

**ФОРМИРОВАНИЕ И ЭВОЛЮЦИЯ АНСАМБЛЯ НАНОСВИТКОВ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**© 2009 г. С. А. Чивилихин, И. Ю. Попов, А. И. Свитенков, Д. С. Чивилихин,
член-корреспондент РАН В. В. Гусаров

Поступило 16.06.2009 г.

Наносвитки являются, по-видимому, одной из наиболее обширных по составу и морфологии групп нанотрубок. Причем, как указывалось в работе [1] на примере механизма образования углеродных нанотрубок, наносвитки могут быть переходной структурой, трансформирующейся в многостенные нанотрубки типа цилиндр в цилиндре. Наносвитки формируются либо в форме наногетероструктуры [2], либо в виде скрученных нанокристаллов [3], на возможность существования которых Л.Полинг указывал еще в 1930 г. [4] при анализе строения некоторых типов слоистых гидросиликатов. Различные модели процесса скручивания наносвитков были предложены и экспериментально обоснованы в работах [3, 5–7]. Вместе с тем, скорость скручивания слоя, как показано в [3, 8, 9], не всегда определяет кинетические параметры образования наносвитков. Важными процессами при формировании наносвитков являются также образование соединений со слоистой структурой — структурных предшественников наносвитков, морфологические трансформации наносвитков и изменение их размеров вследствие процессов перекристаллизации [8, 9]. Для прогноза свойств систем нанотрубок необходимо знать не только их химический состав и морфологию, но и параметры распределения по размерам — длине, внешнему и внутреннему диаметрам. К настоящему времени исследований по анализу влияния условий формирования наносвитков на характер распределения их по размерам в литературе не известно.

В работе предложена модель образования и эволюции ансамбля наносвитков, образующихся из частиц соединений со слоистой структурой, и проведено сравнение выводов модели с экспериментальными данными по формированию гидросиликатных наносвитков.

В соответствии с результатами [3, 9] можно считать, что источником образования наносвитков является система, состоящая из кристалличе-

ских частиц, имеющих слоистую структуру, обладающих пластинчатой морфологией и распределенных в жидкости. Кристаллы состоят из двойных напряженных слоев [3]. Вследствие интеркаляции жидкости между слоями происходит отслоение наружных слоев. Отделившийся слой скручивается в наносвиток за промежутки времени, малые по сравнению с временем диффузионного роста [3]. Внутренние упругие напряжения в наносвитке меньше, чем в слое, что и определяет энергетическую выгодность процесса скручивания наносвитка [3].

Пусть $f_p(L_p, H, t)$ ($f_s(L_s, S, t)$) — плотность распределения пластин (наносвитков) в момент времени t . Здесь L_p, H — характерный диаметр и толщина пластины, L_s, S — длина и площадь поперечного сечения (без учета площади внутреннего отверстия). Частицы с пластинчатой морфологией и нанотрубки будем считать равномерно распределенными в объеме жидкости. Рост (растворение) пластинчатых частиц и наносвитков определяется транспортом вещества к (от) их поверхностей через жидкую фазу. Плотность растворенного вещества ρ в каждый момент времени удовлетворяет закону сохранения массы

$$\rho(t) + \rho_p(t) + \rho_s(t) = \rho(0) + \rho_p(0),$$

где ρ_p, ρ_s — массовые плотности пластин (свитков) во всем объеме. В начальный момент времени в растворе отсутствуют наносвитки — $\rho_s(0) = 0$. В рассматриваемой модели считаем равновесную концентрацию растворенного вещества на поверхности твердой фазы ρ_e функцией плотности поверхностной энергии напряженного слоя [10].

Плотность упругой энергии в пластинах превышает плотность энергии механических напряжений в нанотрубках. Уменьшение механического напряжения и, соответственно, механической энергии является движущей силой скручивания наносвитков. Отметим, что в настоящем рассмотрении мы предполагаем, что массообмен между твердой и жидкой фазой происходит в диффузионном режиме, т.е. пренебрегаем кинетическими эффектами растворения и осаждения веществ на поверхность.

