

(Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева, Алматы)

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНДИВИДОВ

Аннотация

Широкое распространение черных сланцев и возможность открытия в них крупнообъемных месторождений благородных и редких металлов одна из актуальнейших тем исследований в мире. Углерод-кремнеземистый состав сланцев и ультрадисперсное состояние полезных компонент - основные факторы влияющие на перспективы их использования. Это определяет необходимость разработки новых технологий, основанных на использовании особых свойств наноконпонент руд такого типа. Прежних исследований этих минеральных видов на наноразмерном уровне недостаточно, что и определяет всю важность постановки изучения этих объектов сейчас. В статье отражены результаты изучения синтезированных и природных наночастиц углерода и кремнезема с участием металлических наночастиц.

Ключевые слова: морфоструктура, наноиндивид, формирование наночастиц.

Кілт сөздер: морфологиялық құрылым, наноиндивид, нанобөлшектердің қалыптасуы.

Key words: morphostructures, nanoindividual, formation of nanoparticles.

Введение. Углеродистые и кремнистые породы составляют основную часть рудоносных и рудовмещающих пород земной коры. Углеродистые черносланцевые формации в последнее время все чаще становятся объектом изучения как носители не только углеводородов, но и целого комплекса металлов с промышленно-значимыми содержаниями перспективных наночастиц углерода и других минеральных образований. С появлением возможностей исследования наноразмерных частиц, где характеристики вещества зависят от размеров частицы и соответствуют известным данным только с введением коэффициентов, исследователи опять оказались в начале пути, где многое неизвестно. Основная масса существующих методов анализа – сравнительные методы, достоверные в определенных границах. То есть для получения результата анализа требуется проведение сравнения определяемой характеристики с таковой, полученной от наноразмерного (ультрадисперсного) вещества на аналогичном, минералоид должен находиться (хотя бы примерно) в тех же физико-химических условиях, иметь тот же химический состав, кристаллическую структуру, отражательную способность, удельную

поверхность, смачиваемость, теплоемкость, электромагнитную восприимчивость, и массу других, заранее известных параметров специфических для данного вещества. Все эти характеристики должны быть сведены в официально существующие каталоги, которые являются основой для эталонирования вещества. С появлением раздела науки о поведении вещества на новом размерном уровне «нано» – где превалирует закон «свойство – размер» требования к диагностике вещества значительно осложняются. На первое место исследований выходят химические науки. Синтезируются «чистые» – гомогенные вещества и во всех физико–химических условиях исследуются их характеристики. Особое значение приобретают такие параметры как повторяемость результатов, полученных от ультрадисперсного вещества (наночастиц) и отходят на второй план понятия стехиометрии массы, усреднения. Для нового размерного уровня еще только определяются базы данных, но престиж и нанотехнологии подстёгивают исследования, и требуют новых материалов для получения новых, более доходных производств.

Исследователи минерального сырья в геологии вынуждены пока довольствоваться «диагнос-тикой» частиц на наноразмерном уровне с неоднородным составом и вероятностным термодинамическим характеристикам зон его происхождения. Основным источником сравнения пока служит характеристики конкретных синтезированных материалов и появляющаяся «отраслевая» информация о характеристиках конкретных природных наноминеральных видов.

В институте геологии РК ведутся исследования на наноразмерном уровне наиболее распространённого в природе порообразующего вещества на основе углерода и оксидов кремния. Эталоном в исследованиях служат химически чистые объекты, полученные при синтезе известных компонент в известных условиях, в Институтах: катализа МОН РК [1], металлургии и обогащения МОН РК [2], проблем горения (ИПГ, КазНУ им. аль-Фараби) [3]. Поскольку наука о нановеществе является мультидисциплинарной, предпринимаются попытки математического обоснования выявляемых закономерностей, систематизации и обобщения полученных данных [4]. Считаем, что подобный подход в проводимой научной работе оправдан и позволяет делать некоторые выводы. Ниже показана значимая часть полученных за последние годы результатов, которые опубликованы в печатных изданиях и доложены на конференциях различного уровня. Эти положения дополняют существующие модели и теории на другом - наноразмерном уровне. Положительным моментом наших исследований является визуализация исследуемых структур.

