

УДК 541.16:541.8:541.651

## НАНОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: РАЗОЧАРОВАНИЯ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ, РЕАЛЬНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

© В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

*Ключевые слова:* нанодисперсные системы; особенности; частица; эффективный размер; термодинамика; кинетика; теплоемкость; время; зависимость; химическая технология.

Рассмотрены проблемы наноматериаловедения, ведущие к усложнению создания нанотехнологий и управлению протекающими процессами. В частности, это связано с появлением нового термодинамического параметра, которым становится эффективный размер наночастиц, наличием и влиянием флуктуаций. Предложен метод оценки теплоемкости вещества как функции эффективного размера частиц.

### ВВЕДЕНИЕ

Громадный поток научной литературы, в т. ч. и отечественной [1–22], как периодической [1–15], так и монографической [16–22], касающийся наноматериаловедения, направлен, прежде всего, на разработку методов получения соответствующих продуктов. Неизмеримо скромнее количество публикаций, связанных с разработкой методов и технологий использования наноструктурированных материалов. Современный этап напоминает алхимический период, связанный с интенсивным изучением физических и химических свойств веществ, направленных, в частности, на получение золота. Этот период был очень важен в истории науки, т. к. дал возможность получить большой объем информации в виде фактического материала, позволившего открыть и сформулировать основные законы химии и на их основе – многочисленные закономерности и правила науки.

Сегодня все острее встает вопрос о разработке теоретических основ наноматериаловедения: нанотермодинамики, нанокинетики, т. е. теоретических положений, связанных с участием в химических процессах частиц наноразмерного диапазона, характеризующихся целым рядом существенных особенностей.

Дело в том, что на использовании подобных продуктов основаны большие ожидания, связанные с созданием новых реакций, термодинамически запрещенных на микро- и макроуровнях [23], изменением на порядки констант скоростей существующих процессов за счет понижения или, напротив, повышения энергии активации существующих термодинамически разрешенных, но недостаточно эффективных в кинетическом и термодинамическом отношении. В первом случае резко возрастает скорость наработки целевых продуктов, во втором – резко затормаживаются побочные параллельные реакции, ведущие к получению экологически вредных веществ либо просто снижающих выход по целевому веществу или энергии [24].

Принципиальные ожидания связаны с получением более эффективных с точки зрения снижения энергии

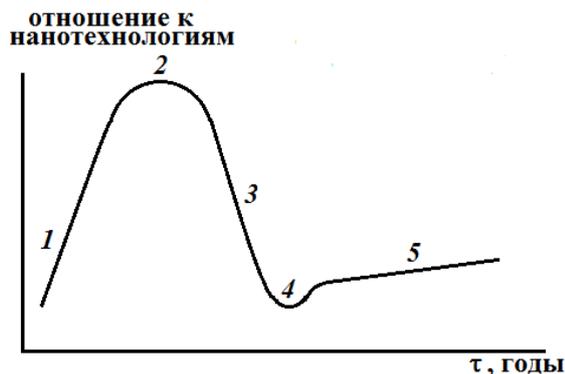
активации каталитических процессов и повышения селективности нанокатализаторов.

Природа подобного принципиального ожидаемого изменения свойств вещества не ясна. Очевидно лишь, что она связана с особым наносостоянием вещества [25], в котором оно находится в энергетически возбужденном состоянии, ведущем к возрастанию энергетической способности активных центров поверхности, существенному повышению поверхностной энергии за счет увеличения концентрации сверхравновесных вакансий (под равновесными мы понимаем вакансии, существующие в термодинамически стабильном веществе), увеличению доли поверхности границ раздела кристаллитов однофазного вещества, по существу, превращающего его в двухфазное (зерно и межзеренная граница), резкому возрастанию подвижности атомов поверхностных малоатомных кластеров, что приводит к их многократно повышенной реакционной способности [25].

### СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Разработка химических и сопряженных с ними технологий с использованием нанодисперсных материалов и особенно управление ими несравненно сложнее, нежели в случае традиционных процессов. Дело в том, что при постоянном давлении скорость протекания большинства реакций (помимо, например, радикальных, когда появляются дополнительные влияющие факторы) определяется величинами температуры и концентрации реагентов, коэффициентами массо- и теплопереноса и другими, традиционно учитываемыми факторами. Их оценка и пути изменения хорошо изучены, что позволяет с необходимой точностью проводить расчеты температурных и кинетических режимов, тепло- и массобалансов и габаритов реакторов.

