

Я.Г. ГРОСУ,¹ В.А. ЄРОШЕНКО,¹ О.В. ЄВТУШЕНКО,^{1,2,3} Ж.-М. НЕДЕЛЕК,^{2,3}
Ж.-П.Е. ГРОЛ'Є^{2,3}

¹ Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут".

Лабораторія термомолекулярної енергетики

(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056; e-mail: eroshenko@kpi.ua)

² Clermont University, ENSCCF, Institute of Chemistry of Clermont-Ferrand

(63000 Clermont-Ferrand, France)

³ CNRS, UMR 6296, ICCF

(24, Landais Av., 63171 Aubière, France)

ЯВИЩЕ АНОМАЛЬНОГО ВІД'ЄМНОГО ТЕРМІЧНОГО РОЗШИРЕННЯ У КОНДЕНСОВАНИЙ ГЕТЕРОГЕННИЙ ЛЮФОБНИЙ СИСТЕМІ

УДК 532.6, 536.3,
536.71, 536.416, 544.774

У роботі експериментально підтверджено явище зменшення об'єму гетерогенної люфобної системи (ГЛС) при збільшенні її температури, так зване явище від'ємного термічного розширення (ВТР). Показано, що для дослідженої ГЛС "сілікаліт-1 + вода" величина ВТР більша ніж на порядок перевищує показники ВТР для відомих матеріалів. Пояснено фізичні принципи, що лежать в основі отриманого явища та запропоновано математичну модель для його опису.

Ключові слова: міжфазна поверхня, пористе тіло, PV-ізотерма, репульсивний клатрат, інтрузія/екструзія, моделювання, експеримент.

1. Вступ

Явище від'ємного термічного розширення – це процес, у котрому спостерігається зменшення об'єму тіла при збільшенні його температури [1–7]. Таке явище можна віднести до аномальних, оскільки переважна більшість речовин і систем має додатний коефіцієнт термічного розширення (КТР) [6, 7]. Лише такі рідкісні представники, як сімейство кубічного цирконію вольфрамату (ZrW_2O_8) [5], сімейство сполук типу AM_2O_7 (де $A = U, Th, Zr, Hf, Sn$; $M = P, V$) [3], деякі цеоліти та цеолітоподібні [4], зменшують свій об'єм при збільшенні їх температури в певному діапазоні. Вказане явище використовується для вирішення низки технічних задач [7] в області матеріалознавства, електроніки, медицини, фотоніки та ін., найважливішою з котрих є створення композитних матеріалів з необхідним (заданим) коефіцієнтом термічного розширення шляхом поєднання матеріалів з додатним та від'ємним КТР. Яскравим частковим випадком такої задачі є створення матеріалу з нульовим КТР: корисність матеріалу, розміри котрого залишаються термічно нечутливими, є очевидною. З огляду

на практичну застосовність вказаних матеріалів, їх найважливішими характеристиками є ступінь зменшення об'єму матеріалу V в залежності від температури T , тобто величина $\frac{dV}{dT}$ та її температурна залежність. Від'ємність термічного коефіцієнта розширення є однією з незвичних характеристик гетерогенної люфобної системи (ГЛС) [2]. У даній статті із залученням нових експериментальних даних та теоретичних положень надалі розвиваються уяви про від'ємне термічне розширення у широкому класі ГЛС. Пояснюються фізичні механізми, що лежать в основі цього явища і дозволяють значною мірою підвищити значення похідної $\frac{dV}{dT}$ та характер її температурної залежності порівняно з відомих матеріалами з від'ємним КТР.

2. Теоретичні засади

Гетерогенна люфобна система або репульсивний клатрат (РК) [2, 8–10] – це конденсована система, що складається з капілярно-пористого твердого тіла та рідини, що не змочує його (контактний кут змочування $\theta \gg 90^\circ$). Такі термомеханічні системи мають ряд фізичних властивостей, що дозволяють нетрадиційно і ефективно використовувати їх для акумулювання теплової та механічної енер-

гії [11–13], для дисипації останньої [10, 14–18] та перетворення теплової енергії в механічну та навпаки [19, 20]. Фізичну модель ГЛС/РК пояснено на рис. 1: капілярно-пористе тіло (матриця, зазвичай, представлена порошком з пористих частинок [11–13, 16–18], рідше — монолітним остовом [21]) та рідину, що не змочує це тіло (контактний кут змочування $\theta \gg 90^\circ$), поміщують в робочу камеру “циліндр–поршень”. Ліофобність системи виключає самочинне проникнення рідини у енергетично невідгідний поровий простір матриці. Для проникнення рідини в пори/капіляри (процес примусової інтрузії) необхідно подолати потенціальний бар'єр, котрий визначається капілярним тиском Лапласа у формі Уошборна [22]:

$$P^{\text{int,ext}} = \frac{\sigma |\cos \theta^{\text{int,ext}}|}{kr} \quad (1)$$