- Предложено понятие морфоструктуры.

Элементарные индивиды, имеющие характерные морфологические и структурные параметры - морфоструктуры, которые обычно построены на основе более мелких частиц, имеющих свои характеристики (сверхструктуры, супрамолекулы).

- Виды наиболее распространённых наноиндивидов/частиц.

Основные исследования проведены на синтезированных материалах, например, углеродистых депозитов и кремнезёмов, полученных разными методами синтеза: (осаждения оксидов кремния из жидкой фазы, карбонизации и науглероживания, горения в различных условиях, в дуговых разрядах, плазмохимических процессах (протекающих при температурах 3000 -7000°С), процессах механохимической обработки (различных

степенях нагружения материалов, при вводе в процесс модификаторов) и в более сложных ступенчатых химических процессах), позволили выделить семь наиболее распространённых типов наноиндивидов [5]. К ним относятся (по мере встречаемости):

1. Округлые частицы.

На рисунке 1 показаны некоторые разновидности углеродистых структур: скопление зональных частиц (рис. 1а), фуллеритовое построение – нурназен (рис. 1б).

Примером техногенных образований могут быть глобулярные углеродные (рис.1) или опаловые структуры (рис.2) и различного вида капсулированные частицы (рис.3) [6,7]. Капсулированные углеродом частицы золота названы протоминеральными формами (рис.3а) [8].

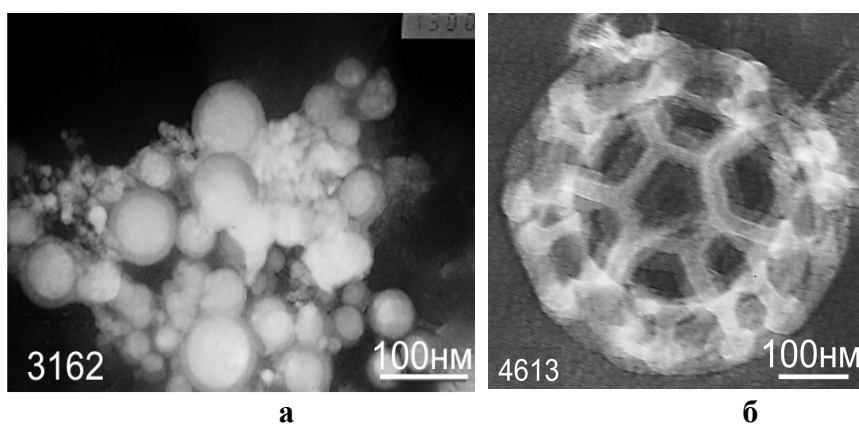


Рисунок 1 – ПЭМ - снимки округлых частиц

Частицы углеродистые: зональные – а, фуллерит/нурназен – б.

Экспериментально показано, что не все опаловые частицы имеют округлую форму (рис.2а). Предложено называть упаковки, напоминающие опаловые, но не привязанные к кремнеземам - опаловыми структурами (рис. 2б).

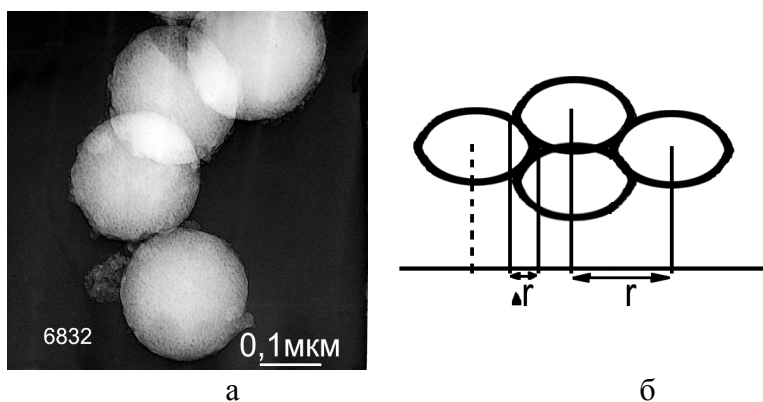


Рисунок 2 – ПЭМ - снимки округлых частиц кремнезёма - а. Схема перекрытий «дисков» опаловых структур - б