Каталитические процессы требуют учета физических размеров и энергетической неоднородности поверхности катализаторов, а также их технологического расхода за счет вторичных факторов (например, физического уноса) и энергии активации.



**Рис. 1.** Этапы развития нанотехнологий [26]: 1) период гиперболизированных ожиданий; 2) пик разочарования; 3) период разочарования; 4) потенциальная яма разочарований; 5) период разработки научных представлений о наносостоянии и создания эффективных нанотехнологий

При проведении технологических процессов с учетом массивных дисперсных образований их организуют, как правило, в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, уменьшая тем самым число степеней свободы и значительно облегчая управление процессами.

С участием наноразмерных реагентов поддержание  $T = \text{const}$  осуществить технологии значительно труднее, т. к. появляется зависимость  $\Delta H$  от  $r$ , являющаяся еще и функцией времени при неизменной природе реагентов. Но это еще не самые большие сложности.

Регулирование кинетикой процессов приводит к необходимости управления сразу несколькими факторами. Так, зависимость знака  $\Delta G$  от  $r$  в соответствии с [23] 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:

- теплота фазового перехода, т. к.  $\Delta H_{\text{ф.п.}} = f(r)$ ;
- учет со временем фракционного состава реагентов;
- учет  $C_p = f(r, \tau)$ ;
- учет  $C_V = f(r, \tau)$  и последовательного систематического изменения во времени тепловых балансов;
- не исключена и связь энергии активации процессов с  $r$  и  $\tau$  [24];
- появляется зависимость давления насыщенного пара от  $r$ ;
- необходим учет зависимостей  $S = f(r)$ ,  $G = f(r)$ ,  $F = f(r)$ , где  $S$ ,  $G$  и  $F$  – соответственно энтропия, свободная энергия Гиббса и Гельмгольца системы.

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.

Все указанные и многие другие особенности, включая возрастающую роль флуктуаций в нанотехнологиях, обобщил Ю.Д. Третьяков [26] в виде графической зависимости (рис. 1).

Сегодня промышленное развитие страны в зависимости от поставленных целей и задач находится на

уровнях 1–4 (рис. 1). Конечно, переход на уровень 5 (рис. 1) очень болезнен, но неизбежен. С целью подтверждения подобного вывода рассмотрим триединую систему:

- 1) получение нанодисперсных материалов;
- 2) изучение физико-химических характеристик наноматериалов, включая физико-химические основы кластерообразования и реакционной способности кластеров. Сегодня соответствующие теоретические разработки вообще отсутствуют;
- 3) использование нанодисперсных материалов в химических и смежных нанотехнологических процессах.

Первый из указанных выше пунктов достаточно серьезно разработан. Сегодня найдены методы получения наноматериалов практически любых классов химических соединений [16–22] и композитов на их основе, в т. ч. смесевых, получаемых, например, прессованием [27–30], перемешиванием в ультразвуковом поле или посредством нанесения химических веществ на поверхность нанодисперсных образований [31].

Различие в ситуациях с применением микро- и нанообъектов в гетерогенных процессах приводит к следующему. Технологические процессы с использованием первых могли разрабатываться без предварительной сравнительно глубокой теоретической проработки, т. к. для этого требовался небольшой объем перебираемых вариантов их эффективной практической реализации, либо практическая сторона химических и смежных с ними технологий и разработка их научных основ могли проводиться параллельно.

В случае разработки нанотехнологий такие подходы невозможны, ибо число перебираемых вариантов возрастает на многие порядки, по существу, приближаясь к бесконечности. Следовательно, безусловно, первым этапом в этих условиях должно быть глубокое теоретическое изучение особенностей химической стороны гетерогенных реакций с участием нанодисперсных материалов и лишь затем разработка условий и методов их технологической реализации. Такой подход требует резкого увеличения или преимущественного финансирования теоретических исследований без надежды на близкую техническую реализацию. Иначе говоря, сроки возврата таких издержек существенно увеличиваются.

