

ТЕОРЕТИКО-МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА В ФОРМИРОВАНИИ СОРБЦИОННЫХ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ УНМ

Гарбуз В.В., Захаров В.В.*

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

E-mail: ValeryZ@ukr.net

Введение

В период повсеместного развития нанотехнологий и осмысления последствий очередной научно-технической революции углеродные наноструктурные материалы (УНМ) как объект инноваций и предмет научного интереса локализуются в сфере материаловедения конструкционных и функциональных материалов на их основе.

Теоретико-методологический аспект изучения информационных факторов, влияющих на формирование сорбционных и окислительных свойств УНМ имеет концептуальный и общепознавательный характер.

Актуальность обсуждения этих вопросов обусловлена чрезмерной абсолютизацией формирования физико-химических свойств наноструктурных материалов исключительно за счет их структурных особенностей [1].

Цель работы – оценить важность контроля компонентного состава примесей в УНМ при изучении сорбционных и окислительных свойств образцов, когда постоянство структуры измеряемой пробы очевидно.

В работе обсуждены следствия классификационных характеристик УНМ как наноструктурных систем в развитии представлений Данцера-Тана-Мольха [2]. Предложена информационная методологическая оценка для соотношения «триады»: состав-структура-свойство применительно к данной проблеме. Приведен пример теоретико-методологического анализа материальной системы (МС) УНМ при планировании эксперимента и оценки полученных результатов.

Теоретические предпосылки

Классификационные характеристики. УНМ как наноструктурная система (НСС) согласно иерархии уровней принадлежит к третьему зерно-гетерофазному уровню (от 5 нм до 1000 мкм), который следует за кластерным (0,5–5,0 нм) [1].

Структурными единицами (СЕ) НСС УНМ являются макромолекулы углерода (нанолуковицы (УНЛ), графитовые нанопакеты (ГНП) [3],

графитовые нановолокна (ГНВ), углеродные нанотрубки (УНТ) и др.).

Свободная поверхность УНМ преимущественно ограничена поверхностью раздела «твердое тело – газ» [1]. **Классификация УНМ по форме СЕ** – гранулярно-фибрилярного типа [3] с различным характером расположения структурных элементов в пространстве [1].

Оценка энергии свободной поверхности УНМ. По данным [4] удельная поверхность образцов УНМ и графита оценивалась в 130 и 8,6 м²/г соответственно. Для жаростойких волокнистых материалов АУВМ она может составлять 50–800 м²/г [5]. При этом молярная свободная поверхность равна 600–9600 м²/моль. Средний вклад поверхностной энергии для металлов и тугоплавких карбидов составляет 1–3 Дж/м² [1]. Отсюда средний вклад в общую энергию МС УНМ можно оценить в 1,2–19,2 кДж/моль, что приближается к энтальпии плавления многих металлов.

Необычность физических и физико-химических свойств может быть обусловлена размерным фактором (по Гляйтеру [1]).

Методологический подход

Причины, влияющие на различия физико-химических свойств (адсорбция, окисление и др.) проблемных образцов УНМ, лежат в плоскостях самодостаточных информационных представлений (П) материаловедческой «триады». С учетом наноструктурного состояния «триада» превращается в иерархический информационный «квартет». Это компонентное представление (Кп) состава УНМ, динамическое представление (Дп) физических и физико-химических свойств, структурное представление (Сп) структурных единиц УНМ. Особое место занимает локально-распределительное представление (ЛРп) компонентов и структурных единиц, формирующее свойства УНМ путем установления устойчивых связей Кп и Сп. Кп, Дп, Сп и ЛРп объединяет причинно-следственная связь, разъединяют качественные барьеры и относительная неопределенность. В целом они описывают материальную систему (МС) УНМ. Каждое представление имеет свои

источники информации (методы, процедуры, оборудование). Уровень неопределенности, объем полезной и избыточной информации возрастают в ряду $K_p < D_p < L_p < C_p$ (1). Низкая информативность методов K_p не предполагает существование структуры УНМ. Высокий уровень разрешающей способности методов C_p и L_p не позволяет судить о конкретном составе испытываемой пробы.

