DOI: *10.25515/PMI.2018.3.287*

УДК 544.72:538.9

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ОТ П.П.ВЕЙМАРНА ДО НАШИХ ДНЕЙ

И.В.ПЛЕСКУНОВ[1], А.Г.СЫРКОВ[2]
[1] *Представительство компании IMC Montan в Республике Беларусь, Минск, Беларусь*
[2] *Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петер*бург, *Россия*

Проанализированы основные законы, открытые П.П.Веймарном (1879-1935) в Санкт-Петербургском горном институте в области получения металлосодержащих дисперсных веществ с нанометровым размером частиц. Установлены приоритетные публикации в этой области (1906-1915). Рассмотрены особенности научной школы П.П.Веймарна и связь работ этой школы с современными исследованиями Санкт-Петербургского горного университета по направлению «нанотехнологии» и зарубежными работами. Выявлена преемственность в области ряда объектов (дисперсные металлы) и методологии изучения свойств и стехиометрии веществ в зависимости от дисперсности. Дана информация о достижениях по синтезу поверхностно-наноструктурированных металлов и низкоразмерных форм вещества в различных пористых матрицах.

Среди исследований XXI в. в качестве развивающих идеи Веймарна можно отметить твердотельный гидридный синтез металлов, наслаивание разноразмерных молекул аммониевых соединений на металлах (Al, Cu, Ni, Fe), а также синтез наноструктур металлов (Ag, Cu, Bi) с использованием в качестве матрицы, стабилизирующей размер частиц, пористого стекла. В последнем случае прослеживается снижение температуры плавления металла с увеличением его дисперсности.

***Ключевые слова*:** нанофизика и наноматериалы, нанотехнологии металлов, низкоразмерное состояние вещества, П.П.Веймарн, В.Б.Алесковский

***Как цитировать эту статью*:** Плескунов И.В. Развитие исследований низкоразмерных металлосодержащих систем от П.П.Веймарна до наших дней / И.В.Плескунов, А.Г.Сырков // Записки Горного института. 2018. Т. 231. С. 287-291. DOI: 10.25515/PMI.2018.3.287

Введение. Низкоразмерные системы, включающие нанопленки, наночастицы веществ, «проволоки», имеющие диаметр нанометрового масштаба (например, углеродные нанотрубки), находят широкое применение в науке и технике и представляют большой интерес для развития новых металлургических и аддитивных технологий. Поэтому в Санкт-Петербургском горном университете ежегодно проводятся научные симпозиумы «Нанофизика и наноматериалы», посвященные развитию нанотехнологий и внедрению низкоразмерных систем [8].

Основоположником науки о нанотехнологиях является выпускник и профессор Санкт-Петербургского горного института (ныне университета) Петр Петрович Веймарн [9], выполнивший в 1906-1916 годах пионерные работы в области низкоразмерных систем.

Задача данной статьи – проанализировать тенденции развития исследований в области низкоразмерных систем на основе металлов с учетом результатов работ П.П.Веймарна и последних отечественных и зарубежных публикаций.

Методы исследования: аналитический, сравнительный, исторический, текстологический.

Результаты и их обсуждение. До 2012 г. многие исследователи работ Веймарна ошибочно считали, что он открыл коллоидную химию [10, 16] (в действительности это сделал Т.Грэм в 1862 г.) и его достижения связаны, прежде всего, с этой наукой. На самом деле, П.Веймарну было тесно в рамках коллоидной химии. Он был инициатором создания новой науки «дисперсоидологии», которая изучает свойства поверхностей и процессы на них совершающиеся [2]. Область науки, которую П.Веймарн называл дисперсоидологией, на наш взгляд, ближе всего к химии и физике поверхности дисперсных веществ. Сегодня практически очевидно, что названная область является фундаментальной основой нанотехнологии.

Систематизируем основные достижения П.Веймарна в период его работы в Санкт-Петербургском горном университете (1908-1915):

• Выявил, что между миром молекул и микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом новых физико-химических свойств – ультрадисперсное, или коллоидное состояние, образующееся при степени дисперсности вещества в области 10^{-5}-10^{-9} м, в котором пленки имеют толщину, а волокна и частицы – размер в поперечнике в диапазоне 1-100 нм.