Промышленно развитые страны, видимо, уже это поняли. Если и Россия не пойдет по подобному пути, она обречена на безнадежное отставание. Впрочем, серьезное отставание в теоретическом отношении намечается уже сегодня, когда количество публикаций по теоретическим проблемам наноматериаловедения отечественных авторов ничтожно по сравнению с таковым у зарубежных исследователей. Это легко доказывается простым сопоставлением числа цитирований работ российских и зарубежных авторов (США, Китай, Япония и др.) даже в отечественных журналах, не говоря уже о зарубежных. Подобное соотношение близко к  $n:100$  [32–37], где  $n$ , к сожалению, весьма мало.

#### ОСОБЕННОСТИ НАНОСОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Вместе с тем возросшая реакционная способность вещества в наносостоянии, например, наблюдающаяся

в момент его получения, ведет к его неустойчивости и стремлению к переходу в термодинамически стабильное невозбужденное состояние. Этому способствует взаимодействие такого вещества с микро- или макрокомпонентами воздуха, блокирующими в результате адсорбции, а возможно, и абсорбции активные центры ювенильного вещества, которые мы называем блокираторами [25]. Есть несколько путей сохранения наностояния вещества во времени и, более того, управления его активностью:

1) разработка технологий его достижения и использования в условиях очень высокого вакуума [38];

2) создание технологии получения вещества в наноемкостях (нанопорах) и последующего сохранения (в наноконтейнерах) и использования в нанореакторах, роль которых подобные наноемкости или наноконтейнеры и выполняют [39];

3) наложение предшествующего внешнего возмущения (физического воздействия, например, в виде громадного роста давления [25] или появления (создания) предшествующей химической реакции, ведущей к разблокированию активных центров нанодисперсного вещества [38, 40]).

Из предложенных путей наиболее реальным сегодня представляется последний, который уже в настоящее время достаточно широко используется в лабораторной химической и химико-технологической практике. В частности подобным путем получается эффективный катализатор – «никель Ренея». Подобную реакцию можно проводить на границе раздела фаз «твердое/жидкость» и «твердое/газ» [25, 40]. К использованию первых двух из названных выше путей разработки нанотехнологий ни отечественная промышленность, ни производства передовых в техническом отношении стран сегодня не готовы, и необходимые сроки для подхода к подобной готовности весьма значительны. Во всяком случае, они исчисляются ни одним десятилетием. Не видеть этого или точнее делать вид, что этого не видно, – просто кривить душой.

Никакие новые технологические подходы (нанотехнологии) невозможны без разработки основ нанотермодинамики и нанокинетики – разделов химической науки, в которых одним из определяющих термодинамических или кинетических параметров будет размерный фактор, иначе говоря, размер взаимодействующих частиц [41].

Ранее нами был предложен новый подход к разработке нанотермодинамики посредством учета зависимости химического потенциала вещества  $\mu$  от эффективного параметра его частиц [41]. Переход к нановеществу даже в чисто физическом размерном плане приводит к существенному усложнению аналитических зависимостей термодинамических параметров (внутренней энергии и тепловых эффектов [41], свободной энергии Гиббса и Гельмгольца, теплоемкости вещества при различных условиях [42], его поверхностного натяжения [42]). Это ставит целый ряд сложнейших вопросов в отношении разработки методов расчета указанных параметров, хотя бы в приближенных вариантах.

Перед тем как рассматривать решение конкретной задачи, следует еще отметить следующее. В условиях изучения и использования нановещества в значительной степени возрастает учет роли 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  $\Delta S > 0$  [43].

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  $r \approx 0,10-0,15$  нм) составляет не более  $10^4$ , а в случае малоатомных кластеров снижается до 30 единиц и менее [44]. Согласно [43], 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  $V_0 \pm dV$ , определяется зависимостью:

$$d\omega = \text{conste} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT} dV \quad [43],$$

где  $k$  – константа Больцмана, или

$$d\omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\Delta V)^2}} e^{-(V-V_0)^2/2(\Delta V)^2} dV \quad [43].$$

Ранее [30] показано, что с учетом зависимости  $\mu(r)$  функция  $C_p = f(r)$  принимает вид:

$$C_p = \left\{ TdS + Vdp + \sum_{i=1}^n [\mu_{\infty} + f(r)dn] \right\} / dT,$$

где  $f(r)$  можно, по [23], выразить как

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

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

#### ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ

Теплоемкость жидкостей нельзя рассчитать из кинетической теории, т. к. ее внутренняя энергия, помимо кинетической, связана с потенциальной энергией образующих ее частиц. Кроме того, ближний порядок жидкости характеризует ее полиэдрическую структуру, по существу, представленную кластерами различного строения – тетраэдры, октаэдры и т. д. Принято, что теплоемкость жидкости является функцией природы, структуры и температуры [45]. В случае капель нано-

размеров к этому, очевидно, нужно добавить и зависимость от их эффективного параметра  $r$  [25, 41].

