

УДК 537.311.32

НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β -AgI

В.В. Томаев, Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
tvaza@mail.ru

Аннотация: С использованием обменной реакции водных растворов AgNO_3 и KI синтезирован наноструктурированный порошок β -AgI. Определен размер кристаллов методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что порошок β -AgI, модифицированный в шаровой вибрационной мельнице VIBRATOR GM-945B, состоит из мелких γ -AgI (30÷70 нм) и крупных β -AgI (500÷1000 нм) нанокристаллов. Большинство мелких кристаллов расположено на поверхности крупных.

Ключевые слова: наномодифицирование, галогениды серебра, иодид серебра, механохимическая обработка, наночастица, ионная проводимость.

Введение

Механохимические методы стимулируют структурные превращения [1,2]. При этом возрастает химическая активность, как вследствие увеличения поверхности, так и в результате создания дефектов в кристаллической решетке [3-6].

При исследовании наночастиц следует особое внимание уделять межфазному взаимодействию и возможности модификации поверхности зерен [7-18]. Последний аспект подробно рассмотрен в настоящей работе на примере иодида серебра [9-11].

Методика эксперимента

Для проведения исследований в качестве исходного материала был использован мелкокристаллический порошок β -AgI, полученный с использованием обменной реакции водных растворов AgNO_3 и KI [7].

Часть мелкокристаллического порошка β -AgI была механомодифицирована в шаровой вибрационной мельнице VIBRATOR GM-945B. В камеру в форме полый стальной сферы объемом 11,5 см³ помещались два стальных шара диаметром 0,8 см. Колебания камеры происходили с частотой 50 Гц и амплитудой 0,5 см. Время механомодифицирования составляло 30 мин.

С помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP с полевым катодом и сканирующего ионного гелиевого микроскопа Zeiss ORION был оценен размер и исследована морфология поверхности отдельных кристаллов, как в исходных порошках иодида серебра, так и в модифицированных.

Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью дифрактометра Thermo ARL X'TRA в режиме θ - θ (излучение CuK_{α}) с длиной волны $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ в диапазоне углов $2\theta = 15 \div 70^\circ$ с шагом 0.04° при постоянном времени счета – 2 сек/точка. Дифференциальный термический анализ проводился на приборе «Термоскан-1».

Полученные результаты

Методом сканирующей электронной микроскопии было исследовано два типа порошков: 1 – образцы исходного порошка β -AgI (рис. 1 а); 2 – образцы порошка β -AgI после механомодифицирования в шаровой мельнице (рис. 1 б).

