

ROMANIAN ACADEMY

INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY "Ilie Murgulescu"

Splaiul Independentei 202, P.O.Box. 12-194, 060021 Bucharest, Romania



Laboratory of Chemical Thermodynamics

***Influenta dimensiunii particulelor asupra
stabilitatii si energeticii fazelor de oxizi:
Aplicatii la evaluarea diagramelor de faze si la
caracterizarea materialelor nanocompozite***

Prezinta:

Dr. Speranta Tanasescu

Seminar national "nano" - 20 martie 2008

CUPRINS

- **Ce este specific la nivel Nano?**
- **De ce studiul parametrilor energetici?**
 - Metode experimentale
 - **Rezultate experimentale**
 - Concluzii

Nanostructura:

- **Exista o dimensiune critica a particulelor de la care fiecare proprietate incepe sa se modifice**
- **Fiecare proprietate poate fi modificata in conditii controlate**
- **Pentru aplicatiile materialelor multifunctionale, trebuie luata in considerare schimbarea mai multor proprietati.**



*NMP Nanosciences, Nanotechnologies, Materials
and new Production Technologies
Characterisation of nanostructured materials*





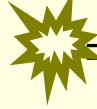
*Rolul parametrilor energetici in determinarea
stabilitatii si reactivitatii materialelor micro si
nanostructurate*

Dimensiuni critice

Categoria particulelor	Dimensiune
Conglomerate	Particule cu un diametru mediu $< 10\mu\text{m}$ ($\mu\text{m} = \text{micron}$)
Fine	Particule cu diametrul mediu $< 2,5\mu\text{m}$
Ultrafine (Nanoparticule)	Particule cu diametrul mediu $< 0,1\mu\text{m}$ ($< 100\text{nm}$)

Influenta dimensiunii particulelor asupra parametrilor energetici

■ *Contributii la intelegerea urmatoarelor aspecte:*

-  ⇒ Influenta dimensiunii particulelor asupra stabilitatii de faza si energeticii fazelor polimorfe de oxizi?
-  ⇒ Sunt suficiente cuprinzatoarele actuale ale bazelor de date/diagramelor de faze pentru a fi utilizate in evaluarea materialelor multifunctionale?
-  ⇒ In ce masura proprietatile termodinamice ale materialelor nanocompozite pot fi evaluate pornind de la proprietatile componentelor cu dimensiuni nano?
 - ⇒ Care sunt conditiile de mediu care favorizeaza fenomenele la scala nano si cum trebuie regandita modelarea termodinamica?
-  ⇒ Care este influenta diferitelor variabile compositionale asupra energeticii fazelor de oxizi nanostructurati?
-  ⇒ Sunt corespunzatoare modelele existente privind defectele de structura pentru a explica formarea defectelor in nanomateriale?

Tehnici experimentale pentru masuratori termodinamice

Calorimetrie

Marimi molare integrale

- Calduri de reactie
- Capacitati calorice
- Calduri de transformare

Metode electrochimice (FEM + Titrare coulometrica)

Marimi termodinamice standard de formare

- Energii
- Enthalpii
- Entropii

Marimi molare partiale

Masuratori de echilibru

Marimi molare partiale

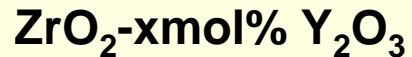
- Energii
- Enthalpii
- Entropii

- +
- Potentiale chimice
 - Activitati termodinamice
 - Presiuni partiale

Titrare redox pentru determinarea starii de oxidare in compusii cu valenta mixta

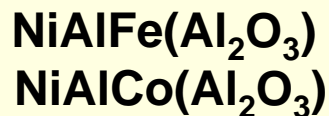
- Valenta medie a Mn in perovskitii complexi La-Mn
- Corelatii cu stoichiometria oxigenului

Materiallele studiate



Sintetizate prin metoda de coprecipitare chimica, dimensiunea initiala a cristalitelor 8-13 nm, urmata de calcinarea la diferite temperaturi si pentru diferite perioade de timp si apoi racite inainte de testare