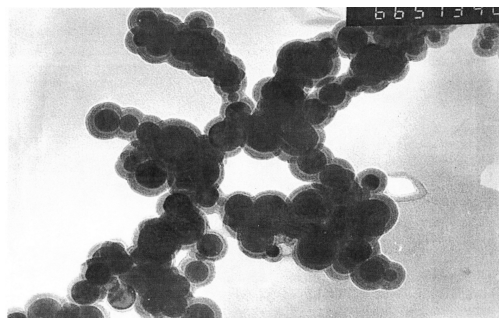
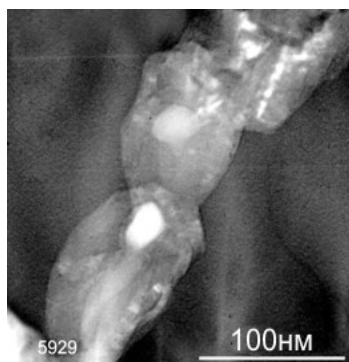


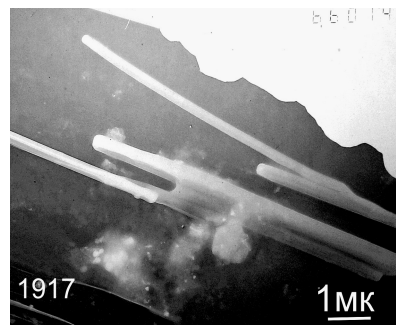
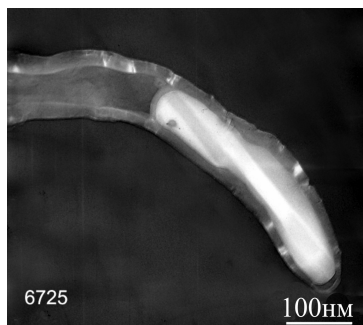
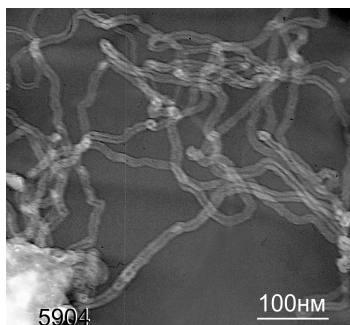
Рис.2. Сферические образования (сферулы) - протокластеры начальных форм природных драгметаллов. Месторождение Бакырчик.

а
б
Рисунок 3 – ПЭМ - снимки округлых частиц

Капсулированные углеродом частицы металлических фаз: Fe-Ni – а, Au– б.

2. Трубчатые индивиды.

На рисунке 4 показаны двухстенные (рис. 4а), многостенные (рис. 4б) и полимерные (рис. 4в), нанотрубки [9].



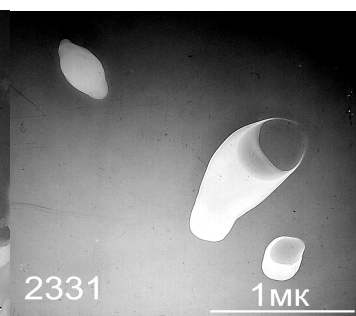
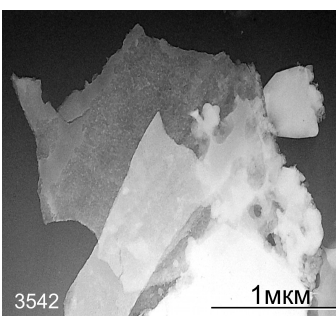
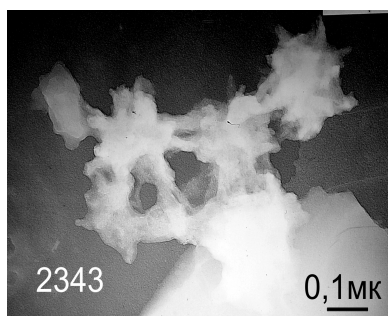
а
б
в
Рисунок 4 – ПЭМ - снимки трубчатых частиц

Двухстенные нанотрубки - а, «гигантские» графитовые нанотрубки с металлсодержащим включением во внутреннем канале - б, тубулены – в

В природных условиях отмечено формирование тубуленовых структур (рис.4в).

