

УДК 548.5.01; 534.2:539.2; 537.226.4

АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ НИТРИТА НАТРИЯ В ПОРАХ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ

© 2009 г. С. В. Барышников, Б. Ф. Борисов*, А. В. Гартвик*, А. Г. Горчаков*,
Е. В. Чарная*, В. Бельман**, Д. Михель**

*Благовещенский государственный педагогический университет
675000 Благовещенск, ул. Ленина 104*

**НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская 1*

***Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig
5, Linnestrasse, D-04103, Leipzig, Germany*

E-mail: gartwik@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.07 г.

Традиционным импульсно-фазовым акустическим методом исследованы плавление и кристаллизация нитрита натрия, внедренного в поры мезопористых силикатных матриц. Диаметр пор составил 20 Å, 37 Å и 52 Å. Измерения велись на частоте 3–8 МГц в температурном интервале 290–560 К. Наблюдалась аномалия температурной зависимости скорости ультразвука, соответствующие превращениям нитрита натрия. Превращения размыты по температуре и смещены вниз относительно точки T_b плавления объемного нитрита натрия, причем кристаллизация смещена сильнее, чем плавление. Обнаружен эффект приближения интервала плавления к T_b в процессе термоциклирования образца. Отмечена необратимость характера плавления. Получена размерная зависимость температуры плавления нитрита натрия. Наблюдавшиеся явления обсуждаются в рамках различных моделей размерного эффекта.

PACS: 62.65.+k; 64.70.Dv; 68.65.-k

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в физике конденсированного состояния существенно возрос интерес к исследованию различных процессов, протекающих в наноконпозиционных материалах. Одним из распространенных способов получения наноконпозитов является изготовление их на основе нанопористых силикатных матриц с последующим заполнением пор веществом.

Исследования в силикатных матрицах ведутся различными методами, среди которых самостоятельное положение занимают акустические акустические методы. Они продемонстрировали по сравнению с другими методами ряд преимуществ, к которым относятся: простота методик, быстрота получения информации, в случае изменяющегося поля температур – возможность вариации температуры и скорости ее изменения в широких интервалах и точность регулировки данных параметров, а также точность получаемых экспериментальных результатов. Важным следствием указанных преимуществ является возможность использования акустических методов для исследования кинетики процессов.

До настоящего времени акустические методы привлекались, в основном, для исследования протекающих в силикатных матрицах процессов плавления и кристаллизации веществ, внедренных в поры. Наблюдалась все характерные особенности данных превращений в условиях ограниченной геометрии: размытость их в температурных интервалах, понижение относительно точки плавления объема вещества, температурный гистерезис между плавлением и кристаллизацией. Фиксировались температуры начала и окончания акустической реакции на превращение, величина изменения скорости и ослабления ультразвуковых волн (УЗВ) в образцах.

Вплоть до середины 90-х гг. прошлого века акустические исследования плавления-кристаллизации в наноконпозитах проводились с использованием сдвиговых УЗВ [1]. Такой выбор основывался на том очевидном соображении, что сдвиговые волны гораздо более чувствительны к смене агрегатного состояния вещества, нежели продольные.

Наши исследования превращений ртути [2] и декана [3] в нанопористых матрицах показали недостаточность подобной аргументации: сдвиго-

вые и продольные волны обладали практически одинаковой чувствительностью. Кроме того, было показано [2–5], что на величину акустических эффектов влияет степень заполнения (Z) пор исследуемым веществом. Влияние этого параметра зависит от характера взаимодействия исследуемого вещества с матрицей. Несмачивающее матрицу вещество (ртуть в стекле) при уменьшении Z уравнивается в первую очередь в наиболее широких порах [4], в то время, как смачивающее вещество (декан, индий) при малых Z заполняет наиболее узкие поры [3, 5].

Чувствительность акустических методов к плавлению и кристаллизации веществ в порах изучалась на примерах матриц с различной структурой пор: а) сквозные поры макро- [6] и микропористых [1–5] стекол; б) взаимно изолированные [7] сферические поры в стекле; в) поры опалов [5, 8] между плотно упакованными шарами аморфного кремнезема. Однако вопрос о применимости методов акустики к исследованиям плавления-кристаллизации веществ в трубчатых порах мезопористых силикатных матриц оставался открытым.

В ряду исследуемых веществ особый класс представляют собой сегнетоэлектрики. Однако на сегодня публикаций, посвященных их свойствам в пористых матрицах, необоснованно мало.

В работах [9–11], посвященных ЯМР-исследованиям сегнетоэлектриков (в частности, нитрата натрия (NaNO_2)) в мезопористых силикатных матрицах, основное внимание уделялось параметрам сегнетоэлектрического фазового перехода и, отчасти, плавлению и кристаллизации NaNO_2 . Авторы [9–11] сообщают об эволюции от нагрева к нагреву некоторых свойств (температуры сегнетоэлектрического перехода, величины диэлектрической проницаемости) NaNO_2 по направлению к свойствам объемного NaNO_2 . Между тем, возможное конкретное применение низкоразмерных частиц сегнетоэлектриков в технике подразумевает наличие большего объема информации не только о сегнетоэлектрическом фазовом переходе, но и о комплексе всех остальных свойств в целом.

В данной работе представлены результаты акустических исследований плавления частиц NaNO_2 , внедренных в поры мезопористых решеток с различными характерными размерами пор.

