

УДК 544.72

DOI 10.31429/vestnik-19-1-70-74

Вклад автоадсорбции в межфазную энергию биметаллической наночастицы на границе с расплавом

Л. П. Арефьева  

Донской государственный технический университет, пл. Гагарина 1, Ростов-на-Дону, 344000, Россия

✉ Арефьева Людмила Павловна; e-mail: ludmilochka529@mail.ru

Получено выражение, позволяющее вычислить вклад автоадсорбции биметаллической наночастицы для границы раздела со слоем собственного расплава. Проанализированы размерная и концентрационная зависимости энергии автоадсорбции на примере системы палладий–платина. Показано, что вклад автоадсорбции по порядку величины одинаков со значениями межфазной энергии и, следовательно, его учет приведет к улучшению согласия расчетных и экспериментальных данных по межфазной энергии и краевому углу смачивания системы кристалл–расплав.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА автоадсорбция, биметаллические наночастицы, межфазная энергия, расплав.

ФИНАНСИРОВАНИЕ Исследование не имело спонсорской поддержки.

ПОЛУЧЕНО 13 февраля 2022 г. **ПРИНЯТО** 17 марта 2022 г. **ПУБЛИКАЦИЯ** 30 марта 2022 г.

ЦИТИРОВАНИЕ Арефьева Л. П. Вклад автоадсорбции в межфазную энергию биметаллической наночастицы на границе с расплавом // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2022. Т. 19. № 1. С. 70–74. DOI 10.31429/vestnik-19-1-70-74

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© Автор(ы), 2022. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Contribution of Autoadsorption to the Interfacial Energy of a Bimetallic Nanoparticle at the Interface with the Melt

Ludmila P. Arefieva 

Don State Technical University, Gagarin sq. 1, Rostov-on-Don, 344000, Russia

✉ Ludmila P. Arefieva; e-mail: ludmilochka529@mail.ru

An expression is obtained that makes it possible to calculate the contribution of the adsorption of intrinsic atoms of the components of a bimetallic nanoparticle for the interface with a layer of its own melt. For calculations, only two characteristics of the components are used – the gram-atom volume and the heat of fusion. It was believed that the properties of the alloy were subject to Vegard's rule. The dependence of the heat of fusion on the particle size was not taken into account. The size and concentration dependences of the autoadsorption energy are analyzed using the palladium-platinum system as an example. It is shown that the contribution of autoadsorption is of the same order of magnitude as the values of the interfacial energy and, therefore, taking it into account will improve the agreement between the calculated and experimental data on the interfacial energy and the wetting angle of the crystal-melt system.

KEYWORDS autoadsorption, bimetallic nanoparticles, interfacial energy, melt.

FUNDING The study did not have sponsorship.

RECEIVED 13 February 2022. **ACCEPTED** 17 March 2022. **PUBLISHED** 30 March 2022.

CITE AS Arefieva L. P. Contribution of autoadsorption to the interfacial energy of a bimetallic nanoparticle at the interface with the melt. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2022, vol. 19, no. 1, pp. 70–74. DOI 10.31429/vestnik-19-1-70-74

The author(s) declare no competing interests.

© The Author(s), 2022. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

Равновесная адсорбция собственных атомов, то есть автоадсорбция, является самопроизвольным процессом. Во многих работах межфазная энергия на границе с разными средами определяется относительно эвимолекулярной поверхности, то есть поверхности, для которой величина автоадсорбции равна нулю [1–4]. Однако, в реальных системах происходит постоянное изменение поверхностной концентрации компонентов, так как система находится в состоянии динамического равновесия со средой, наблюдаются явления диффузии и сегрегации [5–8]. Также для двух- и многокомпонентных систем наблюдается преимущественная автоадсорбция одного компонента [9, 10]. Несмотря на то, что явление автоадсорбции играет заметную роль в

