

1,2В.И. ВИГДОРОВИЧ, 3А.Б.БАЕШОВ,

4Л.Е. ЦЫГАНКОВА, 2Н.В. ШЕЛЬ, 5А.К.БАЕШОВА

(1ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов» Российской академии сельскохозяйственных наук, г.Тамбов; 2ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; 3АО «Институт органического катализа и электрохимии имени Д.И.Сокольского; 4ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»;  
5РГП «Казахский Национальный университет имени аль-Фараби», г.Алматы)

## НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И РЕАЛЬНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

### Аннотация

Обобщены разработанные авторами основы нанотермодинамики с учетом эффективного размера частиц наноструктурированных материалов, как самостоятельного термодинамического параметра системы ( $r$ ). Получены аналитические зависимости внутренней энергии, энтропии, термодинамических потенциалов, теплоемкости от  $r$  на основе первого и второго начал термодинамики. Рассмотрено влияние ряда других факторов (флуктуации, структуры поверхности) на протекание химических реакций с участием наноструктурированных реагентов.

Ключевые слова: наноструктуры, размер, термодинамический параметр, внутренняя энергия, энтропия, термодинамические потенциалы, поверхностное натяжение, теплоемкость, углеродные структуры.

Тірек сөздер: нанокұрылымдар, өлшем, термодинамикалық параметр, ішкі энергия, энтропия, термодинамикалық потенциалдар, беттік тартылыс, жылу сыйымдылығы, көміртектік құрылымдар.

Key words: nano structures, size, thermodynamic parameter, internal energy, thermodynamic potentials, thermal capacity, surface tension, carbon structures

### Введение

Настоящая работа проведена с учетом того, что исследовательская деятельность преследует две цели:

1. Изучение фундаментальных закономерностей процессов и явлений.

2. Изучение путей управления процессом.

Рассматриваемые в ней вопросы затрагивают возможности применения наноматериалов непосредственно в процессах химической или электрохимической технологии, либо опосредованно (сельскохозяйственное производство, машиностроение, нефтепереработка, нефтедобыча, биотехнология и другие). Они ни в коей мере не касаются использования таких продуктов в оптических системах, электронике и других смежных с ними областях.

В последних - свои особенности, возможности, перспективы использования и свои трудности. Этими вопросами должны заниматься оптики, специалисты по электронике и представители других профессий, одновременно интересующиеся наноматериаловедением и нанотехнологиями применительно к соответствующим областям техники.

Громадный поток научной литературы, в том числе периодической [1-15] и монографической [16-22], касающейся наноматериаловедения, представляющего в наше время одно из приоритетных направлений науки, связан, прежде всего, с разработкой методов получения соответствующих наноматериалов.

В этом плане современный этап напоминает период алхимии, продолжавшийся двенадцать веков и связанный с интенсивным изучением физических и химических свойств веществ. Алхимический период очень важен в истории науки, так как привел к накоплению информации, позволившей, в конце концов, открыть и сформулировать основные законы химии и на их основе – многочисленные закономерности и правила химической науки.

Это в полной мере сегодня касается и наноматериаловедения, у которого, конечно, нет столько времени. Вместе с тем, начиная с конца XX века наблюдается существенно излишний оптимизм в оценке успехов развития этого направления на фоне недооценки необходимости преодоления чудовищных сложностей, стоящих перед исследователями [24-26], и наличия дополнительных рисков [25]. Составляющие этой проблемы – необходимость решения многочисленных термодинамических [27,28], кинетических [28,29] и технологических [28,29] задач, связанных с вопросами, имеющими приставку «нано». Некоторые из них в несколько обобщенной форме мы рассмотрим ниже. А здесь отметим, что указанные и многие другие особенности и связанные с ними колоссальные трудности, включая возрастающую роль флуктуаций и возможность бифуркаций, обобщил Ю.Д. Третьяков в виде графической зависимости, приведенной на (рис. 1) [23, 24].

Конечно, переход на уровень 5 (рис. 1) представляется болезненным, но неизбежным.

Этот негативный парадокс, выраженный рис. 1, иначе его не назовешь, теперь понимается исследователями все четче и четче. Так, авторы [30] пишут: «Чрезмерно раздутый различными масс-медиа интерес к нанотехнологиям постепенно снижается... Участвуя во всех выставках и форумах, проводимых корпорацией «РОСНАНО», мы ощутили это, как говорится, на себе. Если в 2008 году люди восторгались увиденным и делились радостными перспективами, то в 2011 году форум был больше похож на мероприятие,

собрать специалистов довольно узкой отрасли... Интерес к нанотехнологиям представителей различных отраслей стал более предметным и квалифицированным».

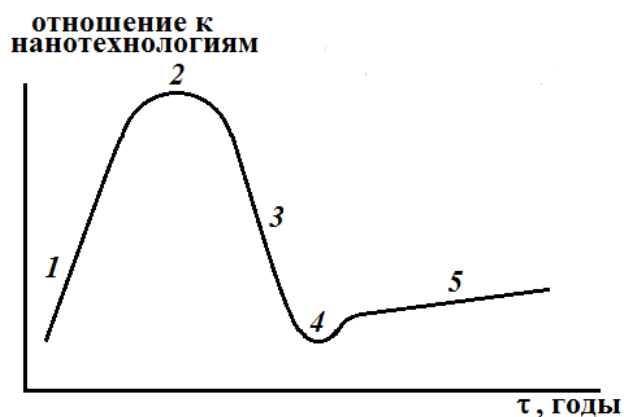


Рисунок 1 – Этапы развития нанотехнологий [23]: 1 – период гиперболизированных ожиданий, во многом спровоцированных СМИ; 2 – пик разочарования; 3 – период разочарования; 4 – потенциальная яма разочарований; 5 – период разработки научных представлений о наносостоянии и создания эффективных нанотехнологий

### Общие термодинамические проблемы

Дело в том, что всякая технология, с инженерной точки зрения, хороша тогда, когда она работает в условиях минимального числа влияющих факторов, которые в данном случае проявляются в виде степеней свободы. Это, как правило, изобарно-изотермические ( $p=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ) или изохорно-изотермические ( $V=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ ) условия, что существенно облегчает управление процессами.

С участием наноразмерных реагентов поддержание  $T=\text{const}$  значительно затруднено, что, естественно, сказывается на эффективности процесса. Причина этого явления в том, что появляется зависимость тепловых эффектов образования и сгорания индивидуальных веществ, интегральных тепловых эффектов реакций ( $\Delta H_i$ ) от эффективного размера реагирующих частиц  $r$ , как появляется зависимость от  $r$ , температур плавления, кипения, поверхностного натяжения и др. [24]. Причем величина  $r$  становится функцией времени.

Следовательно, такие процессы будут протекать в условиях, для которых характерен высокий уровень неопределенности и при этом сразу по нескольким характеристическим параметрам системы.

Так, зависимость знака  $\Delta G$  от  $r$  вызывает изменения вплоть до обращения направления процесса при  $p=\text{const}$  (или  $V=\text{const}$ ) и  $T=\text{const}$ .

Присутствие нанодисперсных реагентов определяет необходимость учета связи с эффективными размерами частиц следующих параметров:

1. Теплота фазового перехода, т.к.  $\Delta H_{ф.п.} = f(r)$ ;
2. Учет изменения со временем фракционного состава реагентов;
3. Учет  $C_p = f(r, \tau)$ ;
4. Учет  $CV = f(r, \tau)$  и последовательного систематического изменения во времени тепловых балансов.
5. Не исключена и связь энергии активации процессов с  $r$  и  $\tau$ .
6. Появляется зависимость давления насыщенного пара от  $r$ , причем помимо известной зависимости от  $r$  капилляров и характера вогнутой или выпуклой формы мениска в них.

Необходимо знание и учет: зависимости  $\Delta S = f(r)$ ; функции  $\Delta G = f(r)$ ;

функции  $\Delta F = f(r)$ ;  $k = f(r)$ , где  $S$ ,  $G$ ,  $F$  – соответственно энтропия, свободная энергия Гиббса и Гельмгольца системы, а  $k$  – константа скорости реакции.

Кроме того, перечисленные физико-химические параметры являются функцией природы и структуры участвующих во взаимодействии малоатомных кластеров, что также ведет к существенному усложнению управления технологическими процессами и, что не менее важно, к появлению дополнительных рисков.

Известно, что далеко не все наноматериалы характеризуются наличием наноразмерных эффектов. Их классификация по этому признаку приведена в [27, 31]. Эта характеристика не фундаментальна, т.е. наличие размера частиц вещества в интервале  $1 \leq r \leq 100$  нм отнюдь не определяет наличия энергетического наноразмерного эффекта (НРЭ). Для понимания этого введено понятие наносостояния вещества [31]. Суть его заключается в наличии особого возбужденного состояния, которое реализуется в момент наработки нанообъекта, когда его активные центры находятся в ювенильном состоянии, иначе говоря, они не заблокированы частицами адсорбата. Отметим, что представляемая ситуация наблюдается применительно к гетерогенным химическим процессам и нанокатализаторам. Наносостояние вещества и нанодисперсное вещество – не одно и то же. Второе может находиться в наносостоянии, но этого может и не случиться, что чаще всего и имеет место. Приведем конкретные примеры. Так, нанесение Ni–P-покрытия из электролита, содержащего многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) позволяет получить поверхности с повышенной скоростью выделения водорода, что объяснялось авторами особенностями наноструктурированных материалов. Однако детальный анализ ситуации показал, что причиной является разрыхление поверхности Ni–P-катада [32], т.е. присутствие МУНТ никакого энергетического эффекта не вносит. Недавно рядом авторов [33] разработана методика повышения качественных характеристик адсорбентов при формировании на них поверхностной структуры углеродных нанотрубок, получаемых каталитическим пиролизом парафиновых углеводородов. Она позволила создать равномерно распределенный слой углеродных нанотрубок на поверхности подложки (активированный уголь, цеолит). Однако изучение адсорбционной способности такого сорбента при проведении очистки водно-спиртовой смеси (ROH – очевидно, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) привело к следующим результатам (таблица 1, наномодифицированные АУ).

