

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ C₆₀ ПРИ НАГРЕВЕ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

В.П. Дан.

Уральский институт ГПС МЧС России

Нанюглерод C₆₀ является одним из наиболее распространенных представителей фуллеренов. В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода. Наиболее эффективный способ получения фуллеренов – термическое разложение графита. Однако термические свойства углеродных наноматериалов еще недостаточно хорошо изучены. В работе изучалось поведение нанюглерода C₆₀ при нагревании в среде аргона при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования.

Ключевые слова: нанюглерод, фуллерены, нагрев в атмосфере аргона, метод термодинамического моделирования

MODELING THE BEHAVIOR OF CARBON NANOPARTICLES C₆₀
BY HEATING IN AN ARGON ATMOSPHERE. COMPUTER EXPERIMENT

V.P. Dan. Ural institute of the State fire service of EMERCOM of Russia

Nanocarbon C₆₀ is one of the most common representatives of fullerenes. Currently, the concept of «fullerenes» is applied to a broad class of polyatomic molecules of carbon. The most effective method for producing fullerenes – thermal decomposition graphite. The thermal properties of carbon nanomaterials is still not well understood. In the nanocarbon C₆₀ studied behavior when heated in argon at atmospheric pressure. Research carried out by thermodynamic modeling.

Keywords: nanocarbon, fullerene, heating in an argon atmosphere, thermodynamic simulation method

Анализ тенденций развития мировой наноиндустрии позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей в этой отрасли является производство углеродных наноматериалов, таких как фуллерены, нанотрубки (углеродные нанотрубки) и нановолокна на их основе, малые углеродные наночастицы [1].

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [2, 3]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [4].

Термодинамическое моделирование успешно применяется при изучении поведения радиоактивного графита при нагреве в различных средах [5–7]. Также термодинамическое моделирование успешно применялось в физике и материаловедении.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ.

Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C₆₀-Ar на всем рассматриваемом температурном интервале.

Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе C₆₀-Ar

В температурном диапазоне от 2 473 К до 4 073 К содержание пара C₃ возрастает и достигает $2,570 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 4 273 К концентрация уменьшается до $2,239 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 573 К до 4 273 К концентрация пара C параболически увеличивается и достигает $1,318 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

Содержание C₂ в температурном диапазоне от 2 673 К до 4 273 К равномерно возрастает и достигает $8,511 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 873 К до 3 973 К концентрация пара C₅ стремительно увеличивается до $1,380 \cdot 10^{-4}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 4 273 К так же стремительно уменьшается до $6,456 \cdot 10^{-5}$ мол. дол.

Содержание C₄ в температурном интервале от 2 973 К до 4 073 К увеличивается до $4,169 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. При увеличении температуры до 4 273 К концентрация компонента плавно уменьшается до $3,311 \cdot 10^{-5}$ мол. дол.

Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе C₆₀-Ar

В температурном диапазоне от 473 К до 3 973 К наблюдается линейное уменьшение концентрации конденсированного C с 0,017 мол. дол. до 0,009 мол. дол.

В температурном диапазоне от 473 К до 3 573 К концентрация конденсированного C₂ плавно увеличивается до $3,162 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 3 973 К линейно уменьшается до $2,4491 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 773 К до 3 573 К содержание конденсированного C₃ плавно увеличивается до $7,244 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. При увеличении температуры до 3 773 К – незначительно уменьшается до $6,456 \cdot 10^{-4}$ мол. дол., а при достижении температуры 3 973 К возрастает до $7,943 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 1 073 К до 3 473 К концентрация конденсированного C₄ плавно увеличивается до $1,698 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. При увеличении температуры от 3 473 К до 3 973 К – уменьшается до $1,175 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В интервале температур от 1 373 К до 3 273 К содержание конденсированного C₅ плавно увеличивается до $3,019 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. При увеличении температуры до 3 973 К линейно возрастает до $7,079 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 3 373 К до 3 573 К наблюдается стремительный линейный рост концентрации конденсированного C₉₄ до $2,818 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 3 973 К концентрация возрастает менее стремительно и достигает $1,995 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C₈₄ в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает до $4,667 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем повышении температуры до 3 973 К интенсивность увеличения концентрации уменьшается и достигает $3,631 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Концентрация конденсированного C₉₀ в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает и достигает $3,890 \cdot 10^{-5}$ мол. дол., а при повышении температуры до 3 973 К достигает $2,512 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К концентрация конденсированного C₇₆ так же линейно возрастает и достигает $1,096 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. В температурном интервале от 3 573 К до 3 973 К увеличивается до $1,023 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Описание реакций проводилось на основе графиков с выделением температурных интервалов протекания реакций.

В рассматриваемой системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на четыре группы (таб.).

Таблица. Реакции, протекающие в системе C₆₀-Ar

№	Наименование группы	Реакция	Температурный интервал протекания реакции, °К
1	Реакции молизации, протекающие в конденсированной фазе	$2C_{(s1)}=C_{2(s1)}$	773–3373
		$3C_{(s1)}=C_{3(s1)}$	1273–3373
		$4C_{(s1)}=C_{4(s1)}$	1973–3373
		$3C_{(s1)}=C_3$	2673–3473
		$76C_{3(s1)}=3C_{76(s1)}$	3373–3773
		$35C_{2(s1)}=C_{70(s1)}$	3373–3873
		$42C_{2(s1)}=C_{84(s1)}$	3373–3673
		$45C_{2(s1)}=C_{90(s1)}$	3373–3673
2	Реакция термической диссоциации, протекающая в конденсированной фазе	$3C_{94(s1)}=94C_{3(s1)}$	3673–3973
3	Реакция испарения с молизацией	$5C_{3(s1)}=3C_5$	3373–3773
4	Реакции испарения с термической диссоциацией	$5C_{84(s1)}=84C_5$	3573–3773
		$C_{94(s1)}=94C$	3573–4273
		$C_{94(s1)}=47C_2$	3373–4273

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия.

Литература

1. Елисеев А.А., Чернышева М.В. Углеродные материалы: курс лекций М., 2006. 79 с.
2. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts. Book of abstracts / N.M. Barbin [et al] // Scientific basis for nuclear waste management: the 33rd international symposium. SPb., 2009. P. 133.
3. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment / N.M. Barbin [et al] // Material research society symposium proceeding. 2009. 1193. P. 359–366.
4. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
5. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота / М.Р. Шавалеев [и др.] // Техносферная безопасность: интернет журн/ 2014. № 2 (3). URL: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/> (дата обращения: 15.05.2016).
6. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере воздуха / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 3. С. 57–65.
7. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в парах воды / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 10. С 38–47.