• Сформулировал основной закон дисперсоидологии: при физико-химическом или механическом измельчении вещества последнее стремится превратиться в модификации или состояния, обладающие меньшим запасом поверхностной энергии; эти модификации и состояния обладают меньшим поверхностным натяжением и в подавляющем большинстве случаев меньшей плотностью [2].

• Определил на основе изучения свыше 200 дисперсных систем, что для этих систем можно создать такие специальные условия, при которых процесс кристаллизации или процесс растворения вещества дает высокодисперсные устойчивые системы (размер частиц менее 0,1 мкм) [1, 4].

• Установил, что с возрастанием степени дисперсности электрическое сопротивление химически чистых металлов возрастает, а температурный коэффициент уменьшается.

• Сформулировал основные идеи и принципы работы электрического ультрамикроскопа, позволяющего исследовать непрозрачные вещества (металлы) [3].

• Концептуально сформулировал основы и методы современного нанотехнологического подхода [8, 9].

В названный период времени П.Веймарн опубликовал в журнале «Записки Горного института» 26 статей, 17 из которых непосредственно посвящены проблемам дисперсоидологии [9]. Эти статьи и были приоритетными публикациями, где нашли отражение перечисленные выше результаты. Практически одновременно или с небольшой задержкой во времени П.Веймарн посылал свои работы для публикации в научный журнал «Kolloid-Zeitschrift» (Германия), где с 1907 по 1935 год было опубликовано 211 его статей [9, 16]. С 1908 по 1912 г. вышло шесть научных монографий П.Веймарна, в том числе в издательстве «Teodor Steinkopff». В то время немецкий язык был языком международного научного общения. Поэтому уже к 1916-1920 годам работы П.Веймарна получили мировую известность [9, 10, 16]. Нобелевский лауреат по химии В.Ф.Оствальд называл Веймарна гениальным ученым. В честь П.П.Веймарна австралийский минералог Феликс Корн назвал первый коллоидный минерал веймарнитом. Известный японский профессор К.Кашима отмечал, что исследования, которые были проведены Веймарном в Японии в 1921-1924 годах, характеризуют его как выдающегося ученого [16]. Некоторые результаты научной работы П.П.Веймарна были успешно использованы в промышленности Японии [10].

В английской версии «Википедии» приведен закон Веймарна (1906): золи получаются из очень разбавленных или сильноконцентрированных растворов веществ, но не из растворов средней концентрации. Относительное перенасыщение определяется по формуле $S=(Q-L)/L$, где Q – количество растворенного материала; L – его растворимость. Закон Веймарна лежит в основе золь-гель технологий, которые относятся к арсеналу методов современной нанотехнологии.

Учителями Веймарна были академик Н.С.Курнаков и профессор И.Ф.Шредер, который находился на посту директора Горного института с 1912 по 1918 г. Будучи студентом, Веймарн в 1902 г. опубликовал свою первую научную работу в соавторстве с Н.С.Курнаковым. В дальнейшем сам Веймарн редко публиковал совместные с учениками статьи. Исключение – его ассистент И.Б.Каган [1, 4]. В основном ученики П.П.Веймарна (И.Д.Авалов, С.Я.Левитес, Н.И.Морозов, К.Д.Луговкин, Б.В.Бызов, А.М.Янек и др.) помогали ему в вычислениях или проводили вспомогательные эксперименты. Веймарн сам выполнял ответственные эксперименты и писал статьи. После пройденной практики П.П. Веймарн разрешал своим помощникам работать и публиковаться самостоятельно.