Легко видеть, что поверхностный слой МУНТ на АУ (АГ-5) и цеолите (данные подобны и поэтому здесь не приводятся) не обладает сорбционной способностью.

Таблица 1 – Эффективность сорбции ряда адсорбатов АУ, модифицированным многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) [33].

Природа адсорбата	Начальное содержание сорбата, условные единицы	Исходный АУ (АГ-5)	После модификации поверхности АУ МУНТ, полученными на катализаторе:		
			Ni-Co-MgO	Ni-Mo-MgO	Ni—Fe-Co-MgO
СНЗСНО	1,8	2,3	2,3	2,3	2,3
СНЗСНОНСН <sub>2</sub> СН <sub>3</sub>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Fe (II)	С*	С	С	С	0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	С	С	С	С	С
Cl-	2,0	2,5	3,2	3,0	6,2
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,05	0,20	0,10	0,20	0,10

\*С – следы.

Важно отметить, что необходимо классифицировать свойства наноматериалов и нанотехнологий по отношению к воздействию окружающей среды.

В первом приближении, из самых общих соображений выделим две группы свойств:

Свойства, не зависящие от микро- и макрокомпонентов окружающей среды (воздух, растворитель), выступающих в роли блокаторов активных центров, таких как:

- эффективный физический параметр;

- радиус кривизны;

- характер ювенильного распределения по энергетике активных центров адсорбции (однородное, равномерно-неоднородное, экспоненциально-неоднородное, однородное, но требующее учета аттракционного взаимодействия частиц адсорбата) на поверхности твердой фазы (изотерма Фрумкина).

Свойства, зависящие от взаимодействия с компонентами окружающей среды. Ими, в частности, являются:

- энергия активации  $E_a$  химических процессов, поверхностной диффузии и адсорбции на поверхности веществ, находящихся в нанодисперсном состоянии;
- величина константы скорости реакции (впрочем, являющаяся функцией  $E_a$ );
- сорбционная способность;
- целый ряд физических констант вещества, в частности  $T_{пл}$ ,  $T_{кип}$  и др.
- селективность катализаторов.

Принципиальное различие указанных групп характеристик или характеристических свойств наноструктурированных материалов применительно к технологическим процессам заключается в следующем: свойства первой группы не меняются во времени, по крайней мере, с заметной скоростью, под влиянием компонентов окружающей среды либо вообще остаются постоянными (параметр  $\neq f(\tau)$ ).

Следовательно, технологические процессы, в которых эти характеристики являются определяющими, не требуют создания специальных условий для их реализации. Таким образом, достижение планируемой эффективности таких процессов, проводимых с участием реагентов в нанодисперсном состоянии, не требует использования исключительных специализированных условий.

Для второй группы свойств реагентов наблюдается обратная картина. А реализация процессов с их участием требует создания жестких технологических условий, иногда далеко выходящих за рамки возможностей современной отечественной и мировой техники (прежде всего, глубокий вакуум или специализированная инертная атмосфера (гелий, аргон), компоненты которой обладают очень низкой сорбционной способностью (в том числе и физической адсорбцией).

Обычно в первом случае с целью оптимизации управления или снижения числа действующих факторов используют, как уже отмечалось выше, изобарно-изотермические условия. Причем процессы организуют при атмосферном давлении и лишь в особых условиях создаются восстановительные или нейтральные инертные атмосферы.

При проведении процессов в изохорно-изотермических условиях картина, по существу, остается прежней. Сложности в том и в другом случае обусловлены возникающими проблемами с расчетами тепловых балансов. Дело в том, что теплоемкости участников реакций и тепловые эффекты химических процессов являются функцией размера частиц, дисперсности и структуры кластеров. О части преодоления этих трудностей (учет значений  $C_p$  и  $C_v$ ) речь пойдет ниже.

#### К понятию «нанотехнология»

Развивая некоторые вопросы технологического характера, рассмотрим само понятие «нанотехнология». Дело в том, что в него может быть заложен различный смысл. В одних

случаях под нанотехнологиями понимают некие технологические процессы, в которых реагентом является вещество с частицами нанодисперсного диапазона. Но если свойства, а точнее энергетические характеристики этих частиц, ничем не отличаются от веществ той же природы в микродисперсном состоянии ( $r > 100$  нм или  $r \gg 100$  нм), то различия определяются лишь величиной удельной поверхности, которая возрастает с дисперсностью по закону  $S_{уд} = S\Sigma / V$ . Для кубических частиц величина  $S_{уд}$  равна:

$$S_{уд} = 6l^2/l^3; S_{уд} = 6/l,$$

где  $l$  – длина ребра куба.

Для частиц правильной сферической формы

$$S_{уд} = 3 \cdot 4\pi r^2 / 4\pi r^3; S_{уд} = 6/d,$$

где  $d$  – диаметр шара,  $r$  – его радиус.

В общем случае для частиц произвольной формы зависимость имеет вид

$$S_{уд} = K_i/a,$$

где  $K_i$  – некоторая константа,  $a$  – эффективный параметр частиц.

В таком случае можно говорить с одинаковым успехом о:

- макротехнологиях;
- микротехнологиях;
- нанотехнологиях;
- молекулярных технологиях.

В целом, подобная классификация вряд ли целесообразна. Дело в том, что все подобные технологии должны подчиняться единым фундаментальным термодинамическим законам. Их различие в эффективности процессов невелико и не превышает десятков процентов, причем в большинстве случаев зависит не от эффективного размера частиц, а от иных условий организации производства. При этом нужно иметь в виду, что всякое изменение условий связано с определенными рисками [25] (технологические, экологические, финансовые), которые в каждом случае необходимо оценивать.

Иногда под нанотехнологиями понимают технологические процессы получения наноструктурированных материалов. В этом случае также можно предложить много вариантов названий, в теоретическом плане мало чем отличающихся.

Принципиально иной подход связан с таким пониманием нанотехнологий, когда используются энергетические наноразмерные эффекты наноструктурированных материалов. Именно о них и идет речь в подавляющем большинстве исследований, ибо лишь наличие их позволяет принципиально изменить энергетику и кинетику процессов, результирующихся в принципиально новые технологии. Нужно четко понимать, что переход с современных отечественных технологий, скажем, на японские неминуемо

приведет к существенной интенсификации процессов и их экологической чистоте, снижению удельной энерго- и материалоемкости без всякого перехода от микро- к нанотехнологиям. Вместе с тем, именно Япония, Китай и, конечно, США дают наибольший объем исследований в области наноматериаловедения, о чем говорит соответствующее количество публикаций в научной периодической литературе.

### Подавление активности адсорбционных центров

Различия в энергетике активных центров были убедительно показаны при исследовании теплот адсорбции водорода на никеле и железе из газовой фазы и нами в экспериментах по ингибированию коррозии стали 12Х18Н10Т в водных сернокислотных средах (рис. 2, 3) и стали Ст3 в этиленгликолевых растворах HCl.

Электрохимическое растворение стали и ее химическая коррозия, будучи различными звеньями единой цепи, протекают на различных активных центрах (АЦ). Причем второй процесс реализуется на АЦ со значительно более высокой энергией адсорбции, обуславливающей деструкцию хемосорбированных молекул растворителя, выступающих в роли окислителя стали. Из рис. 2 следует, что  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $10^{-2}$  г/л ПКУ-М резко затормаживает ее химическое растворение, но практически не изменяют величину квазидифференциальной емкости (рис. 3 квази-, так как в системе не подавлены фарадеевские токи). Лишь при возрастании СПКУ-М на порядок (рис.2) подавляется анодная реакция и резко падает емкость стального электрода (рис.3). Из полученных результатов можно оценить долю наиболее активных центров, которая составляет 1 – 5 % их общего числа. Блокировка АЦ кислородом на цинке, никеле, железе как функция  $R_{\text{кисл}}$  показана на рис. 4. Величина  $R_{\text{кисл}}$  изменяет работу выхода электронов ( $W$ ). Снижение  $W$  обусловлено внедрением атомов Оадс в поверхностный слой металла. Последующее повышение величины  $W$  обусловлено ростом адсорбции кислорода с формированием поверхностного оксида. К подобным результатам приводит и адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  из газовой фазы [34].



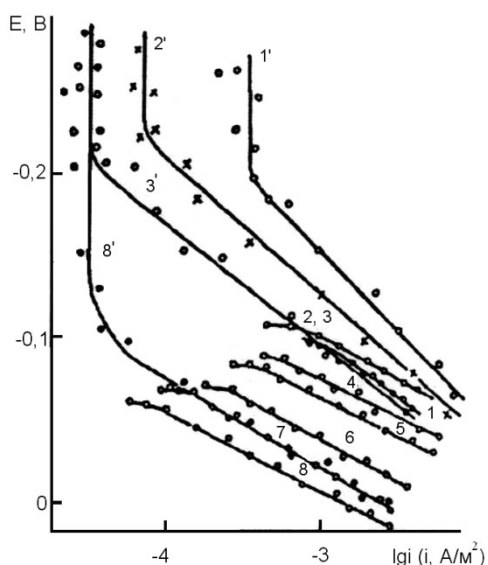


Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые (1 – 8) и скорость растворения стали X18N10T по данным изменения массы (1', 2', 3, 8'). Ингибитор ПКУ-М; СПКУ-М, г/л: 1, 1' – ингибитор отсутствует, 2, 2' – 10<sup>-2</sup>; 3, 3' – 5•10<sup>-2</sup>; 4 – 10<sup>-1</sup>; 5 – 1,0; 6 – 4,0; 7 – 7,0; 8, 8' – 10,0.