**Institute of Metallurgy and
Materials Science
“Aleksander Krupkowski”
Polish Academy of Sciences**



**PROIECT CEEEX “NANOGRAF”-
coordonat de IMNR
Dir. Proiect Dr. Roxana Piticescu**

Termodinamica nanosistemelor

Nanomaterialele sunt termodinamic metastabile (in ceea ce priveste entalpia si energia libera Gibbs) in raport cu materialele cristaline bulk.

$$\begin{aligned}G_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{)} &= H_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{)} - TS_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{K)} \\G_{\text{suprafata}} \text{ (J/g)} &= G_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{)} \times \text{aria suprafetei (m}^2\text{/g)} \\&= (H_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{)} - TS_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{K)}) \times \text{aria suprafetei (m}^2\text{/g)} \\G_{\text{suprafata}} \text{ (J/mol)} &= G_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{)} \times \text{aria suprafetei (m}^2\text{/mol)} \\&= (H_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{)} - TS_{\text{suprafata}} \text{ (J/m}^2\text{K)}) \times \text{aria suprafetei (m}^2\text{/mol)}\end{aligned}$$



Datorita corelatiei dintre cresterea metastabilitatii si variatia energiei de suprafata, **intersectarea (incrucisarea) domeniilor de stabilitate termodinamica este un fenomen specific la nivel nano.**

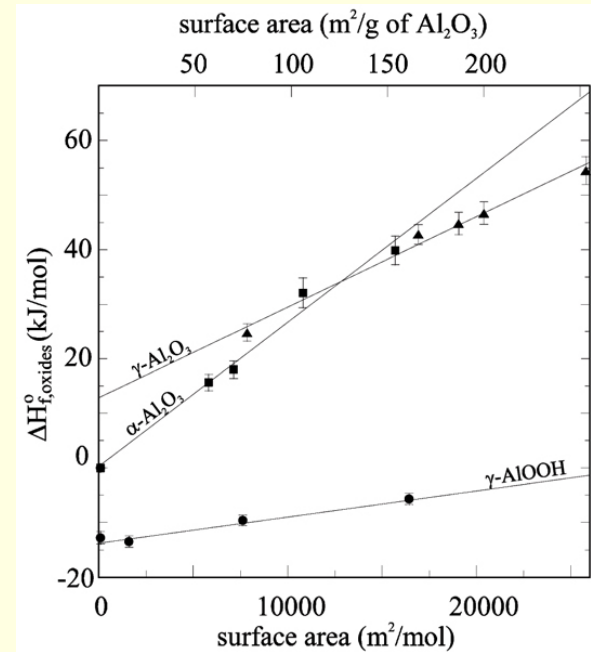
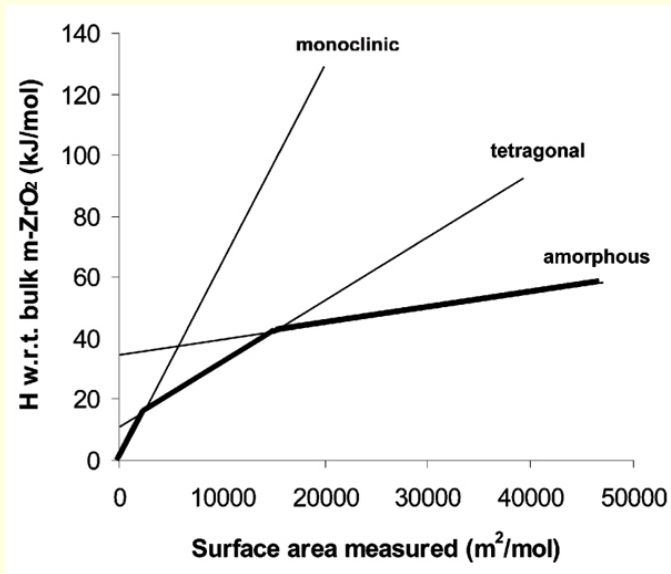
In general, fazele metastabile polimorfe au energii de suprafata mai mici