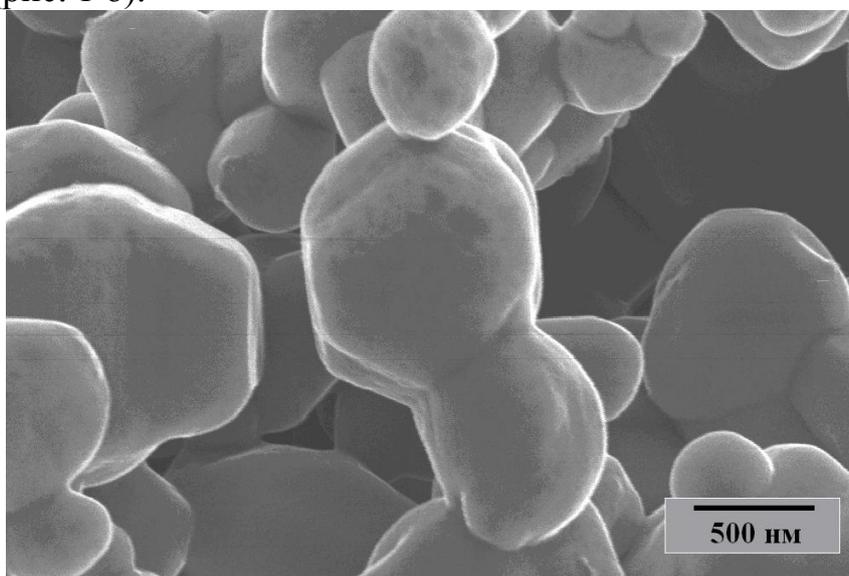


Рис. 1 а. Морфология исходных частиц

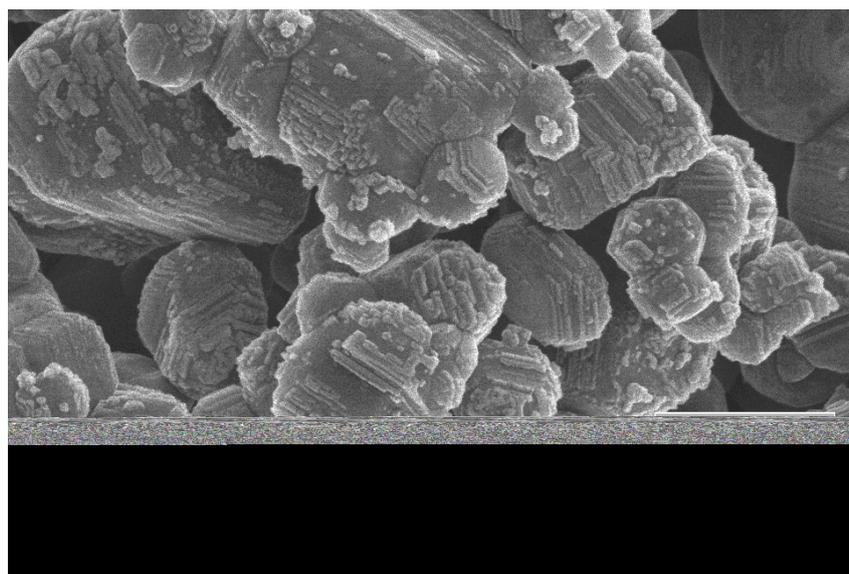


Рис. 1 б. Морфология модифицированных частиц

На рис. 1а представлена микрофотография поверхности порошка исходного иодида серебра. Диапазон изменения размера частиц порошков составляет 500÷1000 нм. Для них характерна слабо выраженная кристаллическая огранка. Это обусловлено неравновесными условиями выращивания кристаллов.

На рис. 1б представлена микрофотография поверхности порошкообразного иодида серебра после механомодифицирования в шаровой мельнице. Диапазон изменения размера частиц порошка практически не изменился и составляет по-прежнему 500÷1000 нм.

На рис. 2 приведены рентгенограммы исходного и измельченного порошка β -AgI. Для идентификации фаз были использованы базы данных PDF-2 [19], а также результаты работ [9-11,14].

На рентгенограмме исходного образца можно наблюдать рефлекс, относящийся исключительно к низкотемпературной фазе β -AgI, а рентгенограмма модифицированного образца характеризуется как наличием уширенных пиков, так и уменьшением их интенсивностей. Анализ рентгенограммы модифицированного образца согласно [9-11,14,19] свидетельствует о наличии в порошке β - и γ -фаз AgI.

Оценка размера кристаллов для измельченного порошка с помощью формулы Селякова-Шерера [20] (табл. 1) проводилась на основании данных по трем самым интенсивным рентгеновским пикам (см. рис. 2), максимумы которых соответствуют углам 23,72°; 39,24°; 46,35°. Для мелких кристаллов γ -AgI средний размер составляет ~55 нм, что согласуется с результатами электронной микроскопии (~40 нм).