Известно, что для жидкостей также существенно различаются величины  $C_V$  и  $C_p$ . Их разность  $C_p - C_V$  может быть как больше, так и меньше  $R$ . Так, для воды при 273 К она равна 0,08 Дж/(моль·К), в то время как для жидкого гелия – 89,37 Дж/(моль·К) [45].

Теплоемкость твердых тел также существенно зависит от химического состава и структуры [45–46]. Так, при 296 К для кремния и аллотропных соединений – алмаза и графита – она составляет соответственно 19,99, 6,11 и 8,94 Дж/(моль·К) [46]. Различаются даже теплоемкости изомеров. В целом ряде случаев для твердых тел молярная теплоемкость практически постоянна либо точнее близка в соответствии с правилом Дюлонга и Пти [47]. Например, для алюминия, железа и кобальта величина  $C_V$  составляет соответственно 24,3, 24,6 и 25,69 Дж/(моль·К) [45].

Однако можно и нужно ожидать зависимости величины теплоемкости от эффективного размера частиц.

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

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

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  $C_V \rightarrow 3R$ . При  $T = 0$   $K \exp(\varepsilon/kT) \rightarrow \infty$  и  $C_V = 0$ .

Затем уравнение Эйнштейна модифицировали Нернст, Линдеман и Дебай [45]. Полученные ими зависимости достаточно хорошо передают связь  $C_V$  с  $T$  в случае многоатомных макрообразований. Для наноструктурированных частиц, а тем более малоатомных кластеров с  $N$  атомов используемые всеми ими допущения [45] требуют дополнений, т. к.  $C_V$ , помимо  $T$ , становится функцией  $r$ , т. е. в интегральном выражении появляется 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 индивидуаль-

ными различиями в энергии образующих их атомов [44], и тогда, особенно с учетом больших флуктуаций малых образований [43], задача многократно усложняется.

Рассмотрим связь между средней и истинной теплоемкостью в случае массивных образований (конденсированное состояние вещества).

Истинная теплоемкость определяется известной зависимостью [45]:

$$C_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p, \quad (2)$$

где  $n$  – число моль вещества, не равное 1, т. е. имеет место кратное  $N_A$  (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 ( $n = 1$ ):

$$\overline{C_p} = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}. \quad (3)$$

Связь  $C_p$  с  $T$  на практике передается степенными рядами:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (4a)$$

или

$$C_p = a_1 + b_1T + c_1T^{-1}, \quad (4б)$$

либо

$$C_p = a_2 + b_2T + c_2T^{1/2}. \quad (4в)$$

Подставив уравнение (4a) в (2), имеем:

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

и далее после ряда преобразований приходим к уравнению:

$$Q_p = a(T_2 - T_1) + b/2(T_2^2 - T_1^2) + c/3(T_2^3 - T_1^3). \quad (5)$$

Деление зависимости (5) на  $(T_2 - T_1)$  приводит к выражению [45]:

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

Для перехода от средней теплоемкости к истинной учтем зависимость:

$$\overline{C_p} = a' + b'T + c'T^2. \quad (6)$$

Подставив (6) в (3), имеем:

$$\frac{Q_p}{T_2 - T_1} = a' + b'T + c'T^2. \quad (7)$$

Умножение левой и правой частей уравнения (7) на  $(T - T_0)$  приводит к зависимости:

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

Упростив ее:

$$Q_p = a'T + b'T^2 + c'T^3 - b'TT_0 + c'T^2T_0 - a'T_0.$$

Для 1 моль вещества:

$$C_p = \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p; \quad \overline{C_p} = a' + 2b'T + 3c'T^2. \quad (8)$$

При этом, конечно,  $C_p > \overline{C_p}$ .