Один из наиболее одаренных учеников А.М.Янек издал в Санкт-Петербурге книгу «Дисперсоидология» (1915) без соавторов. Н.В.Хисамутдинова пишет со ссылкой на коллег П.Веймарна о том, что он создал свою школу, состоящую из талантливых учеников, с успехом развивающих идеи своего учителя [10]. Несмотря на революцию, Гражданскую войну (1917-1921), ученики не затерялись и продолжали развивать учение П.Веймарна. Некоторые из них (К.Д.Луговкин, Н.И.Морозов, А.М.Янек) вместе с Веймарном переехали работать вначале в Екатеринбург, в Уральский горный институт (1917-1919), затем во Владивостокский политехнический институт (1919-1921).

Таким образом, налицо наличие признаков создания П.П.Веймарном научной школы. Есть преемственность поколений, мировое признание результатов, общее научное направление деятельности, устойчивость научной репутации, воспроизводство кадров высшей квалификации. П.П.Веймарн, безусловно, продолжил традиции исследований школы физикохимиков Санкт-Петербургского горного института (Г.И.Гесс, Н.С.Курнаков, И.Ф.Шредер). Объекты исследования этой школы (например, металлы) и особенности методологии исследований использовались и самим П.Веймарном и продолжают применяться в современных работах, которые проводятся в Санкт-Петербургском горном университете [9], в частности, в работах прямых последователей научной школы В.Б.Алесковского, которые ныне трудятся в университете, активно исследуют дисперсные металлы и зависимости свойств твердых веществ от их дисперсности [7, 9, 26, 27].

DOI: 10.25515/PMI.2018.3.287

Отмеченные научно-методологические особенности характерны и для целого ряда публикаций Веймарна [1-4]. В XXI в. тренд на исследование дисперсных частиц металлов, часто находящихся в матрице пористого стекла или кремнеземных (углеродных) материалов, а также размерных эффектов в свойствах полученных систем металл – подложка характерен для работ многих отечественных [5, 6, 21, 22] и зарубежных исследователей [11, 14, 20, 28].

В работах [17, 23] продемонстрированы результаты изучения графеновых фрагментов шунгитового углерода, оригинальных наноразмерных гибридных наполнителей для полимеров, а также получения наночастиц углерода методом сублимации. Н.Н.Рожковой сообщено об изменении структуры шунгитового углерода в температурном интервале 1500-2000-2950 °С [23]. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии Рамана подтверждено, что термически обработанные наночастицы углерода характеризуются высокой степенью структурной упорядоченности.

В недавно опубликованном исследовании [18] содержатся данные компьютерного моделирования поведения наночастиц углерода C_{44} при нагревании в инертной атмосфере аргона. Определены константы равновесия реакций, которые возможны в системе углерод – аргон, и построены графики зависимости этих констант от температуры. Результаты изучения свойств фуллеренов и наноуглерода актуальны для создания новых сплавов и «умных» композитов [17, 23].

В работе [24] обсуждены результаты исследования влияния стали со структурой типа феррит-цементит на кинетику процесса анодного растворения. В частности, установлена роль межфазных (феррит/феррит) и межзеренных (феррит/цементит) границ на инициирование анодного растворения. Интересно, что часть исследований выполнена в лабораториях Новолипецкого металлургического комбината.

В исследовании [12], выполненном в Санкт-Петербургом горном университете, приведены данные об упрочнении и металлизации слоистых графитовых материалов ионами лития в процессе электрохимического взаимодействия. С применением различных физических методов установлено, что заполнение полостей слоистого графита происходит в результате образования интеркаляционных соединений в процессе ионизации поверхности.

В работе [13] представлены интересные результаты о структуре и применении порошков с микронными и наноразмерными частицами, полученными методом йодного транспорта. В исследовании, проведенном под руководством С.П.Богданова, проанализированы возможности названного метода для создания защитных покрытий на стали [15].

На основе проведенного анализа и с учетом работ П.П.Веймарна и о нем, цитированных в этой статье и в статье [9], можно отметить следующее:

• Профессор Санкт-Петербургского горного института Петр Петрович Веймарн, стоящий у истоков науки о нанотехнологиях, более 100 лет назад (1906-1915) сформулировал законы, условия и метод получения коллоидных растворов с регулируемой дисперсностью твердой фазы (вплоть до молекулярной).