3. Волокнистые структуры (рис. 5а).

4. Плёночные (рис. 5б) образования (часто встречаются в природных объектах) и оболочечные (рис. 5в) образования.



в

а
б
Рисунок 5 – ПЭМ - снимки

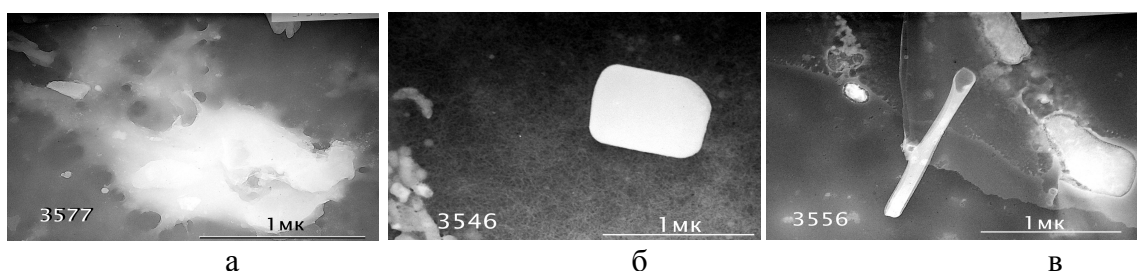
б

Ассиметричные волокнистые - а, плёночные – б, оболочечные – в образования.

5. «Облачные» частицы (рис. 6а), часто являющиеся основой для формирования других видов частиц.

6. «Плотные кристаллы». Они имеют почти идеальные кристаллографические формы (рис.6б). В проекции это могут быть треугольники, квадраты, прямоугольники (правильные или усеченные), ромбы, шестиугольники и сфероиды.

7. «Активные частицы» (рис.6в). Это разновидность частиц, которым нужно чуть больше энергии, существующей в термодинамической реакционной нанозоне, для начала преобразований.



а

б

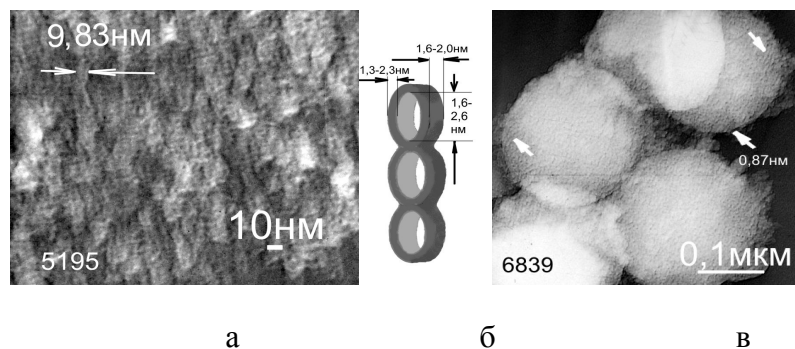
в

Рисунок 6 – ПЭМ - снимки

Облачные структуры – а, плотный кристалл, имеющий в проекции правильные геометрические формы – б, активные частицы – в

- Морфоструктуры, характерные для преобразующегося вещества.

В процессах горения углеводорода получены фуллереновые сажи. Их исследования выявили наличие фуллеритовых структур, а также специфическое строение фрагментов фуллеритов, построенных с участием фуллеренов (рис. 7а). Методами гидродинамической теории показана возможность образования данной структуры. Построена схема полученных структур (рис.7б). Аналогичных фуллеритовых построений в исследуемом природном сырье пока не обнаружено. Но дальнейшая работа позволила выявить в различных материалах плоские слои, построенные на основе обнаруженных «торов», приведённых на схеме (рис. 7в).