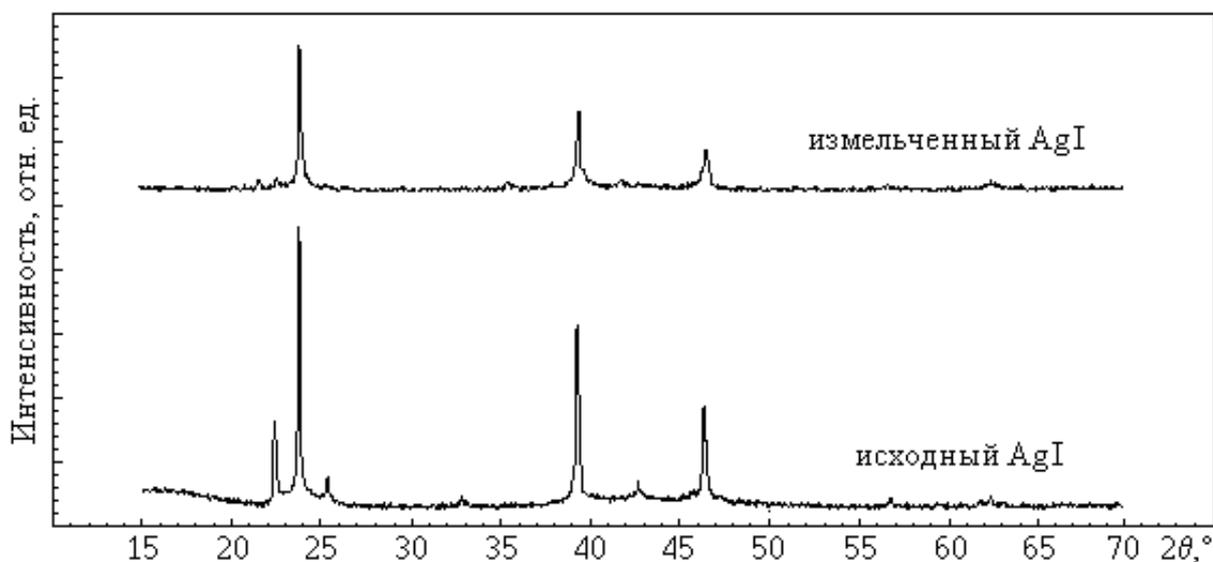


Рис. 2. Рентгенограммы порошков AgI

В табл. 2 представлены результаты изменения параметра решетки исходных кристаллов β -AgI в процессе механомодифицирования. После измельчения исходных кристаллов происходит уменьшение параметров решетки вновь полученных кристаллов.

Таблица 1. Размер кристаллов в измельченном образце

d , (nm) (23,72°)	d , (nm) (39,24°)	d , (nm) (46,35°)	d_{cp} , (nm)
64	58	43	55

Таблица 2. Результаты изменения параметра решетки. Здесь: a , c – параметры решетки; $\Delta a/a$, $\Delta c/c$ – относительное изменение параметра измельченного порошка AgI по сравнению с исходным

Образец	a , Å	$\Delta a/a$, %	c , Å	$\Delta c/c$, %
AgI _{исх}	4,58063	-	7,50208	-
AgI _{изм}	4,53971	0,89	7,47877	0,31

При комнатной температуре AgI существует в двух кристаллических модификациях γ (структура сфалерита) и β (структура вюрцита). Для температур выше 147°C характерна высокопроводящая α фаза (кубическая объемно-центрированная решетка) [21].

Свойства механомодифицированного иодида серебра заметно отличаются от свойств исходного β -AgI. Об этом, в частности, свидетельствуют термограммы (рис. 3). Для исходного образца наблюдается тепловой эффект при температуре 147°C, который связан с фазовым переходом $\beta \rightarrow \alpha$. Для механомодифицированного образца характерны сдвиг эффекта по температуре (135°C) и его уширение. Это можно объяснить наличием двух фазовых переходов. Один соответствует переходу $\beta \rightarrow \alpha$ при температуре 147°C, а другой - переходу $\gamma \rightarrow \beta$ при температуре 135°C.

В пользу данной гипотезы свидетельствует формирование ступеней на поверхности крупных частиц (рис. 4). Механизм их образования укладывается в рамках модельных представлений [22-24]. На рис. 4 приведены также элементарные ячейки для рассмотренных фаз.

Согласно [25] при осаждении из растворов с избытком ионов Ag^+ получают преимущественно кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой, а с избытком ионов I^- – с гексагональной решеткой. Кроме того, аэрозольные частицы AgI в зависимости от размера имеют разную структуру (гексагональную при $r < 20$ нм и кубическую при $r > 30$ нм) [26].