ОБРАЗЦЫ. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Мезопористые силикатные матрицы типов MCM-41 и SBA-15, на основе которых были изготовлены образцы, представляют собой трубчатые структуры с параллельными одномерными порами. Поперечное сечение матрицы имеет вид пчелиных сот. Эффективный диаметр шести-

гранной одномерной поры составляет в данной работе: 37 Å (образец № 1), 20 Å (№ 2), 52 Å (№ 3). Образцы № 1 и № 2 были изготовлены на основе матрицы MCM-41, № 3 – на основе SBA-15.

Порошок мезопористых матриц (каждая песчинка – отдельная матрица) погружался в насыщенный водный раствор NaNO_2 . После проникновения раствора в поры смесь высушивалась и под давлением 6000–7000 кг/см² спрессовывалась в цилиндрические образцы с диаметром 8–10 мм и высотой цилиндра ~3 мм.

Температурные изменения скорости и ослабления продольных УЗВ в образцах фиксировались традиционным импульсно-фазовым акустическим методом [12] на продольных ультразвуковых волнах (УЗВ) в частотном диапазоне 3–8 МГц, в интервале температур 290–560 К. В качестве акустической склейки использовалась вакуумная смазка. Чувствительность к изменению скорости УЗВ имела порядок 5×10^{-4} . Одновременно фиксировался дополнительный коэффициент ослабления ультразвука в образце с точностью ~5 дБ/см. Погрешность измерения температуры ~0.1 К.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Исследования образца № 1

На рис. 1 представлены температурные зависимости относительного изменения скорости продольных УЗВ в образце при его нагревании от 290 К (температура плавления объемного NaNO_2 равна 544 К).

Как видно из рисунка, на начальном этапе нагрева образца скорость УЗВ уменьшается с температурой приблизительно линейно, а в высокотемпературном диапазоне, вплоть до 543 К, ее изменения носят более ярко выраженный, нелинейный характер.

Заметим, что нелинейность в зависимости $\Delta v(T)/v_0$ в каждом последующем цикле начинается при все более высоких температурах. Процесс нагрева прекращался, когда уровень сигнала приближался к уровню шума. При понижении температуры сигнал восстанавливался. Температурные зависимости дополнительного коэффициента ослабления УЗВ для 3-го и 4-го термоциклов представлены на рис. 2. Из него видно, что монотонное понижение добавочного коэффициента ослабления с температурой заканчивается резким скачком ~80 дБ/см. Сопоставление рис. 1 и рис. 2 показывает, что начало роста ослабления соответствует температуре начала нелинейного участка на зависимости $\Delta v(T)/v_0$.

Разброс экспериментальных точек не позволяет говорить о существенном температурном гистерезисе между ветвями нагрева и охлаждения.