а

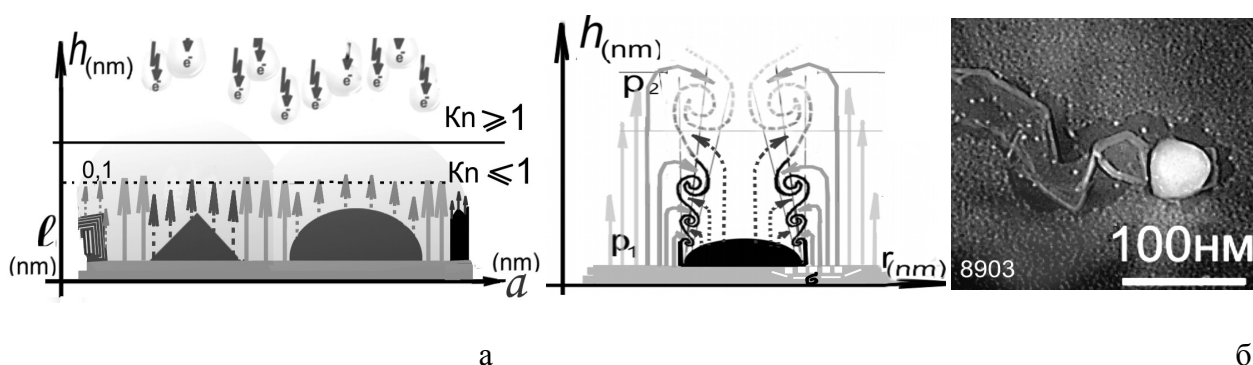
б

в

Рисунок 7 – Электронно-микроскопические (ПЭМ) снимки полученных углеродных структур – а,

Идентификация «торовых» слоёв, проводимая методом дифракции электронов, не позволяет однозначно отнести данные образования к углеродистым материалам. Подобные слои на частицах кремнезёма, имеют структурную упорядоченность близкую к аморфизированной, но с признаками наличия кремнистой составляющей. Было высказано предположение, что эти кольчатые звенья – «торы» могут считаться структурами преобразования вещества и их формирование не является уникальным, принадлежащим только фуллеритам.

- Предложено понятие наноразмерной реакционной зоны (рис. 8а), математически проведена оценка вероятности её возникновения.



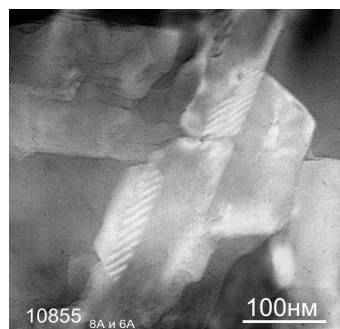
в

Рисунок 8 – Схемы (а,б). ПЭМ - снимок удаления аморфного углерода подложки (в)

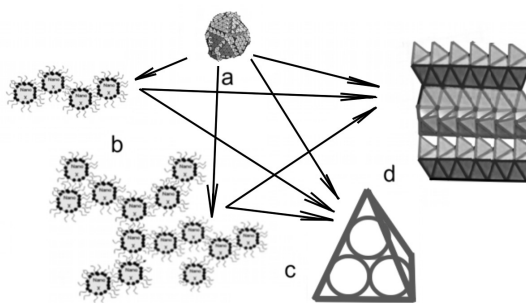
Расстояние от поверхности подложки $l(nm)$, где применимы условия гидродинамической модели – а, образование тороидальных структур на расстоянии σ от частицы – б.

- Сформулирован и математически оценён принцип образования двухстеночных нанотрубок (рис. 8б). Подтверждением математических выводов служат достаточно распространённые явления образования зоны «выборки» аморфного углерода подложки (рис.8в) в микроскопии.

- Предложена схема и экспериментально зафиксировано (рис.9а) сообразование различных по структуре частиц. [6]. Изменение условий или времени, существующих в наноразмерной реакционной зоне, может инициировать возникновение локальных (наноразмерных) градиентов термодинамических параметров и привести к появлению «в теле» одного индивида областей с наноразмерными перепадами концентрации отдельных фаз.