• В процессе изучения электрического сопротивления дисперсных чистых металлов П.П.Веймарн предложил основные идеи и принципы работы электрического ультрамикроскопа с точностью измерения размеров частиц до нескольких нанометров.

• Первые свои публикации, касающиеся дисперсоидологии и получения наноразмерных частиц, напечатал в «Записках Горного института».

• Первую научную работу опубликовал и совместно с Н.С.Курнаковым (одним из основателей школы металлургов Горного института) в журнале Русского физико-химического общества.

• П.П. Веймарн продолжил и развил традиции известной научной школы физикохимиков Горного института под руководством академика Н.С.Курнакова, а также сумел создать и свою научную школу в области дисперсоидологии (физики и химии поверхности дисперсных веществ), которая лежит в основе современной нанотехнологии. Особенность этой школы состоит в том, что она, по сути, была международной, поскольку П.П.Веймарн активно работал с исследователями из немецких университетов (Вольфганг Оствальд и др.), а в 1921-1935 годах и с японскими аспирантами [9, 10, 16].

• По объектам и методологии исследований существует преемственность современных работ ученых, в том числе из Санкт-Петербургского горного университета, и работ, выполненных профессором Веймарном в области низкоразмерных металлов. Среди перспективных исследований XXI в. в качестве развивающих идеи Веймарна можно выделить: твердотельный гидридный

DOI: 10.25515/PMI.2018.3.287

синтез (ТГС) поверхностно-наноструктурированных дисперсных металлов, наслаивание разноразмерных молекул на металлах (Al, Cu, Ni, Fe) [7, 9, 24-26], а также синтез наноструктур металлов с использованием в качестве матрицы, стабилизирующей размер частиц, пористого стекла [5, 6]. В частности, при изучении низкоразмерных форм Ag, Cu, Bi авторы работ [5, 6, 28] подтверждают установление П.П.Веймарном положения о том, что с увеличением дисперсности металла температура его плавления падает [2, 3].

• Получение наноструктурированных металлических материалов методом ТГС или путем хемосорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на металлах, выполненное в открытой прямоточной системе (вдали от равновесия), позволило экспериментально подтвердить воспроизводимость состава и соблюдения закона постоянства состава для твердых продуктов синтеза [25, 26].

Приведем факты, свидетельствующие о том, что П.П.Веймарн более 100 лет назад имел точку зрения, созвучную взглядам, развиваемым современной научной школой В.Б.Алесковского [19], по давно дискутируемому вопросу о постоянстве состава химических соединений (твердых веществ). И Алесковский, и Веймарн, вопреки взглядам Курнакова и других авторов, признавали, что закон постоянства состава для названных веществ должен выполняться. Веймарн еще в 1912 г. писал, что «именно дисперсоидология может решить знаменитый спор Пруста и Бертолле, глубоко затрагивающий вопросы общей химии, и показать, что Бертолле был далек от действительности, утверждая, что химические соединения могут происходить во всех отношениях» [2, с. 130]. Обсуждая виды, природу и возможность диссоциации адсорбционных соединений, Веймарн утверждал что «это не должно давать повода к признанию особого класса химических соединений, соединений переменного состава» [1, с. 90]. В.Б.Алесковский независимо пришел к выводу, что «в самом понятии "соединение переменного состава" содержится явное противоречие» [19, с. 755], поскольку одно и то же химическое соединение не может иметь разный химический состав. По представлениям, развиваемым школой Алесковского, получать нанослои и наночастицы постоянного состава необходимо в условиях необратимого химического синтеза (например, методом молекулярного наслаивания [19] или путем твердотельного гидридного синтеза [7, 25, 26]).