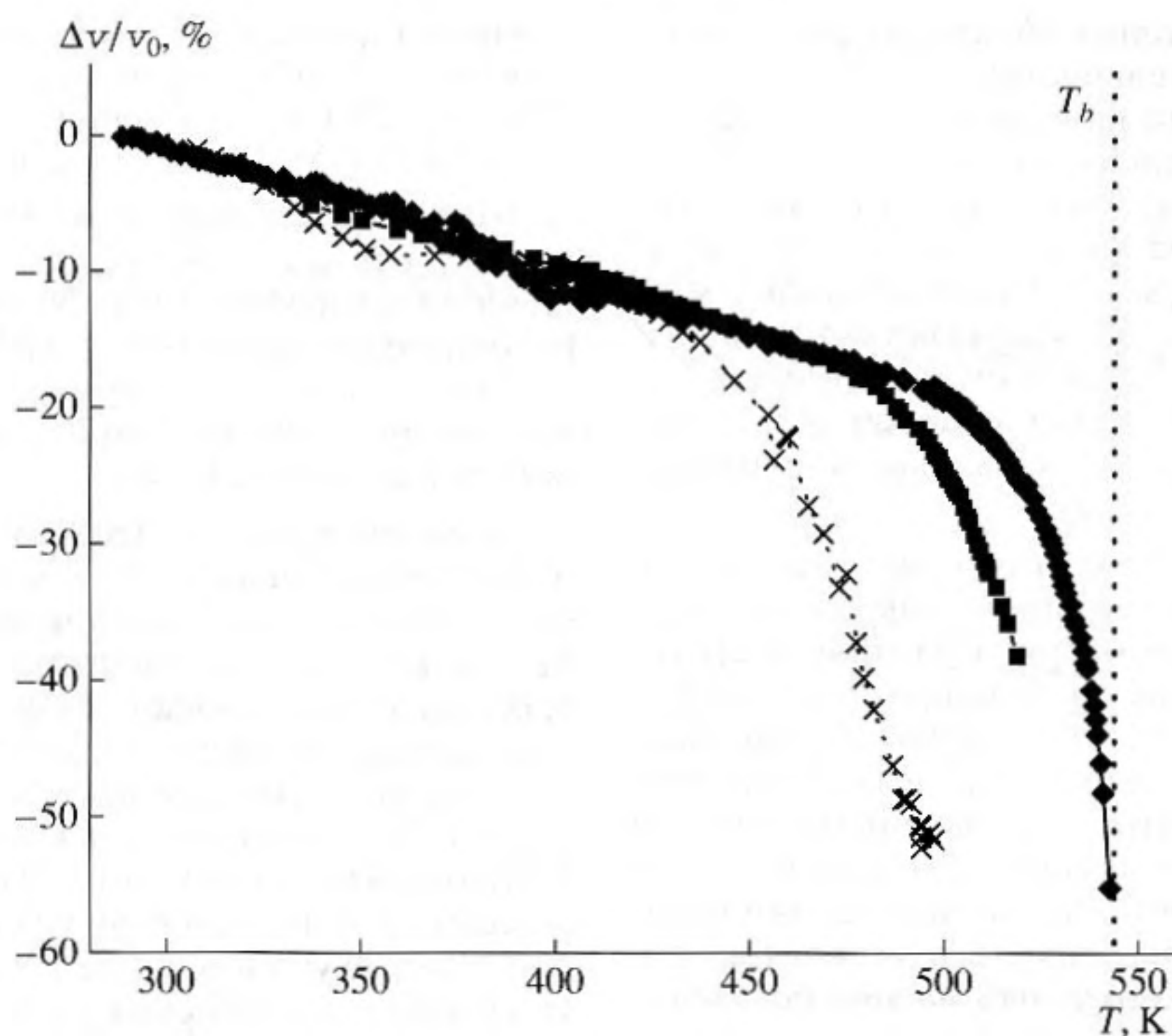


Рис. 1. Температурная зависимость скорости продольных УЗВ в образце № 1: кресты, квадраты и ромбы, соответственно, 1-ое, 2–3 и 4–11 нагревания.

Приведенные на рис. 1 зависимости имеют вид, характерный для плавления практически всех исследованных веществ в порах различных силикатных матриц (вода [13], галлий [2, 6, 8, 13, 14], ртуть [2, 4], индий [2, 5], водород [15], аргон [16], декан [3] и др.). Во всех перечисленных случаях резкое нелинейное уменьшение скорости УЗВ с температурой соответствовало процессу плавления вещества-наполнителя, что в большинстве работ было подтверждено методом ЯМР. Незначительные аномалии скорости УЗВ (рис. 1) в диапазоне 320–420 К мы относим на счет фазового перехода “жидкость-пар” содержащейся в порах воды.

В работах [9–11] были проведены ЯМР-исследования процесса плавления нанокристаллов NaNO_2 в различных матрицах, и в том числе – в образце, аналогичном нашему образцу № 1 [10, 11]. Авторы [9–11] указывают, что исследования велись ими после вынужденного предварительного прогрева образцов.

В согласии с обнаруженным в настоящей работе эффектом повышения от нагрева к нагреву температуры плавления частиц NaNO_2 , предварительный прогрев в работах [10, 11] в нашем случае можно рассматривать как первый нагрев, сдвигающий интервал плавления на ~40–50 К вверх по температуре (рис. 1). Приведенные в [10] температурные интервалы плавления действи-

тельно соответствуют интервалам второго-третьего термоциклов настоящей работы.

Таким образом, сравнение наших данных с данными [10] говорит об удовлетворительном соответствии результатов акустических и ЯМР-исследований.

Исследования образца № 2

На рис. 3 приведены результаты исследования образца № 2. Как видно из рисунка, в отличие от образца № 1, в образце № 2 температура плавления NaNO_2 от нагрева к нагреву не изменяется (сравни 1-й и 3-й циклы). Плавление происходит в температурном интервале 334–360 К (точки отклонения экспериментальных кривых от асимптот). Уменьшение скорости УЗВ в результате плавления составляет 3.6% (расстояние по вертикали между асимптотами при 347 К – средней температуре интервала плавления).

Отсутствие эволюции температуры плавления NaNO_2 позволило измерить границы температурного диапазона кристаллизации частиц (1-й цикл, сплошные кружки). Как видно из рисунка, кристаллизация происходит в температурном интервале 315–340 К, что на 19–20 К ниже интервала плавления. Столь заметная ширина петли гистерезиса при плавлении-кристаллизации NaNO_2 в порах ранее не наблюдалась. Прирост скорости УЗВ в результате кристаллизации составляет