Tabelul 1

Entalpiile de suprafata si entalpiile de transformare corespunzatoare diferitelor forme polimorfe ale oxidului de aluminiu si dioxidului de zirconiu

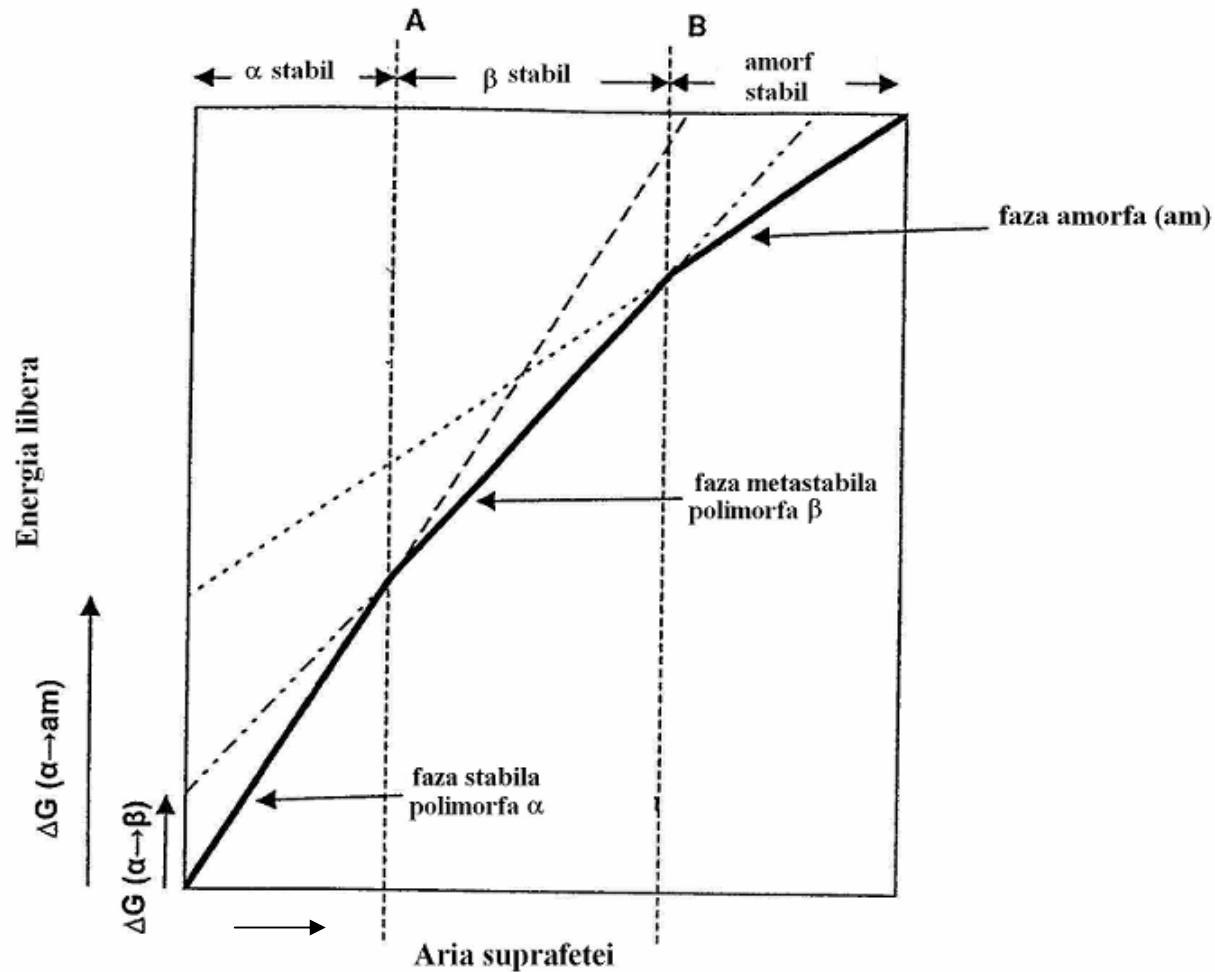
Oxidul	ΔH_s (Entalpia de suprafata J/m ²)	ΔH_{transf} (Entalpia transformarii de faza kJ/mol)	Suprafata specifica (m ² /mol)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.6 ± 0.2	0	<10000
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.7 ± 0.1	13.4 ± 2.0 ($\alpha - \gamma$)	>10000 la 298 K >7500 la 800 K
AlOOH (boehmite)	0.5 ± 0.1	4.9 ± 2.4	5140
ZrO ₂ (monoclinic)	6.5 ± 0.2	0	coarse
ZrO ₂ (tetragonal)	2.1 ± 0.05	9.5 ± 0.4	4313-5545
ZrO ₂ (amorf)	0.5 ± 0.05	34 ± 4	37700