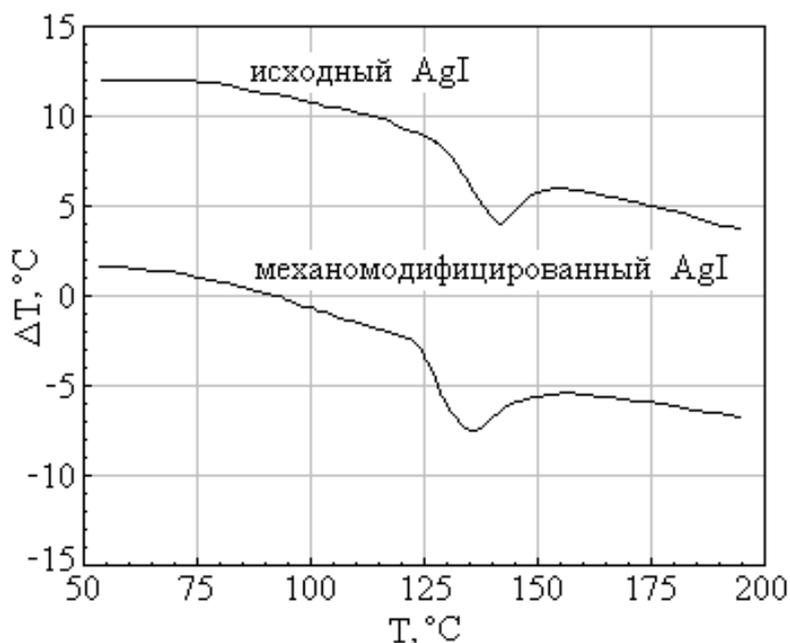


Рис. 3. Термограммы исходного и механомодифицированного порошков AgI

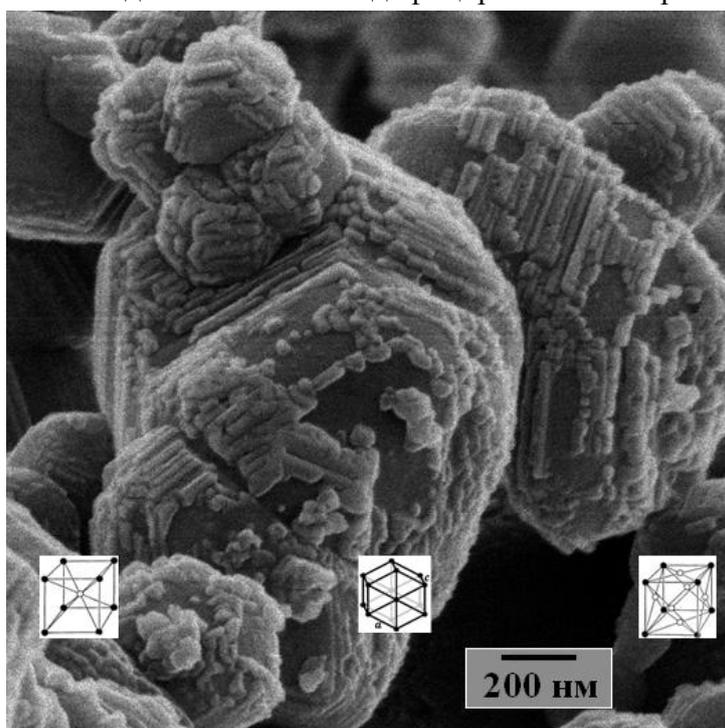


Рис. 4. Морфология поверхности частиц β - AgI после механообработки

В [27] сообщалось о переходе $BaTiO_3$ в кубическую симметрию при уменьшении размера кристаллов до 49 нм. Согласно [28] при уменьшении размера кристаллов происходит стабилизация до комнатных температур высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 . Наличие двух фазовых переходов относящихся к иодиду серебра в нанокompозитах состава $(1-x)AgI-xAl_2O_3$ наблюдали также авторы [9,10,14].

Заключение

В результате механохимической активации исходных частиц β -AgI диаметром 500–1000 нм происходит их перекристаллизация без заметного изменения размера. Кроме того, на поверхности частиц образуются более мелкие кристаллы со средним размером ~ 40 нм. Элементный состав, оцененный методом количественного рентгеновского микроанализа, как исходного порошка β -AgI, так и измельченного, соответствует стехиометрическому соединению AgI. Механомодифицирование наночастиц β -AgI размером 500÷1000 нм стимулирует два процесса: огранку исходных нанокристаллов без заметного изменения их размера и формирование на их поверхности более мелких кристаллов γ -AgI с характерным размером ~ 40 нм. Методом механомодифицирования получен композитный порошок, состоящий из полиморфных фаз (γ и β) иодида серебра. За счет варьирования их соотношения возможно создание наноматериалов перспективных для создания ионных источников тока, высокочастотных конденсаторов, сенсоров газа и т.д.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 12-03-00742-а и 12-03-00770-а с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ.