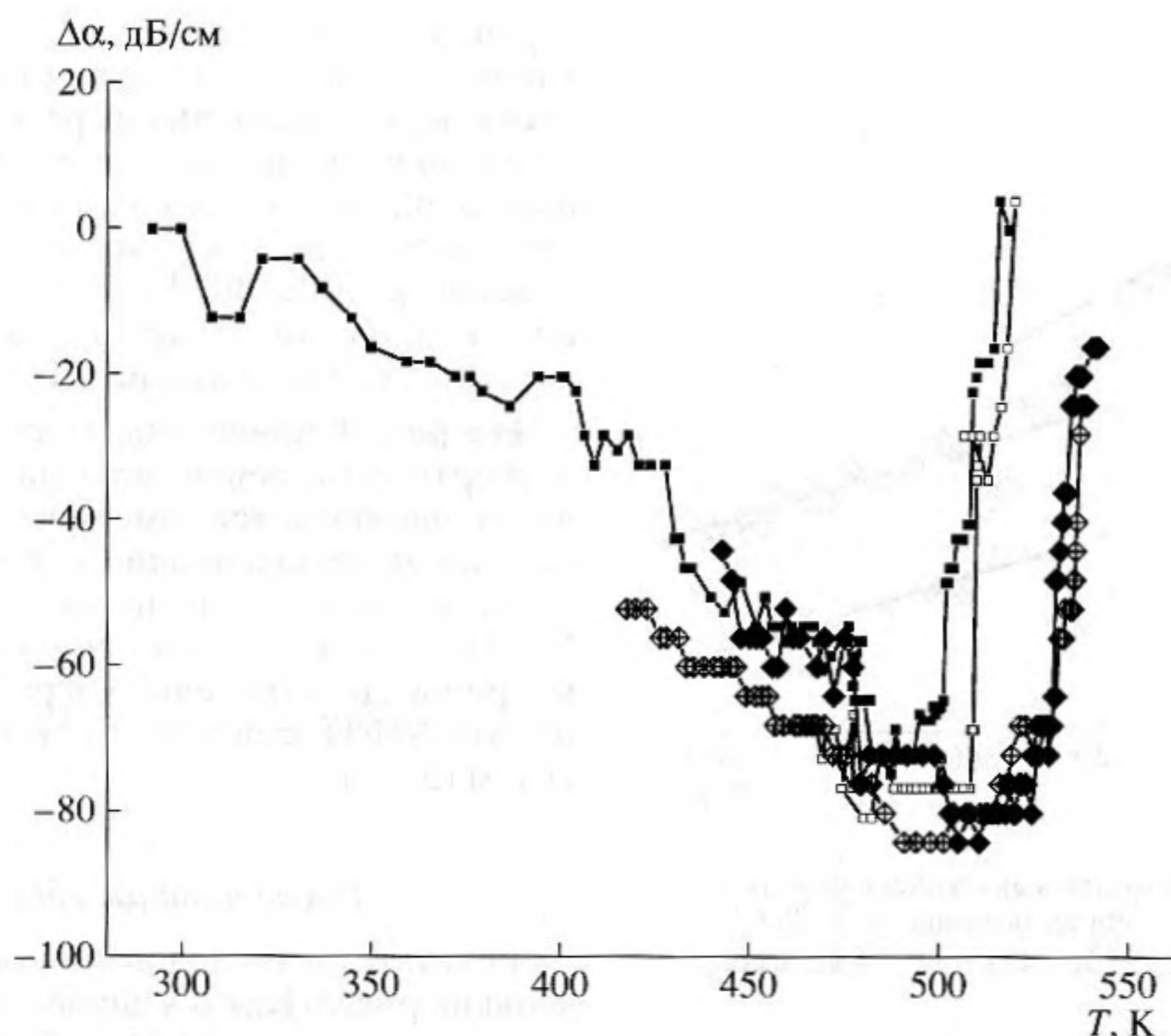


Рис. 2. Температурная зависимость дополнительного коэффициента ослабления в образце № 1: квадраты – 3-ий цикл, ромбы – 4–11 циклы.

4.1% (при $T = 328$ К, соответствующей середине интервала кристаллизации).

Данные второго цикла (рис. 3, треугольники) говорят о необратимости характера плавления NaNO_2 в порах, что в настоящей работе также установлено впервые.

Температура плавления объемного NaNO_2 $T_b = 544$ К. При нагреве выше 590 К он разлагается на N_2 , NO , NO_2 и Na_2O [17]. То есть, нагрев образца до относительно высоких температур может привести к уменьшению степени заполнения пор Z нитритом натрия. Другим механизмом уменьшения Z может быть испарение жидкого NaNO_2 .

Согласно теоретическим моделям плавления малых изолированных сферических частиц, основанным на уравнении Гиббса-Томсона или предположении о равновесии между твердой фазой, жидкостью и паром [18], а также согласно “геометрической” модели [19], температура плавления T_M понижается линейно с увеличением обратного диаметра частиц d^{-1} . В частности, из уравнения Гиббса-Томсона следует соотношение

$$\frac{T_M^0 - T_M}{T_M^0} = \frac{4\gamma_{sl}}{L\rho d}, \quad (1)$$

где T_M^0 – температура плавления в объемном образце, γ_{sl} – коэффициент поверхностного натяжения на границе твердой фазы и жидкости, L –

удельная теплота плавления и ρ – плотность частицы. Учет образования на поверхности частицы жидкого слоя, толщина которого растет с повышением температуры, (модель “жидкой шубы” [20, 21]) приводит к некоторому размытию процесса плавления и нелинейности в зависимости от