Laboratory of Chemical Thermodynamics



Laboratory of Chemical Thermodynamics

Reprezentarea schematica a modificarii valorilor energiei libere (intersectare a domeniilor de stabilitate a diferitelor faze polimorfe) in sistemele cu nanoparticule



Termodinamica nanoparticulelor 1

Implicatii pentru stabilitatea de faza si energetica fazelor polimorfe

Stabilitatea
de faza

Controlul polimorfismului
la scara nano

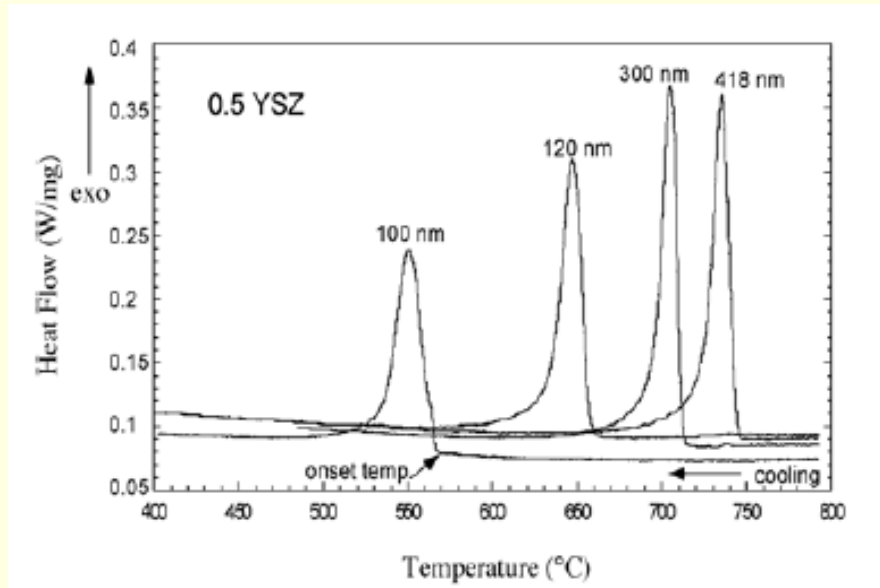


Gasirea unor cai noi
de modificare controlata
a proprietatilor

Nanoparticulele sunt adesea forme polimorfe ale materialului bulk, avand proprietati fizice si chimice diferite

Laboratory of Chemical Thermodynamics

- Masuratori HTDSC - probe YSZ cu dimensiuni diferite ale cristalitelor



Deplasarea punctelor tranzitiei de faza T → T+TM catre temperaturi mai coborate o data cu scaderea dimensiunii cristalitelor