а



б

Схема: исходный элемент – молекула/кластер – а; циклические линейные и объемные образования – b; кристаллы, сформированные кластерами – c; смешанослойные структуры с участием кластеров – d.

Рисунок 9 – ПЭМ - снимок разделения фаз оксидов кремния внутри одной частицы – а.

Схема – б

На схеме показаны построения на основе молекулы/кластера (рис. 9 а-d). Примером тому могут послужить наноиндивиды на основе углерода или кремнезёма. То есть, как однослойные, так и многослойные плёнки, трубки, ленты, сферы и т.д. могут быть образованы различными фазами углеродных и оксидно-кремниевых образований.

- Построенена иерархическая схема образования частиц.

- На основе большого количества фактов был сформулирован принцип наследования форм от нано- к микроформам.

Таким образом, проделан новый шаг в развитии знаний о формировании вещества на наноразмерном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

¹ Сембаев Д.Х., Ивановская Ф.А., Михайловская Т.П., Чухно Н.И., Шабанова Т.А. Влияние размера частиц TiO_2 на каталитическое действие $-\text{Ti}-\text{Zr}-\text{O}$ – катализаторов в окислительных превращениях 3-пиноклина // Известия НАН РК, сер.химическая. – 2009. - №6. – С. 62 - 70.

² Шабанова Т.А., Глаголев В.А., Каршигина З.Б., Бочевская Е.Г., Абишева З.С. Электронно-микроскопическое исследование некоторых разновидностей дисперсных кремнезёмов//Доклады НАН РК.- 2009.- №1.- С. 26-32.

³ Мансуров З.А., Шабанова Т.А, Маруф Хигази, Бийсенбаев М.А., Мофа Н.Н., Мансурова Р.М. Морфоструктуры углеродных наночастиц различных химических процессов // Вестник КазНУ. Сер. химическая. - 2007. - №1 (45). - С. 384 –389.

⁴ Нужов Ю.В., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Гидродинамическая модель образования трубчатых наноструктур // Международный симпозиум «Грение и плазмохимия» Алматы. - 2009, - С. 77–80.

⁵ Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Maroof Higazi, Mofa, N.N., Biisenbaev M.A., Mansurova R.M.. Carbon Structures Formed in Different Chemical Processes //The 26 conference on: Solid State Physics and Materials Science 10–14 September 2006 -Alexandria, Egypt. -P.84.

⁶ Мансурова Р. М. Углеродсодержащие композиции // «Химия, химическая технология», Современные проблемы 21 века. КазГУ, Алматы. - 2000, -176 с.

⁷ Шабанова Т.А., Вятченникова Л.С., Глаголев В.А. Электронно-микроскопическое исследование синтетических иризирующих опалов //Материалы Междунар. Конференции «Геология, минерагения и перспективы развития мин.-сырьевых ресурсов» («Сатпаевские чтения»). Алматы. - 2009.- С.385-391.

⁸ Матвиенко В.Н. Типоморфизм самородного золота, особенности углеродистого вещества и кремнезёма как индикаторы процессов образования золоторудных месторождений. //Геология Казахстана, -1994, №6, -С. 14 -37.

⁹ Шабанова Т.А., Эсминцев А.Н. Электронно-микроскопическое изучение структур природного углеродистого вещества месторождения Текели // Материалы III-го международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия». Алматы, - 2004. - С. 211-214.

REFERENCES

¹ Sembaev D.H., Ivanovskaja F.A., Mihailovskaja T.P., Chuhno N.I., Shabanova T.A. Wlijanie rasmira chastits TiO₂ na cataliticheskoe deictvie -Ti-Zr-O – catalisatorov okislitelnykh prevrachsheniyach 3-pinoclina // Isvestiya NAN RK, ser.himicheskaya. – **2009**. - №6. – S. 62 - 70.

² Shabanova T.A., Glagolev V.A., Karshigina Z.B., Bochevskaya E.G., Abisheva Z.S. Electronno-microscopicheskoe issledovanie necotorykh raznovidnosteyi dispersnykh kremnezemov // Doclady NAN RK.- **2009**.- №1.- S. 26-32.