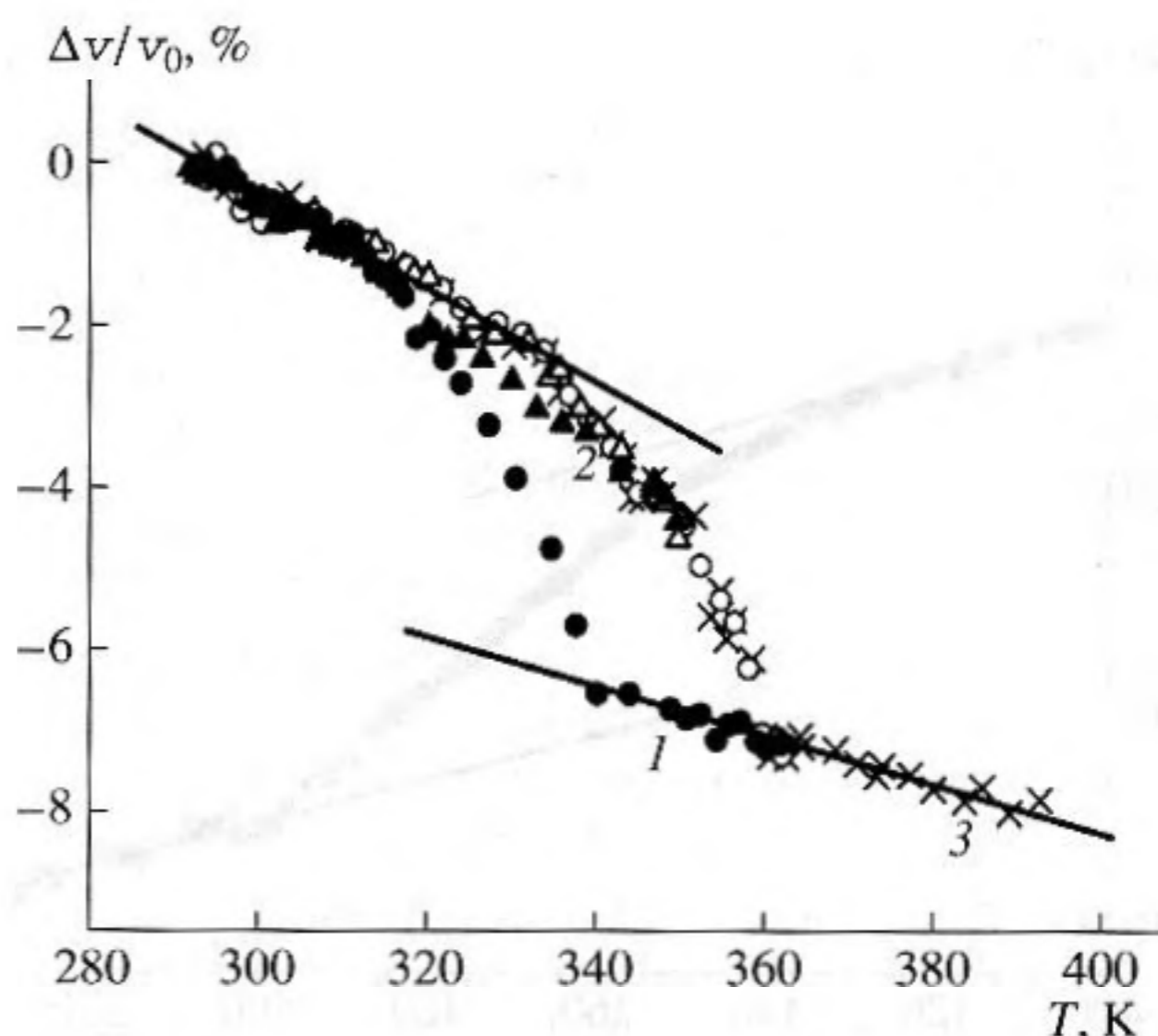


Рис. 3. Акустические исследования образца № 2. Порядок изменения температуры: 293 К – 362 К – 294 К (○, ● – 1-й цикл), 293 К – 350 К – 293 К (△, ▲ – 2-й цикл), 293 К – 393 К (× – 3-й цикл).