Атмосфера – воздух. Температура – 80°С.  
Состав раствора: 250 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 50 г/л NaCl.

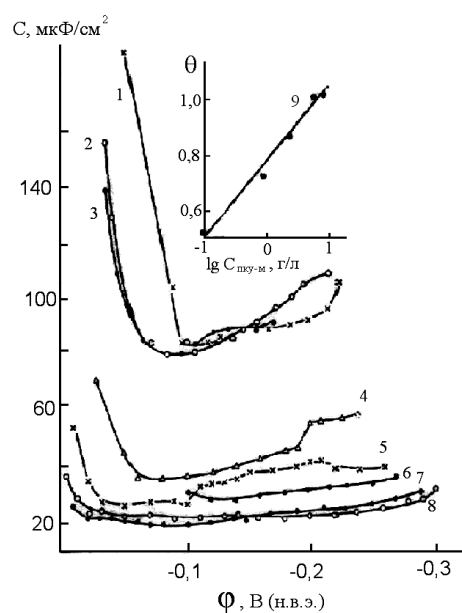
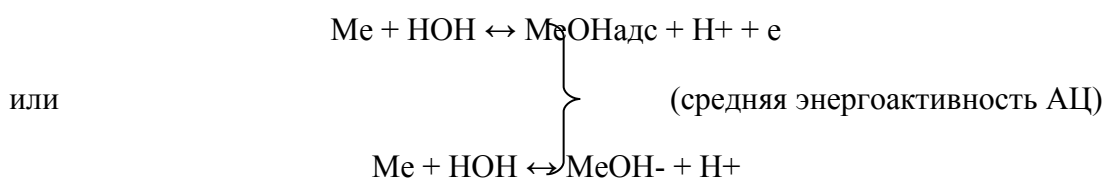


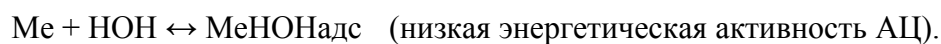
Рисунок 3 – Дифференциальная ёмкость (1 – 8) стали X18N10T в присутствии ПКУ-М и степень заполнения поверхности ингибитором (9). СПКУ-М, г/л: 1 – 0; 2 – 0,005; 3 – 0,01; 4 – 0,1; 5 – 1,0; 6 – 4,0; 7 – 7,0; 8 – 10,0; 9 – при потенциале – 0,2 В. Комнатная температура. Состав раствора и его температура приведены в подписи к рис. 2.

В растворах картина несколько иная (рис. 5). Не вдаваясь в ее детали, хорошо изученные в работах Ю.Н. Михайловского и П.В. Стрекалова, отметим, что вода становится внутрисферным лигандом с образованием поверхностных кластеров (рис. 5). Их толщина до 1 нм, а агрегаты «пленки» представлены кластерами типа (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> с n ~ 10 [34].

По нашим данным, адсорбция воды связана с процессами [35]:



и



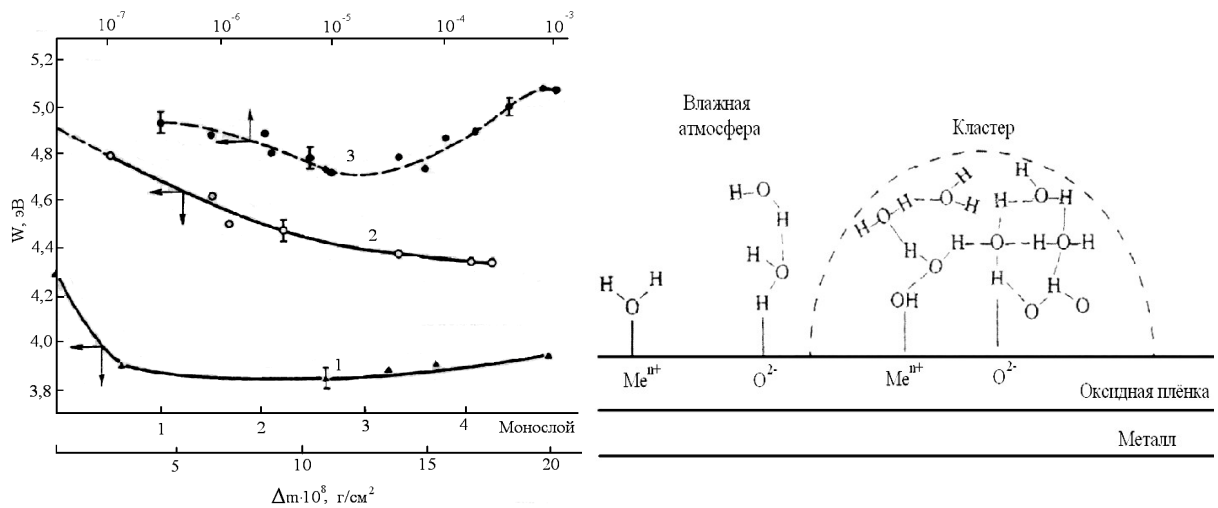


Рис. 4. Изменение работы выхода электрона на цинке (1), никеле (2) и железе (3) в зависимости от количества адсорбции

равнанного кислорода (1, 2) и его давления (3) [34]

Перейдем к рассмотрению некоторых термодинамических аспектов материаловедения, но остановимся на них весьма обобщенно, отсылая желающих читателей для ознакомления с деталями к нашим работам, которые легко найти в научной периодической печати.

Первое и второе начало термодинамики. Эффективный размер частиц как термодинамический параметр

В отсутствие процессов, связанных с превращением вещества имеем:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Применительно к работам расширения и превращения вещества имеем

$$\delta Q = dU + pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го вещества,  $dn_i$  – изменение количества вещества. Остальные обозначения общеприняты.

Примем, что в наноразмерной области дисперсности вещества при прочих равных условиях

$\mu = f(r)$ . Это связано с изменением энергетического состояния частиц. Взяв за некое стандартное состояние  $\mu^\infty$  (микроразмеры или материнская фаза, по А.И. Русанову), имеем

$$\mu_i = \mu_{i,\infty} + f_i(r), \quad i = \overline{1 \dots k}$$

где  $r$  – новый термодинамический параметр.

С учетом сказанного получаем [26, 36]:

$$\delta Q = dU + pdV + \sum_{i=1}^k [\mu_{i,r} + f_i(r)]dn_i$$

Вместо  $pdV$  может быть взята любая другая форма работы (например, обусловленная воздействием гравитационного или электрического поля).

Учтя второе начало термодинамики, запишем

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Для микрочастиц получим:

$$(\partial U / \partial n_k)_{S, V, n_{i \neq k}} = \mu_k.$$

Для наночастиц:

$$(\partial U / \partial n_k)_{S, V, n_{i \neq k}} = \mu_{k, \infty} + f'_k(r),$$

т.е. изменение внутренней энергии системы зависит от размера частиц любого из взаимодействующих веществ или всех их одновременно.

Соответственно для изменения свободной энергии Гельмгольца и Гиббса в случае массивного вещества можно записать

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1)$$

$$(\partial F / \partial V)_{T, n_i} = -p, \quad (\partial F / \partial T)_{V, n_i} = -S$$

$$\text{и} \quad (\partial F / \partial n_i)_{T, V} = \mu_i$$

Для нанодисперсного вещества с учетом уравнения (1) и размерного фактора получаем:

$$(\partial F / \partial n_k)_{T, V, n_{i \neq k}} = \mu_{k, \infty} + f_k(r) \quad (2)$$

В случае свободной энергии Гиббса

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i,$$

когда

$$(\partial G / \partial P)_{T, n_i} = V, \quad (\partial G / \partial T)_{P, n_i} = -S$$

$$\text{и} \quad \left(\partial G / \partial n_i\right)_{T,p} = \mu_i,$$

вновь для нанодисперсных частиц с учетом уравнения (1) имеем:

$$\left(\partial G / \partial n_k\right)_{T,p,n_{i \neq k}} = \mu_{k,\infty} + f_k'''(r) \quad (3)$$

Если величина  $\sum_{i=1}^k [\mu_{k,\infty} + f_k(r)]$  отрицательна, то при переходе к наноразмерному веществу возможно изменение знака  $\Delta G$  и протекание реакций, термодинамически запрещенных в случае массивных реагентов.

Все то же изменение касается и уравнения Гиббса - Дюгема, имеющего для массива вид:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (4)$$

Для нанодисперсного вещества зависимость (4) преобразуется к виду:

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k n_i d[\mu_{i,\infty} + f_i(r)] = 0 \quad (5)$$

Сделаем одно замечание. Оно связано с видом функции  $f(r)$ . В случае малых эффективных размеров частиц ее нельзя выразить одним членом (не включающим  $r$ ). Исходя из ряда соображений, в первом приближении, функция  $f(r)$  представляет собой одночлен.

Ранее постулировано [37], что поверхностная энергия является функцией дисперсности частиц и наличия дефектов. А связь концентрации вакансий с эффективной величиной  $r$  передается зависимостью:

$$C_r = C_\infty \exp[(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)], \quad (6)$$

где  $C_r$  и  $C_\infty$  – соответствующие средние концентрации вакансий в частицах с параметром  $r$  и в массивном образце,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\Delta V$  – изменение объема при замене атома вакансией,  $k_B$  – константа Больцмана. Остальные обозначения общепринятые.

Тогда зависимости  $f(r)$  можно придать вид:

$$f(r) = \{k_k [C_\infty \exp(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)]\}/r \quad (7)$$

Все члены уравнения (7) определены ранее, кроме  $k_k$ . Сделаем это позже.