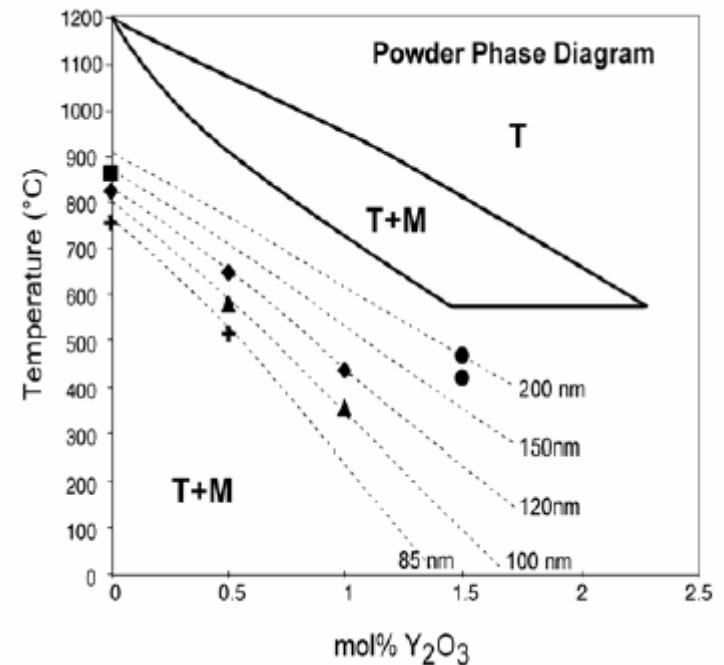


Diagrama de faze dependenta de dimensiunea particulelor. Liniile solide apartin unei diagrame standard ZrO₂-Y₂O₃ (zona mai bogata in ZrO₂). Liniile punctate reprezinta modificarea liniei superioare a limitei de faza pentru dimensiuni diferite ale particulelor

Termodinamica nanosistemelor 2

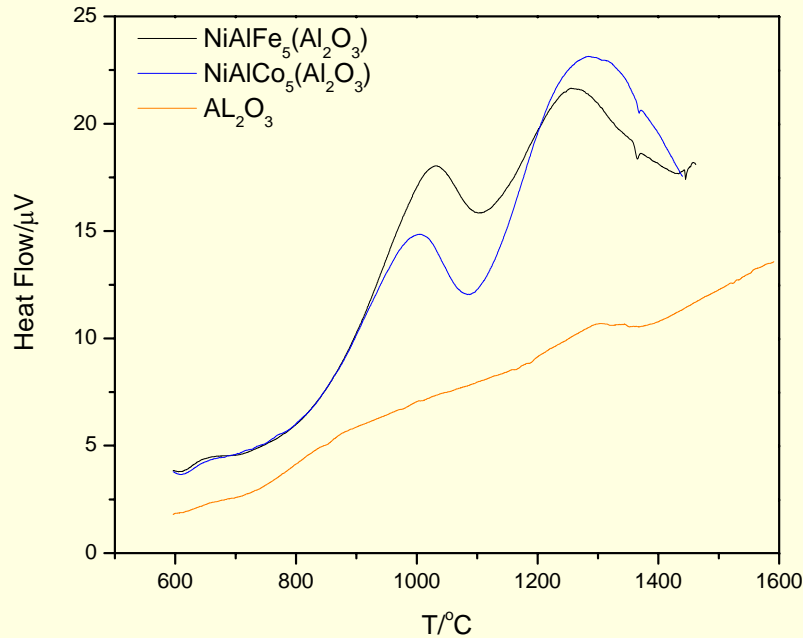
Efectul dimensiunii particulelor asupra proprietatilor termodinamice



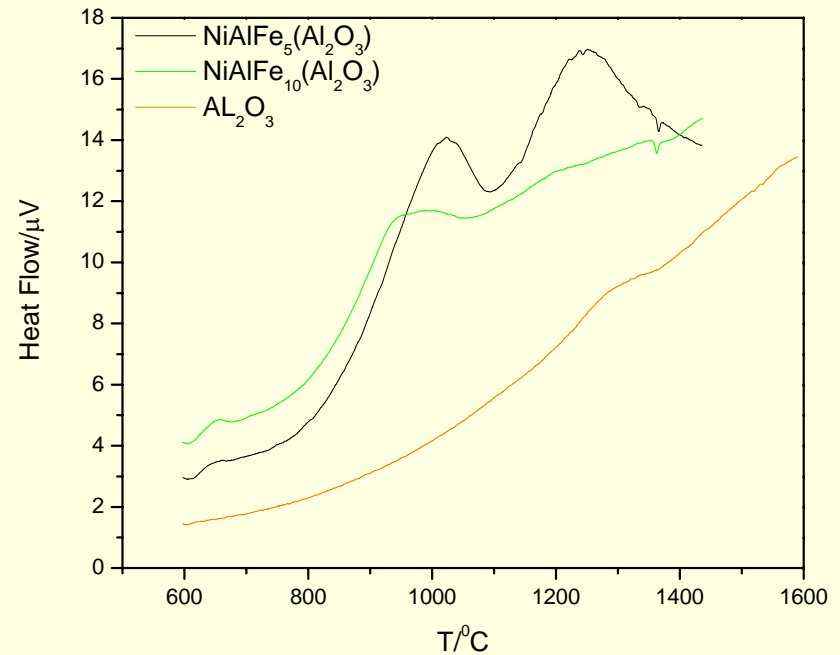
- Cerinta reevaluarii diagramelor de faze considerand o noua variabila: dimensiunea particulelor/cristalitelor