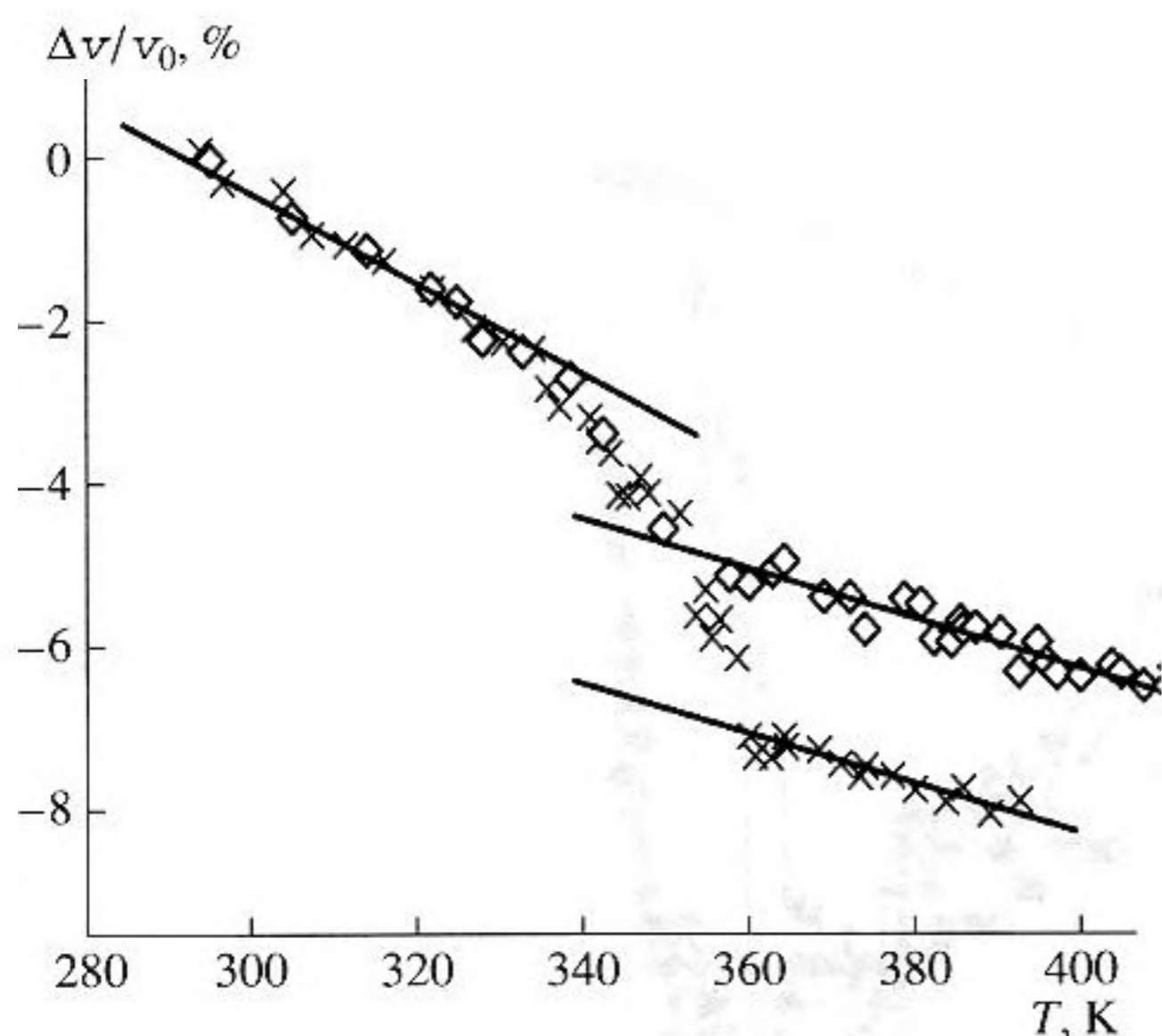


Рис. 4. Изменение параметров акустической реакции на плавление NaNO_2 в порах образца № 2: 293 К – 393 К (× – 3-й нагрев), 295 К – 427 К (◇ – 4-й нагрев).

d^1 , что не меняет общей тенденции: чем меньше частица, тем ниже температура ее плавления (и кристаллизации).

Уменьшение фактора Z , по имеющимся данным [2, 4, 5], должно сопровождаться сужением температурных интервалов фазовых переходов, то есть, уменьшением степени их размытия.

Смачивание материала матрицы наполнителем приводит к сужению интервалов плавления-кристаллизации за счет понижения температуры

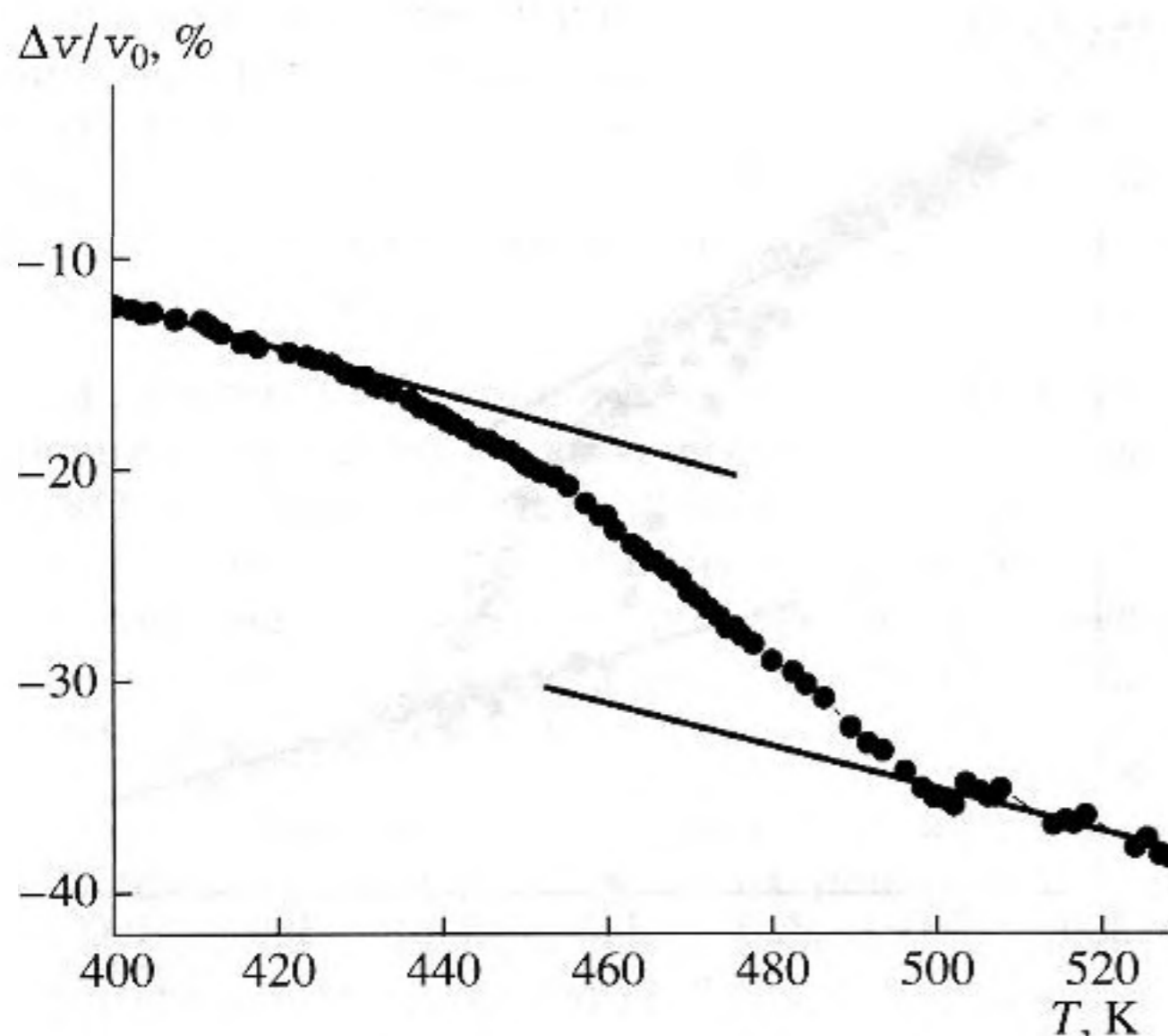


Рис. 5. Температурная зависимость относительного изменения скорости ультразвука в образце № 3 в режиме первого нагрева.