Пусть  $f(r) = k_k C_r / r$ . Тогда

$$\mu_r = \mu_\infty + \{k_k [C_\infty \exp(2\sigma/r)(\Delta V/k_B T)]\}/r \quad (8)$$

С учетом (7) получаем

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k (\mu_{\infty} + \{k_k [C_{\infty} \exp(2\sigma / r)(\Delta V / k_B T)]\} / r) dn_i$$

Зависимость (7) целесообразно использовать, если возможен учет величины поверхностного натяжения. В случае точечных кластеров  $\sigma$  заменяется избыточной удельной энергией (W) точечного контакта. Тогда уравнение (7) приобретает вид:

$$f(r) = \{k_k [C_{\infty} \exp(W / r)(\Delta V / k_B T)]\} / r \quad (9)$$

В (7) и (9) величина  $k_k$  - коэффициент корреляции, принимающий значения -1 и +1 в зависимости от характера изменения того или иного термодинамического параметра со структурой объекта и его эффективного размера.

Рассмотрим графический вид зависимости (8). По существу, рассмотрение сводится к выяснению величины вклада переменного слагаемого правой части уравнения (8). Дело в том, что в случае массивных частиц ( $r > 100$  нм)  $\mu_{r,i} = \mu_{\infty,i}$  и, следовательно, вклад искомого члена уравнения (8) стремится к нулю либо, в общем случае, мал и им можно пренебречь. Однако, в пределах общепринятого нанointервала нанодисперсного вещества с уменьшением эффективной величины  $r$  его вклад, из самых общих соображений, должен возрастать.

Проанализируем графический вид функции (8) в двух возможных вариантах.

1. Пусть  $C_{\infty} = \text{const}$ ;  $\sigma = \text{const}$ ;  $\Delta V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ . Легко показать, что при сделанных допущениях функция  $f(r)$  сводится к виду

$$f(r) \approx \frac{1}{r} e^{a/r} \quad (10)$$

Ее график в общем случае имеет вид, представленный на рис. 6.

На кривой, представляющей вид функции  $f(r)$ , можно выделить три участка:

а) Участок АБ, на котором основной вклад вносит член  $ea/r$  и, следовательно, величина функции  $f(r)$  и химический потенциал нанодисперсного вещества экспоненциально изменяется со снижением эффективной величины  $r$ . Естественно в этом случае, при прочих равных условиях, величина  $\mu_{r,i}$  повышается, если  $k_k = 1$ , либо снижается (при  $k_k = -1$ ), а  $\mu_{r,i} \neq \mu_{\infty,i}$ . Причем достаточно быстро  $\mu_{r,i}$  становится существенно больше (меньше)  $\mu_{\infty,i}$ .

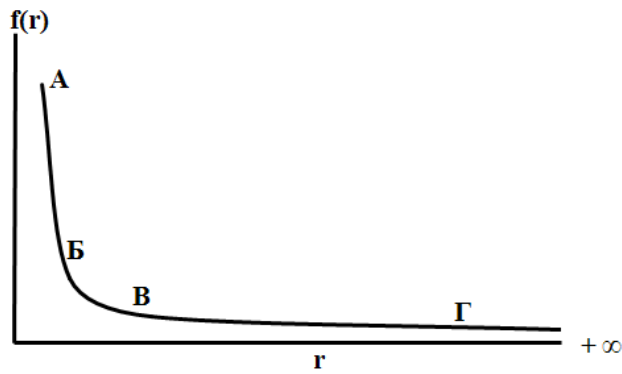


Рисунок 6 – График функции (10)

- б) На участке БВ вклады экспоненты и величины  $1/r$  (гиперболическая зависимость) соизмеримы, ни одним из них нельзя пренебречь и вновь  $\mu_{г,i} > \mu_{\infty,i}$ , причем разность  $\Delta \mu_i = \mu_{г,i} - \mu_{\infty,i}$  невелика по абсолютной величине.
- в) Наконец, на участке ВГ экспонента быстро стремится к 1, превалирует влияние гиперболического множителя,  $\mu_{г,i}$  становится близким  $\mu_{\infty,i}$  и влиянием нанодисперсности, т. е. возможным наличием энергетического наноразмерного эффекта, можно пренебречь.
2. Однако, из литературных данных следует, что величина поверхностного натяжения зависит от  $r$ , снижаясь с уменьшением эффективного параметра частиц. Поэтому рассмотрим второй случай, когда  $\sigma = f(r)$ , а функция  $f(r)$  приобретает вид

$$f(r) = C_{\infty} \exp\left[\left(\frac{2\sigma_{\infty} - k_1}{r}\right)(\Delta V / k_B T)\right] / r \quad (11)$$

В этом случае уравнение (11) сводится к виду:

$$f(r) \approx \frac{1}{r} e^{b/r + c/r^2}, \quad (12)$$

График зависимости (12) представлен на рис. 7.

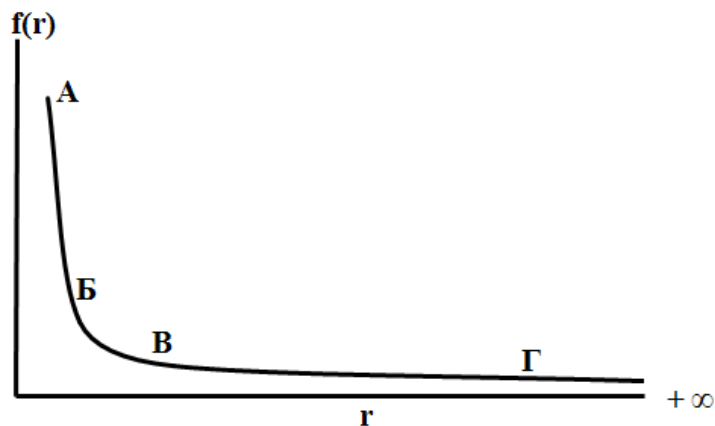


Рисунок 7 – График функции (12)

Участок АБ описывается экспоненциальной зависимостью

$$f(r) = e^{br+c/r^2} \quad (13)$$

А так как вклад члена  $c/r^2$  в показателе степени экспоненты со снижением  $r$  возрастает существенно быстрее, чем  $b/r$ , то вкладом  $b/r$  в области малых  $r$  в выражении (13) можно пренебречь, а зависимость упростить до вида:

$$f(r) = e^{c/r^2} \quad (14)$$

Естественно, в этом случае  $\mu_{r,i} > \mu_{\infty,i}$  или  $\mu_{r,i} < \mu_{\infty,i}$  ( $k = -1$ ).

На участке ВГ превалирует влияние множителя  $1/r$  (гиперболическая зависимость) и  $\mu_{r,i}$  приближается к  $\mu_{\infty,i}$  обратно пропорционально  $r$  со всеми вытекающими последствиями.

Таким образом, в том и в другом случаях при подобном частном подходе есть некоторая переходная область БВ, в которой при уменьшении  $r$  происходит переход от массивного состояния вещества к его нанодисперсному состоянию и в котором возможно при наличии соответствующих внешних возмущений проявление энергетического наноразмерного эффекта, величина которого будет функцией  $r$ . Отметим, что в ряде случаев предлагается двухпараметрическое соотношение с константами  $C_1$  и  $C_2$

$$\frac{T_r}{T_\infty} = 1 - \frac{C_1}{r} + \frac{C_2}{(r)^{1/3}}, \quad [38, 39] \quad (15)$$

Однако этот вариант не вносит каких-либо принципиальных изменений. Поэтому он здесь не рассматривается.

Обсудим вопросы оценки теплоемкости наноматериалов и систем с их участием.

В предположении единой частоты трехмерных колебаний атомов в кристаллической решетке А. Эйнштейн получил уравнение для теплоемкости твердого тела при постоянном объеме [40]:

$$CV = 3R \frac{\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 \exp(\varepsilon/kT)}{\exp(\varepsilon/kT)^{-1}}, \quad (16)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $\varepsilon = h\nu$  – энергия кванта, испускаемая движущимся электроном, коэффициент 3 соответствует учету трех степеней свободы,  $h$  – постоянная Планка. При  $T \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon/kT \rightarrow 0$  и  $CV \rightarrow 3R$ . При  $T = 0$  К  $\exp(\varepsilon/kT) \rightarrow \infty$  и  $CV = 0$ .

Затем уравнение Эйнштейна модифицировали Нернст, Линдемман и Дебай [40]. Однако, полученные ими зависимости достаточно хорошо передают связь  $CV$  с  $T$  в случае многоатомных макрообразований. Для наноструктурированных частиц, а тем более,

малоатомных кластеров с  $N$  атомов используемые всеми ими допущения [40] требуют дополнений, так как  $CV$ , помимо  $T$ , становится функцией  $r$ , т.е. в выражении (16) должен появиться член, определяющий зависимость от эффективного размера частиц. А величина  $r$ , наряду с  $T$ , становится важнейшим термодинамическим параметром. В уравнении Эйнштейна и последующих его модификациях зависимость от  $r$  не могла быть учтена, по крайней мере, по двум причинам:

1. Величина  $N$  велика, в связи с чем, и использовано распределение Больцмана, но в наноструктурах  $r$  выступает в качестве дополнительного параметра, о чем речь во времена работы указанных авторов вообще не шла.
2. В период получения подобных зависимостей вообще не стоял вопрос о нанодисперсном веществе и его особенностях по отношению к массивным образованиям той же природы.

Таким образом, применительно к вопросам наноматериаловедения указанные зависимости следует не уточнять, а получать заново с учетом принципиально иных исходных положений. Ситуация усугубляется тем, что малоатомные кластеры, в принципе, могут иметь различную структуру с большими индивидуальными различиями в энергии образующих их атомов [41] и тогда, особенно с учетом больших флуктуаций малых образований [42], задача многократно усложняется.

Рассмотрим соответствующую зависимость теплоемкости от химического потенциала при постоянном давлении. В этом случае для  $C_p$  выполняется известное выражение

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

С учетом превращения вещества в системе запишем для условий микросостояния:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (17).$$

Из тех же соображений, для наноразмерных частиц имеем:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^n [\mu_{i,\infty} + f'(r_i)] dn_i \quad (18)$$

и для  $C_p$  получаем зависимость

$$C_p = \left\{ (TdS + Vdp + \sum_{i=1}^n [\mu_{i,\infty} + f'(r_i)] dn_i \right\} / dT. \quad (19)$$

где  $f(r)$  можно выразить как

$$f(r) = C_{\infty} \exp \{ [(2\sigma/r)(\Delta V/kT)] \} / r.$$

Нижний индекс « $\infty$ » характеризует массивное вещество.