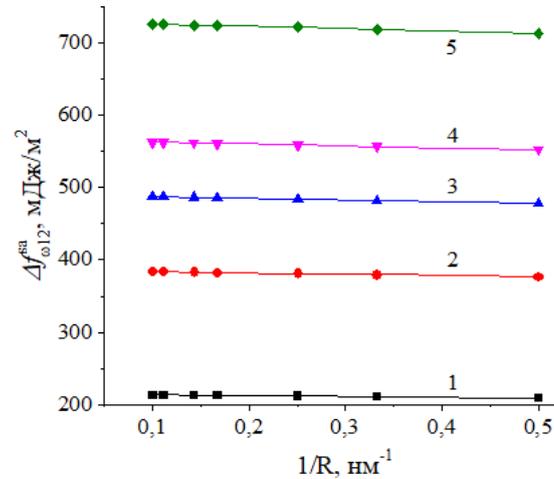


Рис. 1. Вклад автоадсорбции в межфазную энергию наночастиц Pd_xPt_{1-x} на границе со слоем собственного расплава толщиной 2 нм в зависимости от обратного радиуса 1 — 100 % Pd, 2 — 33 % Pt, 3 — 53 % Pt, 4 — 67 % Pt, 5 — 100 % Pt

формировании границы раздела фаз, и, следовательно, в технологии получения и стабилизации наночастиц, работ по изучению вклада автоадсорбции в межфазную энергию наночастиц мало [5, 9–12].

В работе [5] из уравнения адсорбции Гиббса для границы раздела, считающейся отдельной фазой, получено выражение, описывающее автоадсорбцию однокомпонентной системы. Автоадсорбция проходит в две стадии. Первая стадия заключается в сублимации атома в газовую фазу с расходом энергии (теплоты сублимации). Вторая — в его конденсации в качестве адсорбированного атома с выделением энергии, равной теплоте испарения с обратным знаком. В таком случае вклад автоадсорбции записывается в виде [5]

$$\Delta f_{\omega}^{sa} \approx -0,5 N_A^{-1/3} V_A^{-2/3} \Omega_f, \quad (1)$$

где N_A — число Авагадро, $V_A = M_A \rho^{-1}$ — грамм-атомный объем, M_A — атомная масса, Ω_f — разность молярных теплот сублимации и испарения, коэффициент 0,5 показывает, что адсорбционный слой считается наполовину разупорядоченным.

Применив в рассуждениях [5] для биметаллической наночастицы, получим следующее выражение

$$\Delta f_{\omega}^{sa} \approx -0,5 N_A^{-1/3} \left(V_A^{-2/3} \Omega_{fA} x_A + V_B^{-2/3} \Omega_{fB} x_B \right). \quad (2)$$

Здесь A и B — индексы компонентов, V_A и V_B — грамм-атомные объемы, Ω_{fA} и Ω_{fB} — разность значений молярной теплоты сублимации и испарения компонентов, x_A и x_B — объемные доли компонентов.

В работе [2] показано, что теплота испарения и сублимации не зависят от размера наночастиц. Поэтому в расчет принималась только зависимость плотности металлов от размера, что позволило оценить размерную зависимость энергии автоадсорбции.

По формуле (2) проведены расчеты вклада автоадсорбции в межфазную энергию двухкомпонентной наночастицы палладий–платина на границе со слоем собственного расплава толщиной 2 нм и проанализирована его зависимость от радиуса частицы и концентрации компонентов сплава (рис. 1, 2).

Вклад автоадсорбции на границе нанокристалл–расплав имеет один порядок величин с межфазной энергией [3, 4] и составляет 15 % и 30 % от величины поверхностной энергии нанокристаллов чистых палладия и платины соответственно в случае контакта с вакуумом.

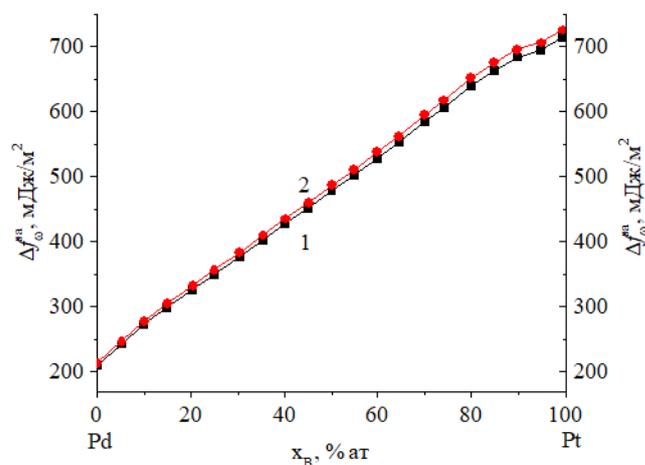


Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии автоадсорбции наночастиц $\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}$ на границе с собственным расплавом толщиной 2 нм: 1 — $R = 1$ нм, 2 — $R = 5$ нм