верхней границы фазового перехода (ФП), так как при уменьшении Z вещество перераспределяется в поры минимальных размеров [2, 5]. При несмачивании вещество занимает наиболее крупные поры и поэтому сужение интервалов ФП происходит за счет увеличения температуры нижней границы ФП [2, 4]. В обоих случаях сужение интервалов сопровождается ослаблением акустической реакции на ФП.

На рис. 4 приведены результаты третьего и четвертого нагревов образца № 2. В четвертом цикле наблюдается заметное сужение интервала плавления по сравнению с третьим, что в свете вышесказанного позволяет характеризовать NaNO_2 как вещество, смачивающее материал матрицы. Действительно, в работе [22] определено, что NaNO_2 смачивает поверхность стекла под углом $(5 \pm 2)^\circ$.

Исследования образца № 3

Результаты исследования образца № 3 приведены на рис. 5. Как и в случае с образцом № 1, интервал плавления NaNO_2 в образце № 3 от нагрева к нагреву монотонно приближался к точке плавления объемного NaNO_2 . При первом нагреве границы интервала плавления соответствовали 429 К и 499 К (точки отклонения экспериментальной кривой от линейных асимптот). Понижение скорости УЗВ в результате плавления составило 12.6% (расстояние между асимптотами при температуре 464 К, соответствующей середине интервала плавления).

Размерная зависимость температуры плавления

На рис. 6 сведены результаты исследования всех трех образцов (светлые символы). Ординаты

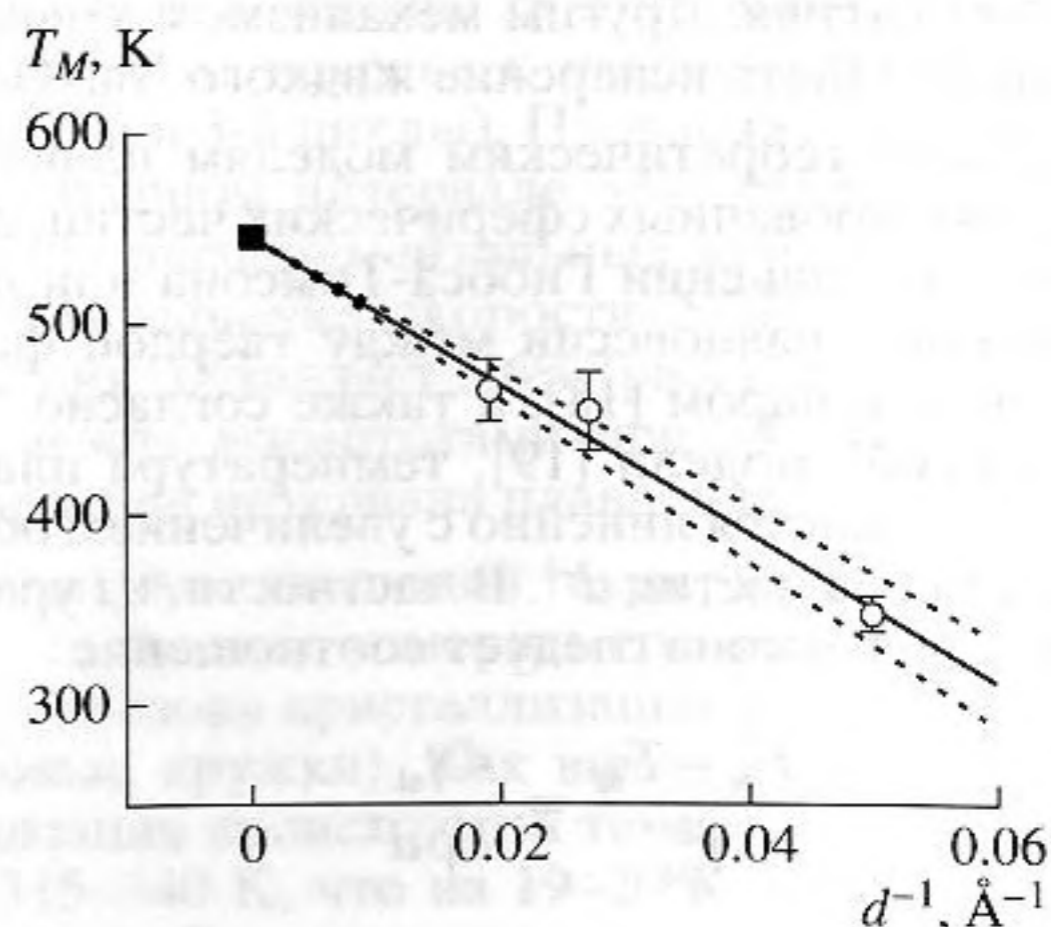


Рис. 6. Размерная зависимость температуры плавления NaNO_2 в порах: ■ – данные для объемного образца, ○ – данные настоящей работы.

точек соответствуют средним температурам интервалов плавления. Темным символом обозначена температура плавления (T_b) объемного NaNO_2 .