Формула (1) означає, що коефіцієнт поверхневого натягу рідини σ , крайовий кут натікання $\theta^{\text{int}} \gg 90^\circ$, радіус пор r та геометрія порового простору матриці (коефіцієнт $0,33 < k < 0,5$) визначають значення тиску P^{int} , що необхідно прикласти до системи, щоб здійснити інтрузію (індекс “int”) рідини в пори матриці. Безумовно, для опису нанокапілярних ГЛС в рівняння (1) необхідно вносити поправки, пов'язані зі значним викривленням поверхні натягу.

Процес інтрузії супроводжується зменшенням об'єму гетерогенної системи на величину об'єму пор матриці ($\Delta V = V_{\text{pore}}$) та розвиненням міжфазної поверхні Ω на межі “тверде тіло–рідина” з накопиченням вільної енергії Гіббса у системі: $G = \sigma \Omega \cos \theta$. Ця енергія може бути в подальшому частково або майже повністю вивільнена для здійснення корисної механічної роботи. Далі приймаємо, що гістерезис контактного кута змочування $\Delta \theta$ (різниця між крайовим кутом натікання θ^{int} та стікання θ^{ext}) визначає величину гістерезису тиску $H = P^{\text{int}} - P^{\text{ext}}$ (величина P^{ext} характеризує тиск самовільного виходу рідини із порового простору матриці). Гістерезис H зумовлює функціональну приналежність РК: при малих значеннях H ($P^{\text{int}} \approx P^{\text{ext}}$) систему доцільно використовувати для акумулювання або перетворення енергії в термомеханічних системах, а при великих H ($P^{\text{int}} \gg P^{\text{ext}}$) — для її розсіювання (дисипації).

Типова PV -ізотерма ГЛС (залежність об'єму системи V від прикладеного до системи тиску P)

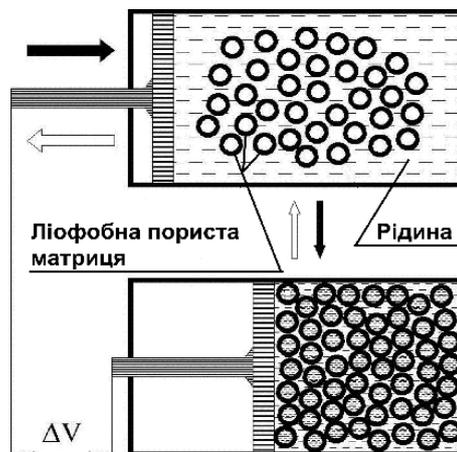


Рис. 1. Приклад фізичної моделі репульсивного клатрату

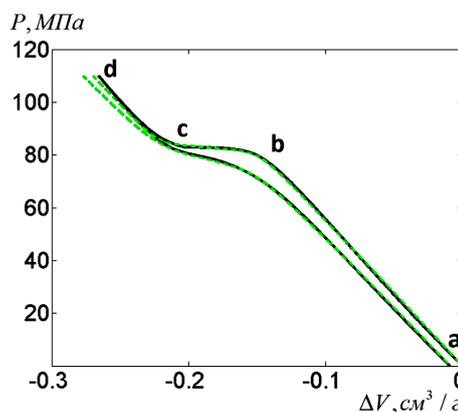


Рис. 2. PV -ізотерма (323 K) “механічного” стиснення/розширення репульсивного клатрату на базі силікаліту-1 та води. Суцільна лінія – експеримент, пунктирна – модель згідно з рівнянням (6)

показана на рис. 2 і має три характерні ділянки. Для процесу попереднього стискання ($a - b$) підвищення тиску системи ($P < P^{\text{int}}$) приводить до незначної зміни об'єму системи (пружна деформація рідини та незаповненої пористої матриці); у процесі ($b - c$) при $P = P^{\text{int}}$ має місце інтрузія рідини в пори матриці, що супроводжується суттєвим зменшенням об'єму ГЛС/РК, при цьому для реальних матриць завжди є деяке відхилення розмірів пор від середнього значення r_0 , тобто дисперсія D_r , яка викликає дисперсію значень тисків інтрузії та екструзії; подальше підвищення тиску ($P > P^{\text{int}}$) у процесі ($c - d$) приводить до незначної зміни об'єму конденсованої системи (пружна де-

формація рідини та заповненої пористої матриці, що дещо зменшується у порівнянні з деформацією на першій ділянці). Обернений процес ($d - a$) має місце для процесу самочинної екструзії (рис. 2). PV -ізотерма стиснення/розширення є базовою характеристикою репульсивного клатрату і визначається властивостями рідини, геометрією порового простору (включаючи розподіл радіусів пор за їх розміром) та фобністю системи.