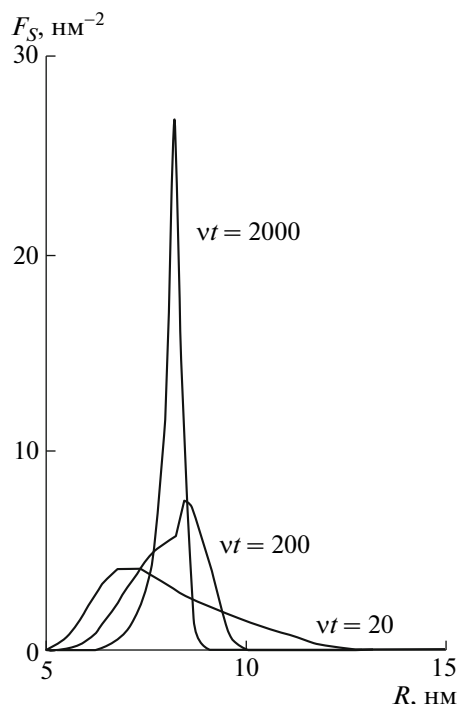


Рис. 1. Эволюция плотности функции распределения нанотрубок по радиусу $F_S(r, T) = \int_0^\infty f_S(L_S, S(R), t) dL_S$, $S(R) \approx 4\pi R_0(R - R_0)$, для значений безразмерного времени $vt = 20, 200, 2000$.

Скорость изменения размеров пластин и наносвитков за счет диффузионного массообмена определяется градиентом плотности в окрестности границы, который находится как граничное значение нормальной производной решения соответствующей внешней (для нанотрубки) задачи Дирихле. Этот вопрос связан с описанием отображения “Дирихле-в-Нейман” [11].

Эволюция плотности распределения пластин (наносвитков) по размерам описывается с помощью кинетических уравнений:

$$\frac{\partial f_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L_p}(V_{L_p} f_p) + \frac{\partial}{\partial H}(V_H f_p) = v[f_p(L_p, H + a, t) - f_p(L_p, H, t)], \quad (1)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L_s}(V_{L_s} f_s) + \frac{\partial}{\partial S}(V_S f_s) = v\delta(S - aL_s) \int_0^\infty f_p(L_s, H, t) dH, \quad (2)$$

где a — толщина двойного слоя, v — частота отслаивания двойных слоев от пластины, $\delta(x)$ — δ -функция Дирака, V_Z — скорость изменений параметра Z за счет диффузии, связанная с упомяну-

той выше нормальной производной плотности. Источник в правой части (2) описывает возникновение наносвитков за счет отслаивания двойных слоев от нанопластинок и последующего их скручивания в наносвитки. Задавая начальное распределение пластин по размерам и считая, что в начальный момент наносвитки отсутствуют, получаем временную эволюцию распределения по размерам нанопластин и наносвитков. Расчеты показывают (рис. 1), что наносвитки с течением времени принимают примерно одинаковый радиус R , приближающийся к равновесному радиусу R_0 . Результаты расчета коррелируют с имеющимися экспериментальными данными по гидротермальному синтезу гидросиликатных нанотрубок. А именно, в экспериментах наблюдается увеличение доли наносвитков, имеющих диаметр, близкий к равновесному, что получается и в нашей модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы”, проект 2008–04–2.4–15–003, программы Президиума РАН, программы “Развитие научного потенциала высшей школы 2009–2010 гг.” (проект 2.1.1/4215), Международного научно-технического центра (проект № 3616).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покропивный А.В., Покропивный В.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 12. С. 21–24.
2. Schmidt O.G., Eberl K. // Nature. 2001. V. 410. P. 168.
3. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. // ДАН. 2007. Т. 412. № 2. С. 201–203.
4. Pauling L. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1930. V. 16. P. 578–582.
5. Deneke Ch., Schmidt O.G. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 14. P. 2914–2916.
6. Braga S.F., Coluci V.R., Legoas S.B. et al. // Nano Lett. 2004. V. 4. № 5. P. 881–884.
7. Гуткин М.Ю., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Семенов Б.Н. В сб.: Проблемы механики деформируемых твердых тел и горных пород. Сборник статей к 75-летию Е.И. Шемякина. М.: Физматлит, 2006. С. 221–242.
8. Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72–78.
9. Шариков Ф.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 710–717.
10. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб., 2006. 221 с.
11. Pavlov B.S. In: Encyclopedia of Scattering. N.Y.: Acad. Press; Harcourt Sci. and Tech. Company, 2001. P. 1678–1688.