Как видно, полученные экспериментальные результаты в пределах ошибок хорошо связываются прямой линией со значением T_b . Это указывает на то, что при описании плавления частиц NaNO_2 в порах мезопористых решеток предпочтение следует отдавать моделям геометрического термодинамического размерного эффекта, а не модели “жидкой шубы”. Зависимость $T_M(d^{-1})$ имеет следующее численное выражение:

$$T_M(d^{-1}) = k_M d^{-1} + T_b = \\ = -(3870 \pm 250)d^{-1} + 544 = -(3900 \pm 300)d^{-1} + 544.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показано следующее:

а) акустические методы достаточно эффективны при исследовании фазовых переходов “плавление-кристаллизация” веществ, внедренных в мезопористые решетки;

плавлению NaNO_2 в порах мезопористых матриц соответствует уменьшение скорости продольных УЗВ и увеличение коэффициента их ослабления;

б) плавление кристаллов NaNO_2 в порах мезопористых силикатных матриц размыто по температуре и смещено в низкотемпературную область относительно точки плавления объемного NaNO_2 , причем с увеличением обратного диаметра пор средняя температура плавления NaNO_2 понижается линейно;

на примере образца № 2 показано, что между плавлением и кристаллизацией термически не обработанных образцов может существовать значительный температурный гистерезис и что процесс плавления NaNO_2 в порах носит необратимый характер;

в) данные, полученные акустическим методом, позволили обнаружить эффект эволюции температуры плавления NaNO_2 в процессе термоциклирования, что ранее не наблюдалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-02-00189).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warner K., Beamish J.R. Frequency dependence of sound propagation in superfluid-filled porous media // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 21. P. 15896–15908.
2. Гартвик А.В. Исследования плавления и кристаллизации ртути, индия и галлия в нанопори-

стых матрицах. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н. 01.04.07. СПб. 2005.

3. Борисов Б.Ф., Гартвик А.В., Горчаков А.Г., Никулин Ф.В., Поваляев М.Б., Чарная Е.В. Акустические исследования плавления и кристаллизации декана в пористых стеклах. Сб. трудов XVI сессии РАО. М: ГЕОС. 2005. Т. 1. С. 12–14.
4. Борисов Б.Ф., Гартвик А.В., Никулин Ф.В., Чарная Е.В. Акустические исследования плавления и кристаллизации наночастиц ртути в пористых стеклах // Акуст. журн. 2006. Т. 52. № 2. С. 172–178.
5. Борисов Б.Ф., Гартвик А.В., Кумзеров Ю.А., Никулин Ф.В., Поваляев М.Б., Чарная Е.В. Ультразвуковые исследования фазовых переходов “плавление-кристаллизация” индия в порах синтетического опала. Сб. трудов XV сессии РАО. М: ГЕОС. 2004. Т. 1. С. 140–143.
6. Borisov B.F., Charnaya E.V., Hoffman W.D., Michel D., Shelyapin A.V., Kumzerov Yu.A. Nuclear magnetic resonance and acoustic investigations of the melting-freezing phase transition of gallium in a porous glass // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3377–3386.
7. Недбай А.И., Ходжахонов И.Т., Чарная Е.В. Аномалии скорости ультразвука при фазовых превращениях в галоидно-медных фотохромных стеклах // Акуст. журн. 1988. Т. 34. № 1. С. 181–182.
8. Dereppe J.M., Борисов Б.Ф., Чарная Е.В., Шеляпин А.В., Нассар М.М., Кумзеров Ю.А. Акустические исследования плавления и затвердевания галлия, введенного в матрицу опала // ФТТ. 2000. Т. 42. № 1. С. 184–187.
9. Tien C., Чарная Е.В., Барышников С.В., Lee M.K., Sun S.Y., Michel D., Bohlmann W. Эволюция NaNO_2 в пористых матрицах // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2224–2228.
10. Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Baryshnikov S.V., Sun S.Y., Michel D., Bohlmann W. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 104105–(1–6).
11. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В., Tien C., Lee M.K., Bohlmann W., Michel D. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // ФТТ. 2006. Т. 48. № 3. С. 551–557.
12. Гитис М.Б., Михайлов И.Г., Шутилов В.А. Измерение температурной зависимости скорости звука в твердых образцах малых размеров // Акуст. журн. 1969. Т. 15. № 1. С. 28–32.
13. Борисов Б.Ф., Грузман М.Р., Чарная Е.В. Акустические исследования фазовых переходов “плавление-затвердевание” воды и галлия в пористом стекле. В сб. Акустика неоднородных сред. Новосибирск, 1997. с.
14. Borisov B.F., Charnaya E.V., Gartvik A.V., Tien C., Kumzerov Yu.A., Lavrent'ev V.K. Peculiarities of galli-

- um crystallization in confined geometry // ФТТ. 2004. Т. 46. № 12. С. 2210–2215.
15. Schindler M., Detringer A., Kondo Y., Robell F. Hydrogen in porous Vycor glass // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 17. P. 11451–11461.
16. Molz E., Wong A.P.Y., Chan M.H.W., Beamish J.R. Freezing and melting of fluids in porous glasses // Phys. Rev. B. 1993. ser. III. V. 48. № 9. P. 5741–5750.
17. Кнунянц И.Л. (ред.); Химическая энциклопедия в пяти томах. М.: Науч. изд-во “Большая советская энциклопедия”. 1992. Т. 3. С. 183.
18. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: “Наука”; 1982. С.
19. Molz E., Wong A.P.Y., Chan M.H.W., Beamish J.R. Freezing and melting of fluids in porous glasses // Phys. Rev. B. 1993. Ser. III. V. 48. № 9. P. 5741–5750.
20. Buffat Ph., Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. № 6. P. 2287–2297.
21. Charnaya E.V., Tien Cheng, Lee M. K., Kumzerov Yu.A. NMR studies of metallic tin confined within porous matrices // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 144101.
22. Иванцов В.А. Исследование процессов образования дефектной и доменной структур при выращивании профилированных кристаллов сегнетоэлектрика нитрита натрия. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н. 01.04.07. Л.: 1988.