За последние 100 лет инструментарий и методы исследования низкоразмерных структур получили значительное развитие. Нанообъекты сегодня изучают десятками методов, в том числе используя РФЭ-, EDX-спектроскопии, EXAFS, СТМ, АСМ, нейтроно- и электронографии, ВИМС. Справедливости ради надо сказать, что Веймарн применял самые передовые на начало XX в. методы, например ультрамикроскоп Зигмонди [1, 3, 4]. Описание прогресса в области приборного обеспечения нанотехнологических исследований не является главной целью этой работы. Поэтому подытожим основные вехи эволюции работ в области изучения низкоразмерных состояний вещества, прежде всего, с точки зрения актуальности и востребованности синтезируемых твердых материалов, а также – смещения акцентов в задачах их исследования.

Основные выводы. Анализ работ в области низкоразмерных систем, начиная от исследований П.П.Веймарна, позволяет выделить следующие тенденции:

• Появился целый ряд исследований (по молекулярному наслаиванию, твердотельному гидридному синтезу металлов и др.), обосновывающих выполнение закона постоянства состава – основного закона стехиометрии веществ – для низкоразмерных систем, что важно для воспроизводимости синтезов при их индустриальном использовании. В публикациях XXI в. значительное внимание уделяется не только металлическим, но и углеродным материалам (фуллеренам, углеродным нанотрубкам, шунгиту, графену).

• На практике еще более востребованы материалы в виде композитов. Они могут быть построены на основе тех же углеродных или керамических материалов, выступающих в виде матрицы-подложки, с интеркалированными в их структуру нанопленками или наночастицами металлов или их соединений, например оксидов.

• П.П.Веймарн в начале XX в. изучал методы получения и свойства различных высокодисперсных веществ: сульфатов, хлоридов, металлов. В XXI в. значительное внимание уделяется проблемам стабилизации поверхности и свойств низкоразмерных веществ, что расширяет возможности их использования. Об этом свидетельствуют публикации в ведущих мировых научных журналах и результаты работы международных симпозиумов, проводимых по проблемам изучения и применения наноструктурированных материалов.

Благодарность. *Авторы признательны профессору В.Ю.Бажину за проявленный интерес к данной тематике и ее поддержку.*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Веймарн П.П.* К дисперсоидной химии хлорной меди в бензоле / П.П.Веймарн, И.Б.Каган // Записки Горного института. 1912. Т. 4. С. 75-95.

2. *Веймарн П.П.* Новая систематика агрегатных состояний материи и основной закон дисперсоидологии // Записки Горного института. 1912. Т. 4. С. 126-143.

3. *Веймарн П.П.* Об электропроводности металлов и их сплавов с точек зрения дисперсоидной химии // Записки Горного института. 1911. Т. 3. С. 349-353.

4. *Веймарн П.П.* Простой общий метод получения любого тела в состоянии твердых коллоидных растворов любой степени дисперсности, начиная от молекулярной / П.П.Веймарн, И.Б.Каган // Записки Горного института. 1910. Т. 2. С. 398-399.

5. *Пак В.Н.* Формирование и электрическая проводимость низкоразмерных структур меди в пористом стекле / В.Н.Пак, О.В.Голов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 5. С. 535-538.

6. Пористое стекло в качестве реактора синтеза наночастиц висмута / В.Н.Пак, О.В.Голов, В.М.Грабов, В.М.Стожаров, Е.В.Демидов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 10. С. 1600-1604.

7. *Сырков А.Г.* Исследования в области наноструктур и наноматериалов в СПГГИ (ТУ) / А.Г.Сырков, И.Н.Белоглазов // Цветные металлы. 2007. № 10. С. 91-94.

8. *Сырков А.Г.* Международный семинар-симпозиум «Нанофизика и наноматериалы» // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 1. С. 161-167.

9. *Сырков А.Г.* О приоритете Санкт-Петербургского горного университета в области науки о нанотехнологиях и наноматериалах // Записки Горного института. 2016. Т. 221. С. 730-736.

10. *Хисамутдинова Н.В.* Химик Петр Петрович фон Веймарн в России и Японии // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2011. № 5. С. 134-141.

11. Ag core-satellite nanostructures with a tunable silica-spaced nanogap for surface enhanced Raman scattering / Z.Rong, R.Xiao, C.Wang, D.Wang, S.Wang // Langmuir. 2015. Vol. 31. N. 29. P. 8129-8137.