Библиографический список:

1. **Авакумов, Е.Г.** Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 306 с.
2. **Бутягин, П.Ю.** Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 12. – С. 1031-1043.
3. **Болдырев, В.В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.
4. **Сайфуллин, Р.С.** Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
5. **Ениколопов, Н.С.** Твердофазные химические реакции и новые технологии / Н.С. Ениколопов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 3. – С. 586-594.
6. **Хайнике, Г.** Трибохимия / Г. Хайнике; пер. с англ. под ред. М.Г. Гольфенда. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
7. **Иванов-Шиц, А.К.** Ионика твердого тела: в 2 т. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Издательство СПбГУ, 2000. Т. 1. – 616 с.
8. **Иванов-Шиц, А.К.** Ионика твердого тела: в 2-х т. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – СПб.: Издательство СПбГУ, 2010. Т. 2. – 1000 с.
9. **Lee, J.-S.** A mesoscopic heterostructure as the origin of the extreme ionic conductivity in AgI: Al₂O₃ / J.-S. Lee, St. Adams, J. Maier // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137. – P. 1261-1266.
10. **Уваров, Н.Ф.** Стабилизация аморфных фаз в ионпроводящих нанокompозитах // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 6. – С. 970-975.

11. **Guo, Y.-G.** Preparation and characterization of AgI nanoparticles with controlled size, morphology and crystal structure / Y.-G. Guo, J.-S. Lee, J. Maier // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 26-32. – P. 2467-2471.
12. **Sata, N.** Enhanced ionic conductivity and mesoscopic size effects in heterostructures of BaF₂ and CaF₂ / N. Sata, N.Y. Jin-Phillipp, K. Eberl, J. Majer // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154-155. – P. 497-502.
13. **Liang, C.C.** Conduction characteristics of the lithium iodide-aluminum oxide solid electrolytes / C.C. Liang // *Journal of Electrochemical Society*. – 1973. – V. 120. – P. 1289-1292.
14. **Уваров, Н.Ф.** Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
15. **Тверьянович, Ю.С.** Многослойные ион-проводящие пленки на основе чередующихся нанослоев Ag₃Si, AgI и Ag₂S, AgI / Ю.С. Тверьянович, М.Д. Бальмаков, В.В. Томаев и др. // *Физика и химия стекла*. – 2008. – Т. 34. – № 2. – С. 196-202.
16. **Томаев, В.В.** Получение и исследование нанокompозитных пленок 0,7AgI • 0,3ZnO / В.В. Томаев, Ю.С.Тверьянович, М.Д. Бальмаков и др. // *Физика и химия стекла*. – 2009. – Т. 35. – № 6. – С. 881-888.
17. **Томаев, V.V.** Preparation and investigation of ion-conducting nanocomposite materials based on the aerosil-silver iodide system / V.V. Tomaev, A.T. Nakusov and E.G. Zemtsova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2009. – V. 36. – № 1. – P. 92-99.
18. **Томаев, V.V.** Ionic conductivity of (As₂Se₃)_{1-x}(AgHal)_x(Hal=I, Br) nanocomposites / V.V. Tomaev, Yu. S. Tver'yanovich, M.D. Bal'makov et al // *Glass Physics and Chemistry*. – 2009. – Т. 36. – № 4. – P. 455-462.
19. Электронная база порошковых рентгенографических данных PDF-2. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>.
20. **Вест, А.** Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. / А. Вест; пер. с англ. под редакцией Ю. Д. Третьякова. – М.: Мир, 1988. Ч. 1. – 558 с.
21. **Укше, Е.А.** Твердые электролиты / Е. А. Укше, Н.Г. Букун. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
22. **Гиббс, Дж.** Термодинамика. Статистическая механика / Дж. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584с.
23. **Фолмер, М.** Кинетика образования новой фазы. / М. Фолмер. –М.: Главная редакция физико-математической литературы, 1988. – 206 с.
24. **Лодиз, Р.** Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. – М.: Мир, 1974. – 540 с.
25. **Мейер, К.** Физико-химическая кристаллография / К. Мейер. – М.: Металлургия, 1972. – 480с.
26. **Джеймс, Т.** Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
27. **Акопян, И.Х.** Исследование фазового состава микрокристаллов AgI методами экситонной спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии / И.Х. Акопян, Б.В. Новиков, С.А. Соболева // *Физика твердого тела*. – 1998. – Т. 40. – № 5. – С.852-854.
28. **Schlag, S.** Size driven phase transition in nanocrystalline BaTiO₃ / S. Schlag, H.F. Eicke. // *Solid State Communications*. – 1994. – V. 91. – № 11. – P. 883-887.