³ Mansurov Z.A., Shabanova T.A., Maruf Chigazi, Bijsenbave M.A., Mofa N.N., Mansurova R.M. Morfostructury uglerodnykh nanochastich razlichnyh himichescih hroctsessov // Vestnik KazNU, ser.himicheskaya. - **2007**. - №1 (45). - S. 384 – 389

⁴ Nuznov Ju.W., Shabanova T.A., Mansurov Z.A. Gidrodinamicheskaja model obrazovanija trubchatykh nanostructur // Mestdunarodniy simpozium «Gorenie i plazmochimiya», Almaty . - **2009**, - S. 77 – 80.

⁵ Mansurova R.M. Uglerodsoderstashchie kompozicii // «Chimiya, chimicteskaya tehnologiya. Sovremennije problemji 21 weca». KazNU, Almaty. - **2000**, -176 S.

⁶ Shabanova T.A, Wiastennikova L.S., Glagolev W.A. Electronno-microscopicheskoe issledovanie sintetichescih irrixirujustchih opalov // Mestdunarodniy konferencja «Geologija, mineragenija i perspektivy razvirija mineralno-syrevyh resursov» («Satpaevscie chtenija»). Almaty. - **2009**.-S. 385-391.

⁷ Matvienco W.N. Tipovorfizm samorodnogo zolota, osobennosti uglerodistogo westestva i kremnezjema kak indicftorji processwov obrazovanija zolotjrudnyh mestorostdenij. // Geologija Kazahstana, -**1994**, №6, -S. 14 -37.

⁸ Shabanova T.A, Esminceev A.N. Electronno-microscopicheskoe issledovanie structure prirodnogo uglerodistogo westestva mestorostdenija Teceli // Mestdunarodniy III-go simpoziuma «Fizica i himija uglerodnyh materialov /nanoiinstenerija». Almaty, - **2004**. - S. 211-214.

Резюме

М.А. Бектыбаева, В.А. Глаголев, Т.А. Шабанова

(Қ.И. Сәтбаев атындағы Геологиялық ғылымдар институты, Алматы қ.)

НАНОӨЛШЕМДІ ИНДИВИДТЕРДІҢ ҚАЛЫПТАСУЫНЫҢ КЕЙБІР ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫ

Қаратақтатастардың таралуы және олардың ірі көлемді асыл және сирек металдар кенорнын ашу – дүниежүзіндегі ең өзекті мәселелердің бірі болып отыр. Тақтастардың көміртегі-кремнийлі құрамы мен пайдалы компоненттің ультрадисперсті жағдайы оларды қолдану болашығына әсер ететін негізгі факторлар. Бұл осы кен түрі нанокomпонентінің ерекше қасиетін пайдалануға негізделген жаңа технологияларды дамыту қажеттілігін айқындайды. Бұл минерал түрлерін наноөлшемдік деңгейде бұрынғы зерттеулер жеткіліксіз, сол себепті бұл нысандарды қазіргі зерттеулердің маңызы өте зор. Мақалада металдық нанобөлшектердің қатысуындағы көміртегі мен кремнездің табиғи нанопішімдері мен синтезделген зерттеуінің нәтижелері көрсетілген.

Кілт сөздер: морфологиялық құрылым, наноиндивид, нанобөлшектердің қалыптасуы.

Summary

M.A.Bektybaeva., V.A.Glagolev, T.A.Shabanov.

(K.I.Satpaev Institut of geological science, Almaty)

SAME LAWS IN FORMATION NANOSCALES INDIVIDUALS

Wide circulation of black shales and prospects of opening in them large-volume deposits of noble and rare metals one of the most urgent themes of researches in the world. The major factors their uses are carbon and earth silicon composition and ultradisperse structure the component. It defines(necessity of development of new technologies of the special properties based on use nanocomponent of such ores. At nanodimensional level it isn't enough former researches of these mineral types, as defines all importance of statement of studying of these objects now. In article results of studying of the synthesized and natural nanoforms of carbon and silicon dioxide with participation of metal nanoparticles are reflected.

Keywords: morphostructures, nanoindividual, formation of nanoparticles.

Поступила 21.01.2013 г.