено дифузійну реструктуризацію атомів нерозчинного компонента. Проаналізовано вплив механізму реструктуризації на перколяційні та фрактальні властивості пористої структури. Зіставлено теоретичні й експериментальні дані щодо залежності питомої поверхні пористої структури від початкової концентрації нерозчинного компонента для сплаву Ag–Au і показано, що внесок поверхневої дифузії у процес формування нанопористої структури зростає при збільшенні концентрації нерозчинного компонента.

Ключові слова: нанопористий метал, селективне розчинення, перколяція, кластер, фрактальні властивості, дифузія

This paper is devoted to the development of 3D percolation model for the simulation of the process of selective dissolution of two-component alloy. The diffusive restructuring of atoms of insoluble component is allowed in this model. The influence of the mechanism of restructuring on the percolation and fractal properties of porous structure was analyzed. The theoretical and experimental data of dependence of specific surface area on the initial concentration of insoluble component for Ag–Au alloy were compared. It was shown that the contribution of surface diffusion into the process of formation of nanoporous structure increases with the increasing of the concentration of insoluble component.

Key words: nanoporous metal, selective dissolution, percolation, cluster, fractal properties, diffusion

1. Rodriguez-Reinoso F., Sepulveda-Escribano A. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. – Elsevier Inc. – 2001. – 523 p.

2. *Tröndinger U., Möller G., Unger K.K.* Porous zirconia and titania as packing materials for high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A.* – 1990. – **535**. – P. 111–125.
3. *Deelder R.S., Hendricks P.J.H., Kroll M.G.F.* Preparation and application of porous packing materials for liquid-liquid chromatography // *Journal of Chromatography A.* – 1971. – **57**. – P. 67–76.
4. *Relative humidity sensors using porous SiC membranes and Al electrodes / Connolly E.J., Pham H.T.M., Groeneweg J. et al.* // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2004. – **100**. – P. 216–220.
5. *Jakubowicz J.* Formation of porous TiO₂ biomaterials in H₃PO₄ electrolytes // *Electrochemistry Communications.* – 2008. – **10**. – P. 735–739.
6. *Randomly constrained orientational order in porous glass / Iannacchione G.S., Crawford G.P., Zumer S. et al.* // *Physical Review Letters.* – 1993. – **71**. – P. 2595.
7. *Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption / P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake // J. Chem. Phys.* – 1991. – **95**. – P. 6151.
8. *Nano-structured materials produced from simple metallic alloys by phase separation / Mukherji D., Pigozzi G., Schmitz F. et al.* // *Nanotechnology.* – 2005. – **16**. – P. 2176–2187.
9. *Hench L.L., Clark D.E.* Physical chemistry of glass surfaces // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1978. – **28**. – P. 83.
10. *Scholze H.* Glass water interactions // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1988. – **102**. – P. 1–10.
11. *Masing G.* Zur Theorie der Resistenzgrenzen in Mischkristallen // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 1921. – **118**. – S. 193.
12. *Tamman G.* Die Chemischen und Galvanischen Eigenschaften von Mischkristallen und ihre Atomverteilung // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 1919. – **107**. – S. 1–240.
13. *Tamman G., Brauns E.* Verhalten von Gold und Seinen Legierungen mit Silber und Kupfer gegen Salpetersäure und Schwefelsäure // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 1931. – **200**. – S. 209–246.
14. *Forty J., Durkin P.* A micromorphological study of the dissolution of silver-gold alloys in nitric acid // *Philosophical Magazine A: Defects and mechanical properties.* – 1980. – **42**. – P. 295–318.
15. *Li R., Sieradzki K.* Ductile-brittle transition in random-porous Au // *Physical Review Letters.* – 1992. – **68**. – P. 1168–1171.
16. *The Dealloying Critical Potential / Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D. et al.* // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2002. – **149**. – P. 370–377.
17. *Erlebacher J., Sieradzki K.* Pattern formation during dealloying // *Scripta materialia.* – 2003. – **49**. – P. 991–996.
18. *Computer Simulations of Corrosion: Selective Dissolution of Binary Alloys / K. Sieradzki, R.R. Corderman, K. Shukla, R.C. Newman // Phil. Mag. A.* – 1989. – **59**. – P. 713–746.
19. *Sieradzki K.* Curvature Effects in Alloy Dissolution // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – **140**. – P. 2868–2872.
20. *Pickering H.W., Wagner C.* Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal // *J. Electrochem. Soc.* – 1967. – **114**. – P. 698–706.
21. *Erlebacher J.* Kinetic Rate Law Issues in the Morphological Relaxation of Rippled Crystal Surfaces, in Dynamics of Crystal Surfaces and Interfaces // Eds. P. Duxbury and T. Pence, Plenum. – 1997. – P. 24–28.
22. *Passivity breakdown and pitting corrosion of binary alloys / D.E. Williams, R.C. Newman, Q. Song, R.G. Kelly // Nature.* – 1991. – **350**. – P. 216.
23. *Nagatani T.* Structural transition in pitting corrosion of binary alloys // *Phys. Rev. A.* – 1992. – **45**. – P. 2480–2486.
24. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. Т. 1, 2. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1487 с.
25. *Элюот П.П.* Структуры двойных сплавов. Т. 1. – М.: Металлургия, 1970. – 456 с.
26. *Зозуля В.В.* Коллоидно-химические свойства пористых структур, формирующихся при селективном растворении системы Ag–Au. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11. – К., 2007. – 128 с.
27. *Hoshen J., Kopelman R.* Percolation and cluster distribution // *Phys. Rev. B.* – 1976. – **14**. – P. 3488.
28. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to Percolation Theory // 2nd ed., Taylor and Francis. – London. – 1994. – P. 72–73.
29. *Acharyya M., Stauffer D.* Effects of Boundary Conditions on the Critical Spanning Probability // *Int. J. Mod. Phys. C.* – 2009. – **9**. – P. 643–647.
30. *Jan N., Stauffer D.* Random Site Percolation in Three Dimensions // *Int. J. Mod. Phys. C.* – 1998. – **9**. – P. 341–347.
31. *Youjin D., Blüte H.W.J.* Monte Carlo study of the site-percolation model in two and three dimensions // *Phys. Rev. E.* – 2005. – **72**. – P. 016126.
32. *Scaling corrections: site percolation and Ising model in three dimensions / Ballesteros P.N., Fernandez L., Martin-Mayor V. et al. // Journal of Physics A.* – 1999. – **32**. – P. 1–13.
33. *Monte Carlo studies of percolation phenomena for a simple cubic lattice / Sur A., Lebowitz J.L., Marro J. et al. // Journal of Statistical Physics.* – 1976. – **15**. – P. 345–353.