12. *Bazhin V.Yu.* Strengthening and metallization of layered graphite materials surface by lithium ions during electrochemical interaction / V.Yu.Bazhin, A.V.Saitov // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 2. P. 229-232.

13. *Bogdanov S.P.* Iodide transport-method of synthesis of inorganic materials (Book chapter). Synthesis, characterization and modeling of nano-sized structures. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2017. 175 p.

14. Electrocatalytic oxygen reduction performance of silver nanoparticle decorated electrochemically exfoliated graphene / J.H.Lopes, S.Ye, J.T.Gostick, J.E.Barralet, G.Merle // Langmuir. 2015. Vol. 31. P. 9718-9727.

15. *Hristyuk N.A.* The use of Iodine transport for cromizing steel with different carbon content / N.A.Hristyuk, S.P.Bogdanov // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 2. P. 189-190.

16. *Kashima K.* En Eminent Chemist // Industrial and Engineering Chemistry. 1924. Vol. 16. P. 540-543.

17. *Kovalchuk A.A.* Processing of carbon nanoparticles by sublimation / A.A.Kovalchuk, A.A.Prikhodko, N.N.Rozhkova // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 2. P. 259-260.

18. Modelling the behavior of carbon nanoparticles C_{44} when heated in an Argon Atmosphere. Computer experiment / N.M.Barbin, V.P.Dan, D.I.Terentiev, S.G.Alekseev // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 1. P. 1-8.

19. Molecular layering of 2D films and superlattices / R.A.Bisengaliev, B.V.Novikov, V.B.Aleskovskii, V.E.Drozd // Physics of the Solid State. 1998. Vol. 40. N 5. P. 754-755.

20. *Nakano M.* Thermal decomposition of silver acetate: physico-geometrical kinetic features and formation of silver nanoparticles / M.Nakano, T.Fujiwara, W.Koga // Journal of Physical Chemistry C. 2016. Vol. 120. P. 8841-8854.

21. *Pak V.N.* Evolution of Copper (II) Oxide Nanostructures in Porous Glass Matrix / V.N.Pak, O.V.Golov, D.V.Formus // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 1. P. 27-31.

22. *Pak V.N.* Porous Glass and Nanostructured Materials / V.N.Pak, Yu.Yu.Gavronskaya, T.M.Burkat. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2015. 113 p.

23. *Rozhkova N.N.* From grapheme fragments of shungite nanocarbon to graphite // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 2. P. 265-270.

24. *Saltykov S.N.* The influence of low-carbonaceous steel structure in electrochemical and corrosion behavior / S.N.Saltykov, N.V.Tarasova, A.M.Khoviv // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 2. P. 233-238.

25. *Syrkov A.G.* Development of solid state hydride synthesis of surface-nanostuctured disperse metals / A.G.Syrkov, V.R.Kabirov, V.S.Kavun // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7. N 2. P. 121-126.

26. *Syrkov A.G.* Surface-nanostructured metals and their tribochemical properties (Book chapter). Smart nanoobjects: from laboratory to industry. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. 214 p.

27. *Syrkov A.G.* Synergetic improvement of aluminium reactivity in the presence on the surface of quaternary ammonium compounds // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83. N 8. P. 1621-1622.

28. Understanding the growth mechanisms of Ag nanoparticles controlled by plasmon-induced charge transfers in Ag-TiO_2 films / Z.Liu, N.Destouches, G.Vitrant, Y.Lefkir et al. // Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 119. P. 9496-9505.

***Авторы*: И.В.Плескунов**, *глава представительства*, *pleskunov@mail.ru* (*Представительство компании IMC Montan в Республике Беларусь*, *Минск*, *Беларусь*), **А.Г.Сырков**, *д-р техн. наук*, *профессор*, *syrkovandrey@mail.ru* (*Санкт-Петербургский горный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*)

Статья поступила в редакцию 14.02.2017.
Статья принята к публикации 01.02.2018.