Величины констант полиномов для многих веществ в конденсированном состоянии легко найти в справочниках, например, в [46].

Однако вновь величины  $a'$ ,  $b'$  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 [46], но и от эффективной величины  $r$ .

Сведем уравнения (4а), (4б) и (4в) к единой зависимости, несколько упростив ее:

$$C_p = a + bT.$$

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

$$a_r = a_\infty(1 + K_1/r) \quad (9а)$$

и

$$b_r = b_\infty(1 + K_2/r), \quad (9б)$$

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  $b' = f(r)$ , т. е.

$$a'_r = a'_\infty(1 + K/r) \quad (9а)$$

и

$$b'_r = b'_\infty(1 + K/r). \quad (9б)$$

Тогда уравнение (8) принимает вид:

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

или

$$C_p = (1 + K/r)(a'_\infty + 2b'_\infty). \quad (10)$$

Примем, что

$$r = K_1 r_\infty. \quad (11)$$

Тогда имеем:

$$C_p = (1 + K/K_1 r_\infty)(a'_\infty + 2b'_\infty). \quad (12)$$

Если верхний предел наночастиц условно принять за 1, то уравнение (12) трансформируется в (13):

$$C_p = (1 + K/K_1)(a'_\infty + 2b'_\infty), \quad (13)$$

где  $K_1 = r/r_\infty$  или  $r/100$ , если  $[r]$  в нм.

Чтобы получить в расчетах  $C_p$  точность, соответствующую уравнениям (4а), (4б) и (4в) с относительной ошибкой  $\sim 2\%$ , следует член  $1 + K/r$  в уравнениях (9а) и (9б) заменить на сомножитель  $1 + K_1/r + K_2/r^n$  [48], тогда вместо уравнения (13) получим (14):

$$C_p = (1 + K/K_1 + K'/K_2^n)(a'_\infty + 2b'_\infty). \quad (14)$$

В [48] величина  $n$  принята равной  $1/3$ . Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  выполняют функции корреляционных постоянных, принимая различные знаки в зависимости от характера изменения  $C_p$  с переходом от массивного вещества к наноструктурированному (увеличение или уменьшение).

С учетом  $a'_\infty = \text{const}$  и  $b'_\infty = \text{const}$  график функции имеет вид, приведенный на рис. 2.

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

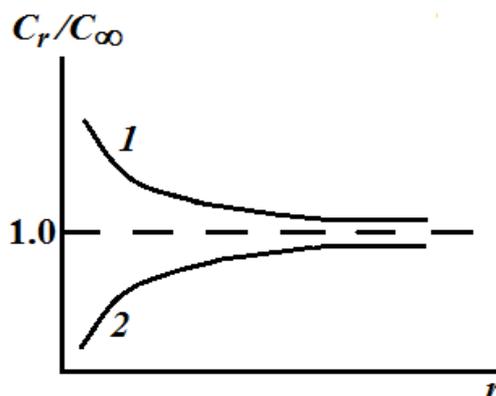


Рис. 2. Зависимость  $C_r/C_\infty$  от  $r$ : 1)  $K > 0$ ; 2)  $K < 0$ . Пунктир – асимптота

$$r(\tau) = \frac{K}{\frac{C_r(\tau)}{C_\infty} - 1} \quad (15)$$

В случае полидисперсной системы имеем:

$$\frac{C_r(\tau)}{C_\infty} = 1 + \frac{KN}{\sum_{i=1}^N r_i(\tau)}, \quad (16a)$$

где  $N$  – число частиц или кластеров.

Если упростить задачу, учитывая фракционный состав нанодисперсных частиц, то уравнение (16a) принимает вид (16б):

$$\frac{C_r(\tau)}{C_\infty} = 1 + \frac{K}{\sum_{i=1}^m r_i(\tau)}, \quad (16b)$$

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

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

$$\frac{C_r}{C_\infty} = 1 + \frac{\rho}{\tau} \quad (17)$$

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 (17), имеем:

$$\frac{C_r}{C_\infty} = 1 + \frac{K''\tau}{\rho_0 + \rho_1/\tau + \rho_2/\tau^n}. \quad (18)$$