В уравнениях (17) и (19) не учтено, что энтропия вещества и системы, в целом, в нанодиапазоне должна быть функцией величины  $g$ . Иначе говоря, принято, что в рассматриваемом варианте

$$S(r) = S_{\infty} + f''(r), \quad (20)$$

но вклад второго члена правой части уравнения (20) невелик, и им можно пренебречь. В противном случае зависимости (18) и (19) существенно усложнятся.

#### Метод эмпирических полиномов

Обсудим возможный практический подход для оценки истинной теплоемкости. В случае массивных образований, по [37], имеем:

$$C_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p, \quad (21)$$

где  $n$  – число моль вещества, не равное 1, т. е. имеет место кратное  $NA$  (константа Авогадро) число атомов (частиц).

Зависимость для средней теплоемкости  $\overline{C}_p$  в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) имеет вид ( $n = 1$ ):

$$\overline{C}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}. \quad (22)$$

Связь  $C_p$  с  $T$  на практике передается степенными рядами, один из вариантов их имеет вид:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (23)$$

Подставив уравнение (23) в (21), имеем:

$$\left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = a + bT + cT^2$$

и далее после ряда несложных преобразований приходим к уравнению:

$$Q_p = a(T_2 - T_1) + b/2(T_2^2 - T_1^2) + c/3(T_2^3 - T_1^3). \quad (24)$$

Деление зависимости (24) на  $(T_2 - T_1)$  приводит к выражению [40]:

$$\overline{C}_p = a + b/2(T_2 + T_1) + c/3(T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2).$$

Для перехода от средней теплоемкости к истинной учтем зависимость:

$$\overline{C}_p = a' + b' T + c' T^2. \quad (25)$$

Подставив (25) в (22), имеем:

$$\frac{Q_p}{T_2 - T_1} = a' + v' T + c' T^2. \quad (26)$$

Умножение левой и правой частей уравнения (26) на  $(T - T_0)$  приводит к зависимости:

$$\overline{C_p} (T - T_0) = a' (T - T_0) + v' T(T - T_0) + c' T^2(T - T_0).$$

Упростив ее:

$$Q_p = a' T + v' T^2 + c' T^3 - v' T T_0 - c' T^2 T_0 - a' T_0.$$

Величины констант полиномов для многих веществ в конденсированном состоянии легко найти в справочниках, но  $a'$ ,  $v'$  и  $c'$  соответствуют конденсированному веществу с эффективным параметром частиц  $r \geq 100$  нм. В нанодиапазоне все эти константы становятся зависимыми не только от природы вещества, но и от эффективной величины  $r$ .

Упростим выражение (23) до вида:

$$C_p = a + vT.$$

Кроме того, постулируем, что в простейшем случае для  $a = f(r)$  и  $v = f(r)$  реализуются зависимости

$$a_r = a_{\infty}(1 + K_1/r) \quad (27a)$$

и

$$v_r = v_{\infty}(1 + K_2/r), \quad (27b)$$

где нижний индекс « $\infty$ » характеризует массивные частицы ( $r \geq 100$  нм).

В первом приближении допустим, что  $K_1 = K_2 = K$ .

Естественно, то же самое справедливо и для функций  $a' = f(r)$  и  $v' = f(r)$ , т.е.

$$a'_r = a'_{\infty}(1 + K/r)$$

и

$$v'_r = v'_{\infty}(1 + K/r).$$

Тогда имеем:

$$C_p = a'_{\infty}(1 + K/r) + 2v'_{\infty}(1 + K/r)$$

или

$$C_p = (1 + K/r)(a'_{\infty} + 2v'_{\infty}).$$

Примем, что

$$r = K_1 r_{\infty}.$$

Тогда можно записать

$$C_r = (1 + K/K1r^\infty)(a' \infty + 2v' \infty). \quad (28)$$

Если верхний предел наночастиц условно принять за 1, то уравнение (28) трансформируется в (29)

$$C_r = (1 + K/K1)(a' \infty + 2v' \infty), \quad (29)$$

где  $K1 = r/r^\infty$  или  $r/100$ , если  $[r]$  в нм.

Чтобы получить в расчетах  $C_r$  точность, соответствующую уравнению (23), с относительной ошибкой  $\sim 2\%$ , следует член  $1 + Ki/r$  в уравнениях (27а) и (27б) заменить на сомножитель  $1 + K1/r + K2/rn$  [36], тогда вместо уравнения (29) получим (30):

$$C_r = (1 + K/K1 + K' /K^2)(a' \infty + 2v' \infty). \quad (30)$$

В [39] величина  $n$  принята равной  $1/3$ . Коэффициенты  $K1$  и  $K2$  выполняют функции корреляционных постоянных, принимая различные знаки в зависимости от характера изменения  $C_r$  с переходом от массивного вещества к наноструктурированному (увеличение или уменьшение).

С учетом  $a' \infty = \text{const}$  и  $v' \infty = \text{const}$  график функции  $C_r/C_\infty = f(r)$  имеет вид, приведенный на рис. 8.

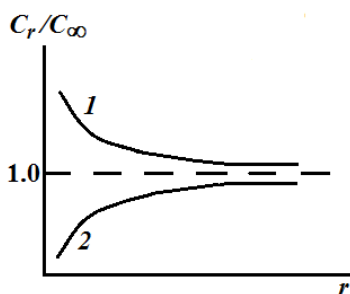


Рисунок 8 – Зависимость  $C_r/C_\infty$  от  $r$ : 1 –  $K > 0$ ; 2 –  $K < 0$ . Пунктир – асимптота

Очевидно, что для монодисперсной системы эффективная величина  $r$  в заданный момент времени  $\tau$  равна:

$$r(\tau) = \frac{K}{\frac{C_r(\tau)}{C_\infty} - 1}. \quad (31)$$

В случае полидисперсной системы имеем:

$$\frac{C_r(\tau)}{C_\infty} = 1 + \frac{KN}{\sum_{i=1}^N r_i(\tau)}, \quad (32a)$$

где  $N$  – число частиц или кластеров.

Если упростить задачу, учитывая фракционный состав нанодисперсных частиц, то уравнение (32а) принимает вид (32б):

$$\frac{C_r(\tau)}{C_\infty} = 1 + \frac{K}{\sum_{i=1}^m r_i(\tau)}, \quad (32б)$$

где  $m$  – номер фракции, для которой отношение  $C_r(\tau)/C_\infty$  принимается постоянным, независимым от величины  $\tau$ .

Вместе с тем, значение отношения  $C_r/C_\infty$  меняется во времени. Пусть подобная зависимость также имеет гиперболический характер. Тогда

$$\frac{C_r}{C_\infty} = 1 + \frac{\rho}{\tau}. \quad (33)$$

Следовательно,

$$1 + \frac{\rho}{\tau} = 1 + \frac{K''}{r(\tau)}$$

$$\frac{\rho}{\tau} = \frac{K''}{r(\tau)}$$

и

$$r(\tau) = \frac{K\tau}{\rho}.$$

Для случая, учитывающего следующий член многочлена (33) имеем:

$$\frac{C_r}{C_\infty} = 1 + \frac{K''\tau}{\rho_0 + \rho_1/\tau + \rho_2/\tau^n}. \quad (34)$$

В заключение найдем связь поверхностного натяжения вещества с его химическим потенциалом. С этой целью рассмотрим двухфазную систему с объемами фаз  $V_1$  и  $V_2$  и давлениями  $p_1$  и  $p_2$ , разделенными поверхностью раздела.

В подобном случае

$$dF = -SdT - p_1dV_1 - p_2dV_2 + \sigma dS.$$

При  $T = \text{const}$ ,  $V_1 = \text{const}$  и  $V_2 = \text{const}$ .

$$\left( \frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T, V_1, V_2} = \sigma.$$

Величина  $dF$ , в свою очередь, с учетом развиваемого подхода, связана с химическим потенциалом зависимостью:

$$dF = -pdV - SdT + \sum_{i=1}^n [\mu_{i,\infty} + f'''(r)] dn_i \quad (35)$$

Тогда имеем:

$$\sigma = \frac{-p_1 dV_1 - p_2 dV_2 - SdT + \sum_{i=1}^n [\mu_{i,\infty} + f'''(r)] dn_i}{dS}$$

и при  $V_i = \text{const}$  и  $T = \text{const}$

$$\sigma = \sum_{i=1}^n [\mu_{i,\infty} + f'''(r)] \frac{dn_i}{dS}$$

Последнюю зависимость можно модифицировать с учетом выражения (8). Причем зависимость (8) целесообразно использовать, как уже отмечалось, если возможен учет величины поверхностного натяжения. В случае точечных кластеров  $\sigma$  заменяется избыточной удельной энергией ( $W$ ) точечного контакта, что также указано выше. Тогда уравнение (8) приобретает вид (9).

При создании и использовании нанотехнологий, а также при применении наноструктурированных материалов с учетом, конечно, их энергетически наноразмерных эффектов, возникают и иные проблемы. В одних случаях они носят общий характер, в других – обуславливаются частной природой вещества. Такой общей проблемой наноматериаловедения является возрастающая роль флуктуаций, ведущих к неопределенности в направлении процессов. Система, испытывающая флуктуацию, может самопроизвольно переходить из более вероятного в одно или несколько менее вероятных состояний. Таким образом, ход процесса обратен тому, при котором  $\Delta S > 0$  [42].

Роль флуктуаций в процессах с участием наноструктурированных материалов

В системах с большим числом частиц вероятность заметных флуктуаций исчезающе мала.