Как видно из рис. 1, зависимость вклада автоадсорбции от обратного радиуса линейна. Подобный вид зависимости позволяет определить вклад автоадсорбции для плоской поверхности макрокристалла сплава. Например, для сплава $\text{Pd}_{0,33}\text{Pt}_{0,67}$ при $R = \infty$ или $1/R \rightarrow 0$ $\Delta f_\omega^{sa} = 565$ МДж/М².

Графики на рис. 2 показывают, что зависимость энергии автоадсорбции сплава $\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}$ от концентрации второго компонента нелинейна. При уменьшении содержания палладия до 40 % и менее вклад автоадсорбции увеличивается неравномерно, что дает основания предполагать более высокую поверхностную активность палладия и преимущественную адсорбцию его атомов на поверхности наночастицы.

Полученные результаты показывают значительное влияние адсорбции собственных атомов на межфазную энергию двухкомпонентных частиц в расплаве. Как следствие, учет вклада автоадсорбции приведет к изменению рассчитанных величин температур фазового перехода плавление–кристаллизация [13, 14] и позволит провести более корректное моделирование структуры наночастицы, то есть предсказать появление структуры типа «ядро-оболочка» либо Янус-структуры. Также, используя уравнение Юнга и данные о поверхностной энергии и поверхностном натяжении сплава в твердом и жидком состоянии, можно провести оценку угла смачивания.

Литература [References]

1. Васильев С.А., Романов А.А., Востров Н.В., Скопич В.Л., Савина К.Г. Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2019, вып. 11, с. 436–442. [Vasilyev S.A., Romanov A.A., Vostrov N.V., Skopich V.L., Savina K.G. Molecular dynamics study of size dependences of melting and crystallization heats of platinum and palladium nanoclusters. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2019, no. 11, pp. 436–442. (in Russian)]
2. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Кульпин Д.А., Базулев А.Н., Соловьев Д.А. Исследование теплоты испарения наночапель. *Альманах современной науки и образования*, 2008, № 1, с. 187–189. [Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kulpin D.A., Bazulev A.N., Soloviev D.A. Study of the heat of evaporation of nanodroplets. *Al'manakh sovremennoy nauki i obrazovaniya = Almanac of modern science and education*, 2008, no. 1, pp. 187–189. (in Russian)]
3. Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г. Межфазная энергия нанокристаллов сплавов палладий-платина на границе с жидкой фазой. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*,