■ Masuratori HTDSC - probe NiAl(Me)(Al₂O₃)

NiAlFe(Al₂O₃); NiAlCo(Al₂O₃)



Influenta naturii dopantului



Influenta concentratiei dopantului

Rezultatele evidentiaza transformarea reconstructiva prin nucleere, transformare prin care atomii de oxigen se rearanjeaza intr-o structura hexagonala pentru a forma alpha alumina stabila termodinamic.

Laboratory of Chemical Thermodynamics

Proba	Vit de incalzire (grd/min)	Caldura de transformare (Peak 1) (J/g)	T_{Onset} (°C)	T_{Peak} (°C)	Caldura de transformare (Peak 2) (J/g)	T_{Onset} (°C)	T_{Peak} (°C)
NiAlFe ₅ (Al ₂ O ₃)	20	-469.322	881	1013	-638.067	1138	1255
NiAlCo ₅ (Al ₂ O ₃)	20	-478.231	851	988	-1362.05	1124	1266
NiAlFe ₁₀ (Al ₂ O ₃)	20	-342.283	842	940			
Al ₂ O ₃	20				-56.7848	1201	1284

Termodinamica nanosistemelor 3

Studiul proceselor la interfata

Prezenta defectelor punctuale si modificarea concentratiei acestora cu temperatura pot fi corelate direct cu posibilitatea de precipitare a metalului utilizat ca dopant (in special Fe), ceea ce explica modificarea temperaturii de transformare de faza in functie de concentratia dopantului.

Energiile de formare a defectelor in starea nanocristalina

Intelegerea proceselor la interfata corespunzatoare interactiilor Fe-Fe, Fe-Al, NiAlFe si a secventelor posibile de formare a aluminei la interfata NiAlFe- Al_2O_3 in conditiile tratamentului termic

Corelatii intre stabilitatea termodinamica, morfologie, compozitie, conditiile de sinteza; corelatii cu proprietatile electrice si magnetice

Concluzii

- Comportarea termodinamica a materialelor oxidice micro si nanostructurate este dependenta atat de **compozitia chimica**, cat si de **nanocristalinitate**.
- Noile aspecte legate de puternica dependenta a proprietatile termodinamice de **dimensiunea particulelor** evidentiaza **cerinta reevaluarii diagramelor de faze in functie de aceasta noua variabila**.
- Studiul energeticii fazelor polimorfe de oxizi poate fi socotit ca un prim pas in vederea **gasirii unor cai noi de modificare controlata a proprietatilor**. Doparea cu diferite elemente si descresterea dimensiunii particulelor s-au dovedit a fi metode eficiente.
- Studiul proceselor la interfata urmaresc stabilirea unor noi corelatii metoda de sinteza/structura/proprietati astfel incat sa se stabileasca **corelatii noi intre metoda de sinteza/ microstructura/proprietati**.

Multumiri

Cornelia Marinescu

Anca Sofronia

Florina Teodorescu

Nr 94 CMR-TEM

Proiectele CEEEX

Nr. 290 NANOGRAF

Va multumesc pentru atentie !