Совершенно иная картина имеет место в случае наноматериалов с  $r$  в диапазоне  $1 \leq r \leq 100$  нм, когда максимальное число атомов (из расчета  $r \approx 1.0-15$  нм) составляет не более 104, а в случае малоатомных кластеров снижается до 30 единиц и менее. Согласно [42], флуктуации наблюдаются в двух случаях:

1. При достаточно малых размерах системы, когда они реализуются часто и значительны по масштабам.
2. Размеры системы относительно велики, но фиксируются сравнительно малоэффективные флуктуации, т. е. мало отклонение системы от равновесного состояния. В частности, в случае броуновского движения флуктуации происходят столь часто, что не обнаруживается никакого систематического хода во времени.

Это же касается и флуктуаций термодинамических величин. Так, если некоторая система (часть) погружена в термостат (целое), то вероятность того, что ее объем  $V_0$  находится в интервале между  $V_0$  и  $V_0 \pm dV$ , передается зависимостью [42]:

$$d\omega = \text{const} \cdot e^{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT}} dV,$$

где  $k$  – константа Больцмана или  $d\omega = \frac{I}{\sqrt{2\pi(\overline{\Delta V})^2}} e^{-(V-V_0)^2/2(\overline{\Delta V})^2} dV$  [42].

### Некоторые частные проблемы нанокуглеродных материалов

Частный характер усложнений наблюдается в случае углеродных материалов независимо от их природы (активированные угли, сажа, нанокуглеродные материалы (нанотрубки, нановолокна, наносуи и все остальное)). Для этих объектов картина носит следующий единый характер. Суть ее в том, что на поверхности углеродных формирований, а целый ряд экспериментальных данных показывает, что и в их объеме, образуются окисные образования, включающие гетероатомы О, Н и, возможно, других элементов. Они имеют строение, характерное для функциональных групп различных классов химических соединений. Вид некоторых из них представлен на рисунке 9. Данные рисунка 10 указывают на существенные различия по сечению твердой фазы (углеродный волокнистый материал НТ-1), т.е. гетероатомы и включающие их образования располагаются и в объеме твердой углеродной фазы.

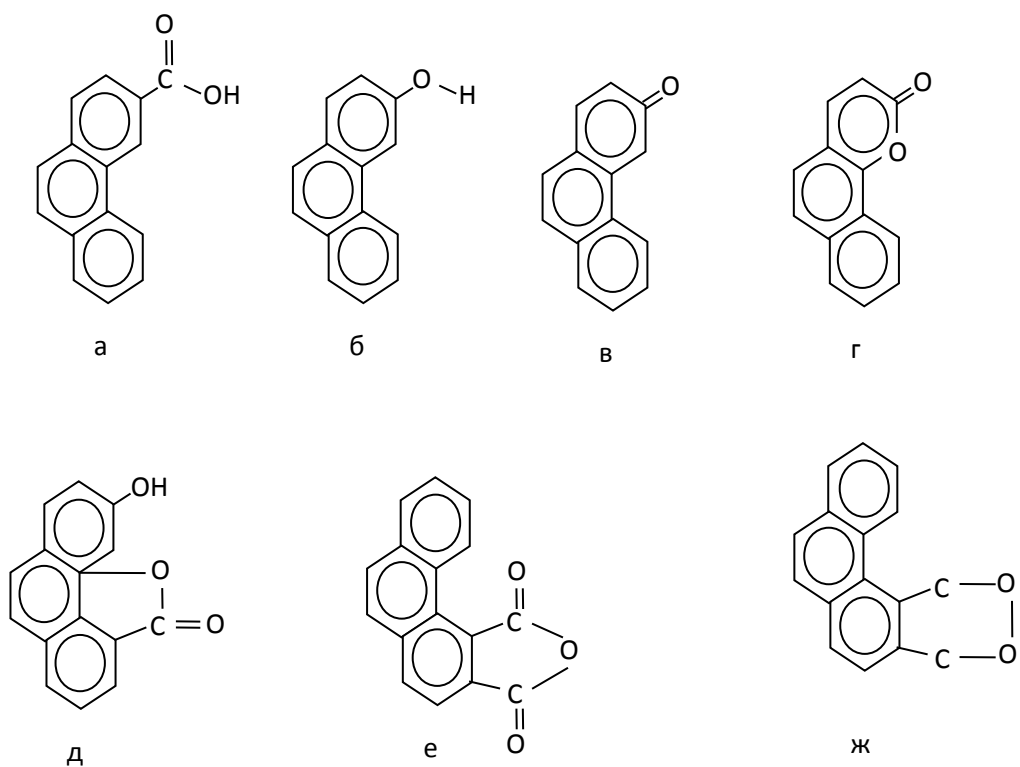


Рисунок 9 – Некоторые кислородсодержащие поверхностные группы: а – карбоксильная, б – фенольная, в – карбонильная хинонного типа, г – лактонная, д – лактонная флуоресцентного типа, е – кислая (ангидридная) карбоксильная, ж – циклическая пероксидная [43, 44].

Подобные формирования ведут, в зависимости от условий использования углеродных материалов, как к негативным, так и к позитивным эффектам. Так, в случае электролитического выделения водорода с использованием подобных электродных материалов в качестве катодов, тафелевский участок разряда доноров протонов достигается лишь после удаления (восстановления) поверхностных оксидных группировок (рис. 11, участок АБ). После снятия катодной поляризации они вновь появляются на поверхности (для восстановления участка АБ необходим новый цикл поляризации (рис. 11, второй цикл)).

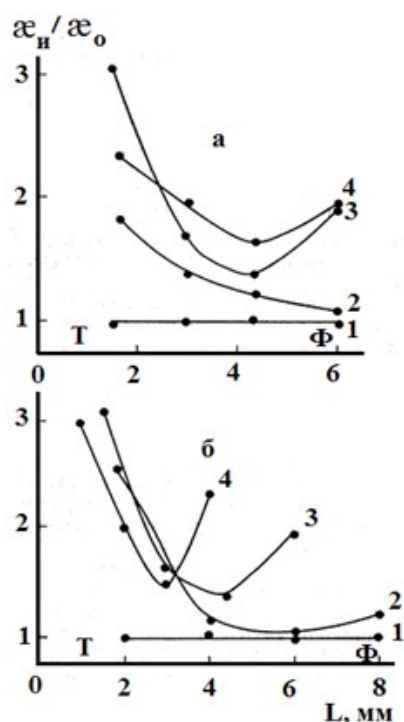


Рисунок 10 – Зависимость величины  $\xi_n/\xi_0$  от  $L$  в 0,25 М растворе  $H_2SO_4$  при плотности тока катодной поляризации,  $A/m^2$ : 1 – 0, 2 – 250, 3 – 1000, 4 – 2000 и времени поляризации, мин: 2, 3 – 15, 4 – 5 (а), а также при поляризации катодов толщиной, мм: 1, 2 – 8, 3 – 6,4 – 4

в течение 5 мин током,  $A/m^2$ : 1 – 0, 2–4 – 2500 (б) [45]

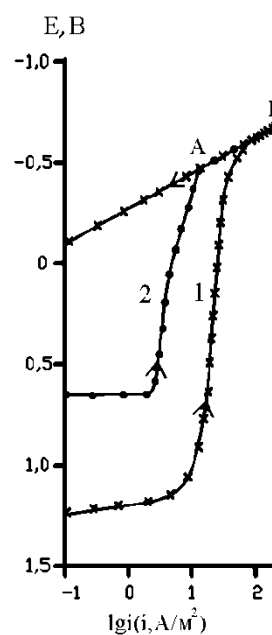


Рисунок 11 – Катодные поляризационные кривые прессованного микрографита в водном растворе с составом электролита 0,99 М  $HCl$  + 0,01 М  $NaCl$ .

1 – первый цикл поляризации; 2 – второй цикл поляризации. Стрелкой показано направление поляризации

Напротив, для упрочнения цементного камня при введении многостенных углеродных нанотрубок наличие на их поверхности оксидных образований играет положительную роль (рис. 12).

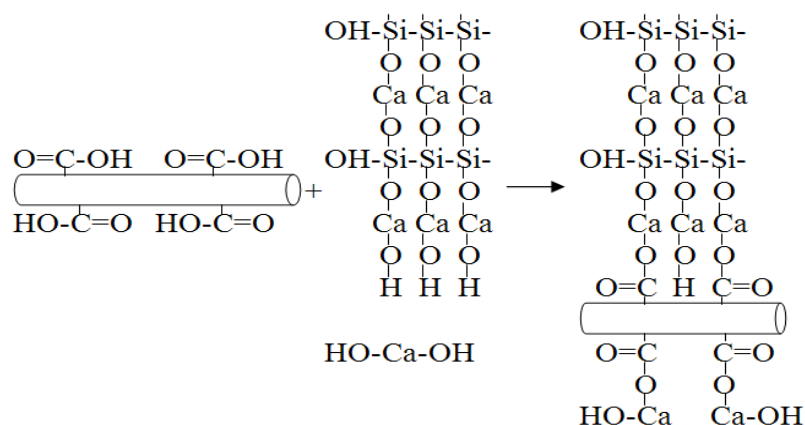


Рисунок 12 – Схема химизма взаимодействия функционализированных углеродных нанотрубок с цементным камнем [46]

В этом случае гидроксогруппы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  взаимодействуют с поверхностными карбоксильными группировками, приводя к «арматурному» эффекту.

При исследовании электродных процессов с последующим формированием наноразмерных порошков ряда металлов установлено, что на размер частиц и на их свойства оказывают существенное влияние плотность тока, состав электролита и форма тока (переменный, импульсный и т.д.). [47-49].