- 2017, т. 17, № 1, с. 124–127. [Aref'eva L.P., Shebzukhova I.G. Interfacial energy of nanocrystals of palladium-platinum alloys at the boundary with the liquid phase. *Fundamental'nyye problemy radioelektronnogo priborostroyeniya = Fundamental problems of radioelectronic instrumentation*, 2017, vol. 17, no. 1. pp. 124–127. (in Russian)]
4. Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г. Межфазная энергия металлических нанокристаллов на границе со слоем конечной толщины. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2018, т. 18, № 1, с. 62–65. [Aref'eva L.P., Shebzukhova I.G. Interfacial energy of metallic nanocrystals at the boundary with a layer of finite thickness. *Fundamental'nyye problemy radioelektronnogo priborostroyeniya = Fundamental problems of radioelectronic instrumentation*], 2018, vol. 18, no. 1, pp. 62–65. (in Russian)]
 5. Яковлев В.М., Крестелев А.И. Об учете вклада автоадсорбции при оценках межфазной энергии системы твердый металл-собственный расплав. *Письма в журнал технической физики*, 1998, т. 24, № 5, с. 81–83. [Yakovlev V.M., Krestelev A.I. Allowance for the contribution of self-adsorption in estimates of the interphase energy in a solid-metal-own-melt system. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki = Technical Physics Letters*, 1998, vol. 24, no. 3, pp. 201–202. (in Russian)]
 6. Благин А.В., Лунина М.Л., Нефедов В.В., Попова И.Г. Физико-химические аспекты формирования многокомпонентных твердых растворов в неоднородном тепловом поле. *Инженерный вестник Дона*, 2020, № 5, с. 4. [Blagin A.V., Lunina M.L., Nefedov V.V., Popova I.G. Physico-chemical aspects of the formation of multicomponent solid solutions in an inhomogeneous thermal field. *Inzhenernyy vestnik Dona = Engineering Bulletin of the Don*, 2020, no. 5, pp. 4. (in Russian)]
 7. Задошенко Е.Г., Оленина К.В., Часникова А.А. Получение и адсорбционные характеристики наноразмерных ферритов никеля и меди. В: *Материалы национальной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники»*, 2020, с. 1860–1862. [Zadoshenko E.G., Olenina K.V., Chasnikova A.A. Obtaining and adsorption characteristics of nanosized ferrites of nickel and copper. *Materialy natsional'noy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Aktual'nyye problemy nauki i tekhniki" = Proceedings of the national scientific-practical conference "Actual problems of science and technology"*, 2020, pp. 1860–1862. (in Russian)]
 8. Бутенко В.И. Технологическая совместимость материалов поверхностного слоя деталей. В: *Материалы XI Международной научно-технической конференции ассоциации технологов-машиностроителей «Инновационные технологии машиностроения в транспортном комплексе»*, 2020, с. 18–22. [Butenko V.I. Technological compatibility of materials of the surface layer of parts. In: *Materialy XI Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii assotsiatsii tekhnologov-mashinostroyiteley "Innovatsionnyye tekhnologii mashinostroyeniya v transportnom komplekse" = Proceedings of the XI International Scientific and Technical Conference of the Association of Mechanical Engineering Technologists "Innovative technologies of mechanical engineering in the transport complex"*, 2020, pp. 18–22. (in Russian)]
 9. Андреев Ю.Я. Автоадсорбция атомов и обогащение вакансиями поверхностного слоя металлов. *Журнал физической химии*, 2000, т. 74, № 5, с. 913–916. [Andreev Yu.Ya. Autoadsorption of atoms and the enrichment of the surface layer of metals in vacancies. *Zhurnal fizicheskoy khimii = Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol. 74, no. 5, pp. 913–916. (in Russian)]
 10. Андреев Ю.Я. Равновесная адсорбция собственных атомов (автоадсорбция) на низкоиндексных гранях монокристалла бинарного сплава металлов с гранецентрированной кубической структурой. *Журнал физической химии*, 2002, т. 76, № 2, с. 338–343. [Andreev Yu.Ya. Equilibrium adsorption of intrinsic atoms (autoadsorption) on low-index faces of a binary alloy of face-centered cubic metals. *Zhurnal fizicheskoy khimii = Journal of Physical Chemistry*, 2002, vol. 76, no. 2, pp. 338–343. (in Russian)]
 11. Юров В.М. Поверхностная энергия и автоадсорбция. *Тенденции развития науки и образования*, 2020, № 65-2. С. 6–9. [Yurov V.M. Surface energy and autoadsorption. *Tendentsii razvitiya nauki i obrazovaniya = Trends in the development of science and education*, 2020, no. 65-2. pp. 6–9. (in Russian)]
 12. Дохов М.П. О пределах применимости уравнений Юнга. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2021, т. 23, № 2, с. 218–222. [Dokhov M.P. On the limits of applicability of Young's equations. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 218–222. (in Russian)]
 13. Dokhov M.P. Wettability of solid nickel by melted chlorides of alkaline and alkaline earth metals and their interfacial characteristics. *European Journal of Natural History*, 2018, iss. 5, pp. 59–62.
 14. Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г. Влияние поверхностных межфазных характеристик на поведение фазовой диаграммы наночастиц сплава палладий-платина. *Физико-химические аспекты*

изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2020, № 12, с. 243–251. [Aref'eva L.P., Shebzukhova I.G. The influence of surface interphase characteristics on the behavior of the phase diagram of nanoparticles of the paladium-platinum alloy. *Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov = Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 2020, no. 12, pp. 243–251. (in Russian)]

15. Aref'eva L.P., Dolgachev Y.V. Phase diagram of nanoparticles of palladium-platinum alloys. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 1029, Dynamics of Technical Systems (DTS 2020) 11–13 September 2020, Rostov-on-Don, Russia, p. 012058. DOI [10.1088/1757-899X/1029/1/012058](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1029/1/012058)