Результат – различия измеряемых свойств. Причина – отсутствие информации о компонентном составе образца. Очевидно по этой причине авторам [7] не удалось до конца сделать вывод о том, что увеличение сорбционной емкости УНМ по отношению к ксенону в результате вакуумной термической обработки УНМ обусловлено не столько увеличением удельной поверхности, сколько ее освобождением от карбоксильных и других групп в результате их восстановления до CH_4 , CO , CO_2 и H_2 .

Наличие органического функционального покрова на поверхности УНМ [6] обусловило необходимость контроля содержания O, N, H.

Пример прогнозирования закономерностей окисления УНМ

Цель прогнозирования – достижение свойств и характеристик УМ зависящих только от ее структурных особенностей.

В качестве основы была использована взаимосвязь «квартета» неравенства (1).

Окислительные свойства УНМ ($\Sigma(D_p)_i$) при сохранении структуры ($\Sigma(C_p)_i = \text{Const}$) есть пакет многопараметрических функций состава примесей ($\Sigma(K_p)_i$) и их локального распределения ($\Sigma(L_p)_i$). При удалении примесей массовая доля углерода $\chi_C \rightarrow 100\%$ (мас.), где $\Sigma(K_p)_i = \text{Const}$. Локальное распределение углерода будет эквивалентно его распределению в СЕ: $\Sigma(L_p)_i \sim \Sigma(C_p)_i$. Измеренные окислительные свойства будут отражать интегрированный статистический состав структурных единиц: $УНМ = \Sigma(УНФ)_i$, $\Sigma(D_p)_{[OX]} \sim \Sigma(УНФ)_i$. Если $i = 1$, то $D_{p[OX]} \sim УНФ$.

Феномен дискретной температурной RED/OX идентичности устанавливает температуры окисления конкретных УНФ [8], а количество углерода, сгоревшего при этих температурах, пропорционально их массовой доле χ_{Ci} в УНМ, где $\Sigma\chi_{Ci} = 100\%$ (мас.) или $\Sigma q_i = 1$ (отн. мас. части).

Общая свободная поверхность УНМ $S_{уд.общ.}$ будет равна сумме парциальных вкладов свободных поверхностей УНФ, входящих в состав УНМ.

$$S_{уд.общ.} \leq \Sigma S_i q_i,$$

где $\Sigma q_i = 1$ – сумма парциальных массовых частей УНФ в УНМ (отн. мас. части).

S_i – удельная поверхность УНФ_{*i*}.

В случае индивидуальной УНФ: $i = 1$; $q_i = 1$; $S_{уд.общ.} = S_{iУНФ}$.

Полученные результаты компонентного состава примесей, содержания УНФ в УМ и общей свободной поверхности являются *стандартной характеристикой материала*, а также стартовым информационным пакетом для дальнейшего прогнозирования физико-химических свойств УНМ.

Заключение

Сравнение сорбционных характеристик УНМ в стандартном и новом состоянии позволит оценить интегральный статистический вклад локального распределения свободной поверхности структурных единиц матрицы, активирующих добавок и примесей в формировании новых свойств УНМ.

Постоянное аналитическое сопровождение исследований и технологий позволяет оценить особенности физико-химических свойств образцов и материалов на основе УНМ.

Результаты практической реализации данной модели представлены в докладе «Закономерности окисления наночастиц в составе углеродной матрицы» включенном в программу данной конференции.

Литература

1. Скороход В.В., Уварова И.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – Київ: Академперіодика, 2001. – 180с.
2. Данцер К., Тан Э., Молох Д. Аналитика. Систематический обзор. Пер. с нем. / Под ред. Ю.А.Клячко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
3. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под. ред. А.А.Конкина. – М.: Химия, 1978. – Ч.2. – С. 222–236; С. 298–313.
4. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L. // Science. – 1999. – **285**. – P. 91–93.
5. Сергеев В.П., Литвинов В.Ф., Кириченко В.И., Бурушкина Т.Н. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика и Техника высокого вакуума. Вып. 2(8), Харьков, 1977. – С.62–65.
6. Карпов И.И., Хоменко К.Н., Конопля М.М. и др. // Ин-т химии поверхности АН УССР. – Киев, 1991. – 22 с. – Деп. в. ВИНТИ 31.07.91. – № 3280–B91.
7. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – 321. – p.292.
8. Гарбуз В.В. и др. Тез. докл. ICHMS'2003. Судак-Крым-Украина, сентябрь 14-20, 2003. – С. 602–603.