Таким образом, на основании результатов многолетних исследований авторами разработаны основы нанотермодинамики с учетом эффективного размера частиц ( $\gamma$ ) наноструктурированных материалов, как самостоятельного термодинамического параметра системы. На основе первого и второго начал термодинамики получены данные, характеризующие влияние  $\gamma$  на внутреннюю энергию, энтропию, термодинамические потенциалы, теплоемкость. Показано, что на протекание химических реакций с участием наноструктурированных реагентов оказывают влияние и другие факторы; например, флуктуация, структура поверхности. Показано, что в случае электрохимического формирования металлических порошков с наноразмерными частицами на их свойства оказывают влияние плотность тока, состав электролита и форма тока.

## ЛИТЕРАТУРА



- 1 Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031 – 1043.
- 2 Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок и материалов на их основе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 330 – 344.
- 3 Петрий О.А., Цирлина Г.А. Размерные эффекты в электрохимии // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 330 – 344.
- 4 Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водородсодержащие углеродные наноструктуры: синтез и свойства. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 150 – 166.
- 5 Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915 – 933.
- 6 Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 3. С. 204 – 224.
- 7 Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731 – 763.
- 8 Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123 – 156.
- 9 Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474 – 500.
- 10 Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы. // Вестник ТГТУ. Препринт № 22. Рубрика 02. 2007. Т. 13. № 4. С. 1 – 40.
- 11 Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300 – 305.
- 12 Андриевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в физико-химических свойствах консолидированных наноматериалов. // Российский химический журнал. 2009. Т. 53. № 2. С. 4 – 14.
- 13 Третьяков Ю.Д., Гудолин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867 – 887.
- 14 Вигдорович В.И., Мищенко С.В., Шель Н.В. Пути прогнозирования наличия наноразмерных эффектов наноматериалов // Вестник ТГТУ. 2009. Т. 15. № 3. С. 561 – 571.
- 15 Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика структурированных нанодисперсных систем и нанодисперсных композиционных материалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 1. С. 3 – 23.
- 16 Харрис П. Мир материалов и технологии. М.: Техносфера. 2003. 335 с.

- 17 Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга. 2006. 376 с.
- 18 Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применение. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 293 с.
- 19 Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение. 2007. 316 с.
- 20 Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2007. 336 с.
- 21 Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойство, применение. М.: Машиностроение. 2008. 320 с.
- 22 Суздаев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2009. 592 с.
- 23 Еремин В.В., Плутенко А.Д. Нанотехнологическое образование: проблемы и перспективы. // Современные тенденции развития химического образования: фундаментальность и качество (под ред. В.В. Лунина). М.: 2009. С. 141 – 153.
- 24 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Наноматериаловедение: разочарование, теоретический анализ и проблемы. Реальные перспективы нанотехнологий. // Вестник Тамбовского университета. Серия естественные и технические науки. 2012. Т. 18. Вып. 4. С. 1152-1158.
- 25 Киселева С.П. Экологическая безопасность инновационного развития. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2013. 312 с.
- 26 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. К термодинамике наноструктурированных материалов. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 415-421.
- 27 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Физикохимия наноструктурированных материалов. Тамбов. Изд-во Першина Р.В. 2012. 234 с.
- 28 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Роль и структура наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. № 3. С. 213-216.
- 29 Вигдорович В.И. Некоторые вопросы создания химических нанотехнологий. // Наукоемкие технологии. 2012. Т. 13. № 6. С. 3-7.
- 30 Ткачев А.Г., Вилищук Э.А., Меметов Н.Р. Новая конструкция реактора синтеза многослойных углеродных нанотрубок. // Вопросы современной науки и практики (Университет им. В.И. Вернадского). Специальный выпуск. 2012. Вып. 43. С. 62-65.
- 31 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осетров А.Ю. Наносостояния вещества как основа реакционной способности наноматериалов. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 256 - 263.

- 32 Долгих О.В., Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Вигдорович В.И. Скорость реакции выделения водорода на Ni-P-сплавах, модифицированных углеродными частицами различной природы. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 49 - 55.
- 33 Бураков А.Е., Романцова И.В., Буракова Е.А., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 3. С. 334 – 342.
- 34 Стрекалов П.В. Атмосферная коррозия металлов под полимолекулярными адсорбционными слоями влаги. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 8. С. 565 – 584.
- 35 Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. Подавление наноразмерных эффектов наноматериалов адсорбатами из газовой и жидкой фаз // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 415 - 421.
- 36 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Вопросы термодинамики нанодисперсных систем. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2012. Т. 17. № №. С. 890 - 894.
- 37 Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.П., Григорьев Л.К., Куклин Р.Н. О роли размерного фактора в сдвиге химического равновесия. // Докл АН. СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114 – 1116.
- 38 Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н. Влияние толщины пленки меди в слоистых структурах Cu/W-Ta-N, Cu/C и C/Cu/C на изменение процессов плавления – гиспергирования. //Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 9. С.1578 - 1585.
- 39 Апостолова Е.С., Тихонова А.П. Максимальная величина размерного эффекта и его проявление в термодинамических свойствах наносостояния вещества. // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1896-1901.
- 40 Колесников И.М. Термодинамика физико-химических процессов. М.: Изд-во Академии нефти и газа им. И.М. Губкина. 1994. 288 с.
- 41 Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир. 1980. 288 с.
- 42 Левич В.Г. Курс теоретической физики. М.: Наука. 1969. Т. 1. 910 с.
- 43 Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Осетров А.Ю., Зверева А.А. Углеродные материалы и композиты на их основе. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. Вып. 4. С. 1220 - 1229.
- 44 Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 153 с.
45. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Модификация электродных свойств углеродных волокнистых материалов электролизом водных растворов. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 811 - 820.

46 Gehg J.J., Pei M.W., Xiaohua Z. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating sulfacetreated multiwalled carbon nanotubes// Carbon. 2005. V. 43. Pp. 1239 - 1245.

47 Баяшов А.Б., Мырзабеков Б.Э., Иванов Н.С., Баяшова А.К. Восстановление ионов платины (IV) в серноокислом растворе с образованием ультрадисперсных порошков при поляризации импульсным током // Вестник КазНУ, серия химическая. – № 1 (61) – 2011.С.450-455.

48 Баяшов А.Б. Даулетбаев А.С. Баяшова А.К. Электрохимический способ получения медного порошка Инновационный патент РК № 22669 от 24.06.09. Б.И. №7, 2010

49 Myrzabekov B.E., Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Bayeshova A.K. and Zhurinov M.Zh. Platinum powder formation at polarization induced by impulse alternating current in the presence of quadrivalent titanium ions // Int.Chem.Sci. 11(2), 2013, 825-832.

## REFERENCES

Butyagin P.YU. Problemy i perspektivy razvitiya mehanohimii // Uspehi himii. 1994. T. 63. № 12. S/ 1031 – 1043.

Elezkii A.B. Mehanicheskie svoistva uglerodnyh nanotrubok I materialov na ih osnove// Uspehi himii. 2001. T. 70. № 2. S. 330 – 344.

Petrii O.A., Zirlina G.A Razmernye effect v electrohimii// Uspehi himii. 2001. T. 70. № 4. S. 330 – 344.

Tarasov B.P., Golidshleger N.F., Moravskii A.P. Vodorodsoderzhashie uglerodnye nanostruktury: sintez I svoistva.// Uspehi himii. 2001. T. 70. № 2. S. 150 – 166.

Sergeev G.B. Nanohimiya metallov.// Uspehi himii. 2001.T.70.№ 10. S.915-933.

Ivanobskii A.L. Neulerodnye nanotrubki: sintez I modelirovanie.// Uspehi himii. 2002.T.71.№ 3. S.204-224.

Tretiyakov YU.D. Processy samoorganizacii v himii materialov. Uspehi himii. 2003.T.72.№ 8. S.731-763.

Roldugin V.I. Samoorganizacija nanochastiz na mezhfaznyh poverhnostyah.// Uspehi himii. 2004.T. 73. № 2. S.123– 156.

Rempeli A.A. Nanotehnologii svoistva I primeneniye nanostrukturirovannyh materialov.// Uspehi himii. 2007.T.76. №5.S.474 – 500.

Vigdorovich V.I., Mischenko S.V., Tkachev A.G. Nanostrukturirovannye materialy I tehnologii. Sovremennoe sostoyinie, problem I perspektivy.// Vestnik TGTU. Preprint № 22. Rubrika 02.2007. T. 13. № 4. S.1 – 40.