#### 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., Гольдштейн 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. Сулим Б.Д., Иванова Н.И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300-305.
12. Андреевский Р.А., Хачоян А.В. Роль размерных эффектов и поверхностной 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. Урчев 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, свойства, 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. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.П., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н. О роли размерных факторов в сдвигах химического равновесия // Доклады АН СССР. 1981. Т. 25. № 5. С. 1414-1416.
24. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Мищенко С.В., Шель Н.В., Осетров А.Ю. Создание и стабилизация наносостояния вещества посредством предшествующей химической реакции // Научные технологии. 2010. № 12. С. 6-15.
25. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осетров А.Ю. Наносостояние вещества как основа реакционной способности наноматериалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 330-336.
26. 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.
27. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых водных и спиртовых средах на композитных углеродных материалах // Научные технологии. 2011. Т. 12. № 2. С. 72-77.
28. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых средах на пресованных микрографитовых электродах, модифицированных углеродными нанотрубками. I. Поляризационные измерения // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 187-190.
29. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И., Гладышева И.Е. Кинетика реакции выделения водорода в кислых средах на пресованных микрографитовых электродах, модифицированных углеродными нанотрубками. II. Импедансные исследования // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 373-378.
30. Баронин Г.С. Твердофазные технологии переработки полимеров и композитов // Современные твердофазные технологии: теория,

- практика и инновационный менеджмент: материалы 3 международной научно-инновационной молодежной конференции. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2011. С. 13-23.
31. *Целуйкин В.Н.* Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 287-301.
  32. *Покривный В.В., Ивановский А.Л.* Новые наноформы углерода и нитрида бора // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 10. С. 899-937.
  33. *Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Кумсков А.С., Киселев Н.А.* Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями // Успехи химии. 2009. Т. 77. № 9. С. 901-923.
  34. *Конарев Д.В., Любовская Р.Н.* Молекулярный дизайн, исследование структуры и свойств ионных соединений фуллеренов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 4. С. 336-366.
  35. *Sakamoto J.S., Dunn B.* Vanadium Oxide-Carbon Nanotube Composite Electrodes for Use in Secondary Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 1. P. A26-A30.
  36. *Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Yu.S., Goldin M.M.* Electrochemical Aspects of Hemisorption // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 8. P. J91-J99.
  37. *Larson R.S.* The Role of Homogeneous Chemical Kinetics in the Anomalous Codosition of Binary Alloys // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 54. № 8. P. D427-D434.
  38. *Вигдорovich В.И., Стрельникова К.О.* Подавление наноразмерных эффектов наноматериалов адсорбатами из газовой фазы // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 316-320.
  39. *Кодолов В.И., Хохряков Н.В.* Химическая физика процессов формирования и превращения наноструктур и наносистем. Ижевск: Изд-во Ижевской ГСХА, 2009. 360 с.
  40. *Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е.* Роль предшествующей химической реакции и реакционноспособных кластеров в процессах фазовых превращений интерметаллических соединений // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 1-7.
  41. *Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е.* К термодинамике наноструктурированных материалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 415-421.
  42. *Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е.* Связь теплоемкости и поверхностного натяжения нанодисперсного вещества с химическим потенциалом // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 2. С. 718-721.
  43. *Левич В.Г.* Курс теоретической физики. М.: Наука, 1969. 910 с.
  44. *Дункен Х., Лыгин В.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
  45. *Колесников И.М.* Термодинамика физико-химических процессов. М.: Изд-во Академии нефти и газа им. И.М. Губкина, 1994. 288 с.
  46. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.
  47. *Караетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. 632 с.
  48. *Апостолова Е.С., Тихонов А.П.* Максимальная величина размерного эффекта и его проявление в термодинамических свойствах наносостояния вещества // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 10. С. 1896-1901.

Поступила в редакцию 28 августа 2012 г.

Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. NANOMATERIAL COMPETENCE: DISAPPOINTMENT, THEORETIC ANALYSIS, PROBLEMS, REAL PERSPECTIVES OF NANO TECHNOLOGY

Problems of nanomaterial competence leading to complication of nano technology creation and management by proceeding processes are considered. In particular it is conditioned by appearance of new thermodynamic parameter namely effective dimension of nano particles and influence of fluctuations. Method of estimation of substance heat capacity as a function of effective dimension of particles is suggested.

*Key words:* nano dispersed systems; peculiarities; particle; effective dimension; thermodynamics; kinetics; heat capacity; time; dependence; chemical technology.