- Summ B.D., Ivanova N.I. Kolloidno-himicheskie aspekty nanohimii – ot Faradeya do Prigozhina // Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser.2.2 Himii.2001.T.42. №5. S.300 – 305.
- Andrievskiy R.A., Hachoyan A.V. Roli pazmernykh effektov I poverhnosti razdela v fiziko – himicheskikh svoistvakh konsolidirovannykh nanomaterialov.// Rossiiskii himicheskii jurnal. 2009.T. 53.№2. S. 4 – 14.
- Tretiyakov YU.D., Gudolin E.A. Osnovnye napravleniya fundamentalnykh I orientirovannykh issledovaniy v oblasti nanomaterialov.// Uspehi himii.2009.T. 53.№2. S. 4 – 14.
- Vigdorovich V.I., Mischenko S.V., SHeli N.V. Puti prognozirovaniya nalichiya nanorazmernykh effektov nanomaterialov// Vestnik TGTU. 2009. T. 15.№ 3. S.561-571.
- Urev N.B. Fiziko-himicheskaya dinamika strukturirovannykh nanodispersnykh system i nanodispersnykh kompozitsionnykh materialov// Fizikohimiya poverhnosti I zaschita materialov. 2010.T.46. №1. S. 3 – 23.
- Harris P. Mir materialov i tehnologii. M.: Tehnosfera. 2003. 335s.
- Rakov E.G. Nanotrubki I fullereny. M.: Universitetskaya kniga. 2006. 376 s.
- Diyachkov P.N. Uglerodnye nanotrubki. Stroenie, svoistva, primenenie.M.: BINOM. Laboratoriya znaniy.2006.293 s.
- Tkachev A.G., Zolotuhin I.V. Apparatura I metody sinteza tverdotelnykh nanostruktur.M.: Mashinostroenie. 2007. 316 s.
- Sergeev G.B. Nanohimiya.M.: Izd-vo MGU.2007.336 s.
- Mischenko S.V., Tkachev A.G. Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svoistvo, primenenie. M.: Mashinostroenie. 2008. 320 s.
- Suzdalev I.P. Nanotehnologiya. Fiziko-himiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. M.: Knizhnyy dom « LIBROKOM».2009.592 s.
- Eremin V.V., Plutenko A.D. Nanotehnologicheskoe obrazovanie: problem I perspektivy. // Sovremennyye tendentsii razbitiya himicheskogo obrazovaniya: fundamentalnost I kachestvo ( pod red. V.V. Lunina).M.:2009. S. 141 – 153.
- Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Nanomaterialovedenie: razocharovanie, teoreticheskii analiz I problem. Realnye perspektivy nanotehnologii. // Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya estestvennyye I tehnicheckie nauki. 2012.T. 18. Vyp. 4. S. 1152 – 1158.
- Kiseleva S.P. Ekologicheskaya bezopasnost innovacionnogo razvitiya. Tambov. Izd-vo Pershina R.V. 2013. 312 s.
- Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. K termodinamike nanostrukturirovannykh materialov. // Fizikohimiya poverhnosti I zaschita materialov. 2012. T.48.№5. S. 415 -421.
- Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Fizikohimiya nanostrukturirovannykh materialov. Tambov. Izd-vo Pershina P.V.2012. 234 s.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Rol i struktura nanorazmernykh effektov pri sostoyanii ravnovesiya i vdali ot nego. // Kondensirovannyye sredy i mejfaznyye granicy. 2008. T. 10. №3. S. 213 – 216.

Vigdorovich V.I. Nekotoryye voprosy sozdaniya himicheskikh nanotekhnologii // Naukoemkiye tekhnologii. 2012. T.13. № 6. S.3-7.

Tkachev A.G., Vilischuk E.A., Memetov N.R. Novaya konstrukciya reaktora sinteza mnogoslownykh uglerodnykh nanotrubok. // Voprosy sovremennoy nauki i praktiki ( Universitet im. V.I.Vernadskogo). Specialnyi bipusk. 2012. Byp. 43.S. 62-65.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Osetrov A.YU. Nanosostoyaniya veshchestva kak osnova reakcionnoi sposobnosti nanomaterialov. // Fizikohimiya poverhnosti i zashita materialov. 2011. T. 47. №3. S. 256 – 263.

Dolgih O.V., Saprionova L.B., Sockaya N.V., Vigdorovich V.I. Skorost reakcii bydeleniya vodoroda na Ni-P-splavah, modificirovannykh uglerodnymi chastitsami razlichnoy prirody. // Kondensirovannyye sredy i mejfaznyye granicy. 2011. T. 13. № 1. S. 49 – 55.

Burakov A.E., Romancova I.V., Burakova E.A., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Povyshenie kachestvennykh harakteristik adsorbentov pri formirovanii poverhnostnoy struktury uglerodnykh nanotrubok katalicheskimi pirolizom uglevodorodov. // Sorbcionnyye i hromatograficheskiye processy. 2013. T. Byp. 3.3S. 334 – 342.

Strekalov P.V. Atmosfernaya korrozia metallov pod polimolekulyarnymi adsorbiruyemyimi sloyami blagi. // Zashita metallov. 1998. T. 34. № 8. S. 565 – 584.

Vigdorovich V.I., Strelnikova K.O. Podavlenie nanorazmernykh effektov nanomaterialov adsorbiruyemyimi iz gazovoi i zhidkoi faz // Fizikohimiya poverhnosti i zashita materialov. 2012. T. 48. № 5. S. 415 – 421.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Voprosy termodinamiki nanodispersnykh sistem. // Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2012. T. 17. № S. 890 – 894.

Lidorenko N.S., Chizhik S.P., Gladkih N.P., Grigoriev L.K., Kuklin R.N. O roli razmernogo faktora v cdivige himicheskogo ravnovesiya. // Dokl A.N. SSSR. 1981. T. 257. № 5. S. 1114 -1116.

Gromov D.G., Gavrillov S.A., Redichev E.N. Vliyanie tolshiny plenki medi v sloistykh strukturah Cu/W-Ta-N, Cu/C i C/Cu/C na izmenenie processov plavleniya – gispergirovaniya. // Zhurnal fizicheskoi himii. 2005. T. 79. № 9. S. 1578 – 1585.

Apostolova E.S., Tihonova A.P. Maksimalnaya velichina razmernogo effekta i ego proyavlenie v termodinamicheskikh svoystvakh nanosostoyaniya veshchestva. // Zhurnal fizicheskoy himii. 2011. T. 85. №10. S. 1896 – 1901.

Kolesnikov I.M. Termodinamika fiziko – himicheskikh processov. M.: Izd-vo Akademii nefci i gaza im. I.M. Gubkina. 1994. 288 s.

Dunken H., Lygin V. Kvantovaya himiya adsorbicii na poverhnosti tverdyh tel. M.: Mir. 1980.288 s.

Lebich V.G. Kurs teoreticheskoy fiziki. M.: Nauka. 1969. T. 1.910 s.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Osetrov A.YU., Zvereva A.A. Uglerodnye materialy I kompozity na ih osnove. // Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye I tehnicheckye nauki. 2013. T. 18. Byp. 4. S. 1220 – 1229.

Tarasevich M.P. Elektrokhimiya uglerodnyh materialov. M.: Nauka. 1984.153 s.

Varenzov V.K. Varenzova V.I. Modifikaciya elektrodnyh svoystv uglerodnyh voloknystykh materialov elektrolizom vodnykh rastvorov // Elektrokhimiya. 2001.T.37.№ 7.S.811-820.

Gehg J.J., Pei M.W., Xiaohua Z. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating sulfacetreated multiwalled carbon nanotubes/ // Carbon. 2005. V. 43. Pp. 1239 - 1245.

47 Bayeshov A.B., Myrzabekov B.E., Ivanov N.S., Bayeshova A.K. Vosstanovlenie ionov platiny (IV) v sernokislom rastvore s obrazovaniem ultradispersnykh poroshkov pry poljarizatsii impulsnym tokom // Vestnik Kaznu, seriya chim. – № 1 (61) – 2011.C.450-455.

48 Bayeshov A.B., Dauletbaev A.S. Bayeshova A.K. Electrochimicheskiy sposob polucheniya mednogo poroshka // Innovatsionnyi patent RK № 22669 ot 24.06.09. B.I. №7, 2010

Myrzabekov B.E., Bayeshov A.B., Ivanov N.S., Bayeshova A.K. and Zhurinov M.Zh. Platinum powder formation at polarization induced by impulse alternating current in the presence of quadrivalent titanium ions // Int.Chem.Sci. 11(2), 2013,825-832.

## Резюме

1,2В.И. Вигдорович, 3А.Б.Башов, 4Л.Е. Цыганкова, 2Н.В. Шель, 5А.К.Башова

(1 МФМ «Ресей ауылшарушылық академиясының техниканы және мұнай өнімдерін пайдалану бойынша Бүкілресейлік ғылыми-зерттеу институты», Тамбов қаласы; 2Тамбов мемлекеттік техникалық университеті, Тамбов қаласы; 3АҚ «Д.В.Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты»;

4Г.Р. Державин атындағы Тамбов мемлекеттік университеті, Тамбов қаласы;

5 МФМ «Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті», Алматы қаласы)

**НАНОМАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ НАНОТЕХНОЛОГИЯЛАРДЫҢ ШЫНАЙЫ  
ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ**

Авторлардың, жүйенің дербес термодинамикалық параметрі ретінде қарастырылатын нанокұрылымдық материалдардың бөлшектерінің нәтижелі өлшемдерін ( $r$ ) ескере отырып, жасаған нанотермодинамиканың негіздері тұжырымдалған. Термодинамиканың бірінші және екінші бастамаларының негізінде ішкі энергияның, энтропияның, термодинамикалық потенциалдардың, жылу сиымдылығының  $r$  мәнінен аналитикалық тәуелділіктері алынған. Нанокұрылымдық реагенттердің қатысуымен жүретін химиялық реакциялардың барысына басқа да бірқатар факторлардың (флуктуация, бет құрылымы) әсері қарастырылған.

Тірек сөздер: нанокұрылымдар, өлшем, термодинамикалық параметр, ішкі энергия, энтропия, термодинамикалық потенциалдар, беттік тартылыс, жылу сиымдылығы, көміртектік құрылымдар.

### Summary

V.I. Vigdorovich, A.B. Bayeshov, L.E. Tsygankova, N.V. Shel, A.K. Bayeshova

(1GNU "All-Russian Research Institute of Use of Equipment and Oil Products" of the Russian academy of agricultural sciences, Tambov; 2FGBOU VPO "Tambov State Technical University"; 3AO "Institute of an organic catalysis and electrochemistry of a name of D.I. Sokolsky; 4FGBOU VPO "Tambov State University of Derzhavin";

5RGP "Kazakh National University of a Name of Al-Farabi", Almaty)

### NANO THERMODYNAMICS AND REAL PERSPECTIVES OF NANO TECHNOLOGIES

Developed fundamentals of nano thermodynamics with taking into account of effective size of particles of nanomaterials ( $r$ ) as separate thermodynamic parameter of system have been generalized. Analytic dependencies of internal energy, entropy, thermodynamic potentials, thermal capacity on  $r$  on base of first and second laws of thermodynamics have been obtained. Influence of a number of other factors (fluctuations, surface structure) on chemical reactions with participation of nano reagents has been considered.

Keywords: nano structures, size, thermodynamic parameter, internal energy, thermodynamic potentials, thermal capacity, surface tension, carbon structures.

Поступила 21.10.2013 г.