Застосування ГЛС/РК з великим гістерезисом H дозволяє ефективно розсіювати механічну енергію з потужністю 40–50 Вт/см³ РК на частотах, більших, ніж 20 Гц [15, 23] (недоступні для традиційних гідравлічних амортизаторів). Доведена висока стабільність робочих характеристик таких ГЛС/РК після 10⁶–10⁷ циклів повної компресії/декомпресії [17]. При цьому типова величина розсіяної енергії у циклічному процесі становить ~12 Дж/г (на грам матриці) [16], а у одноразовому (незворотному, наприклад, для спеціального бампера) до 41 Дж/г [18]. Акумуляування механічної енергії за допомогою системи “супергідрофобний цеоліт + вода” характеризується величинами до 15 Дж/г, із яких до 97% може бути вивільнено для виконання корисної роботи [13]. Явище аномальної дилатометрії одного класу ГЛС [24] знайшло своє застосування у атомній енергетиці [25].

3. Експеримент

3.1. Матеріали

У даній роботі використовували репульсивні клатрати “супергідрофобний силікаліт-1 + вода”. Силікаліт-1 – це цеоліт з MFI-структурою, що є природно супергідрофобним; його середній радіус пор $r \sim 0,3$ нм, питома міжфазна поверхня $\Omega \approx 400$ м²/г та об’єм пор $V_{\text{pore}} \approx 0,12$ м³/г. За своїми енергетичними показниками (велика накопичувана питома енергія при малому гістерезису $H = P^{\text{int}} - P^{\text{ext}}$) використаний РК (силікаліт-1 + вода) не є “чемпіоном” серед вже існуючих та досліджених матеріалів [11–13], проте завдяки своїй простій топології (поровий простір силікаліту-1 представлений незалежними паралельними циліндрами) він є вдалим зразком супергідрофобних капілярно-пористих матриць для створення репульсивних клатратів і спрощує дослідження їх основних явищ та характеристик, включаючи апробацію математичних моделей ГЛС/РК. У да-

ній роботі використовувався комерційний варіант силікаліту-1, синтезований за стандартною процедурою у присутності іонів фтору, придбаний у Aldrich.

3.2. Експериментальне обладнання та процедура приготування зразків

Для отримання діаграми зміни об’єму від тиску $V(P)$ або об’єму від температури $V(T)$ в циклі стиснення/розширення (нагріву/охолодження) РК використовувався скануючий трансїтіометр (Scanning Transitionometry) ST-7M – високobarичний ергокалориметр, розроблений та модернізований професором С.Л. Ранзіо (S.L. Randzio) у конструкторському бюро та заводі наукового обладнання при Інституті фізичної хімії Національної академії наук Польщі за ідеєю та технічною документацією професора В.А. Єрошенко (НТУУ “Київський політехнічний інститут”). На відміну від базового ST-7 [26–28] у вимірювальних камерах високого тиску (ВТ) ST-7M (до 200 МПа) були додатково вмонтовані високоточні індукційні волюметри на базі металевих сильфонів.

Схема експериментальної установки зображена на рис. 3, а. Як видно, своїм відкритим кінцем сильфони жорстко закріплені з циліндричною частиною вимірювальних камер (в одній з них поміщають зразок, що випробовується, а в іншій – контрольний), а іншим кінцем зв’язані з металевими немагнітними штангами, на які насажені магнітні сердечники (якоря) індукційних датчиків. Обмотки останніх знаходяться поза гідравлічної камери, виконаної з немагнітного матеріалу. Осьове зміщення сильфонів (з незмінним ефективним перерізом) характеризує зміну об’єму в процесах стиснення/розширення або нагрівання/охолодження РК. Це зміщення реєструється датчиками лінійного переміщення (LVDT-датчики) [29]. Зняття сигналу з LVDT-датчиків, що градуйовані в одиницях об’єму, може здійснюватися в ST-7M як паралельно, так і диференційно.

Тиск у вимірювальних камерах створюється насосом-дозатором високого тиску, який приводиться в дію кроковим двигуном. У базовій версії ST-7 по числу кроків (по числу окремих доз) судили про зміну об’єму в процесах стиснення/розширення або нагрівання/охолодження системи. Можливі збої в роботі крокового двигуна і

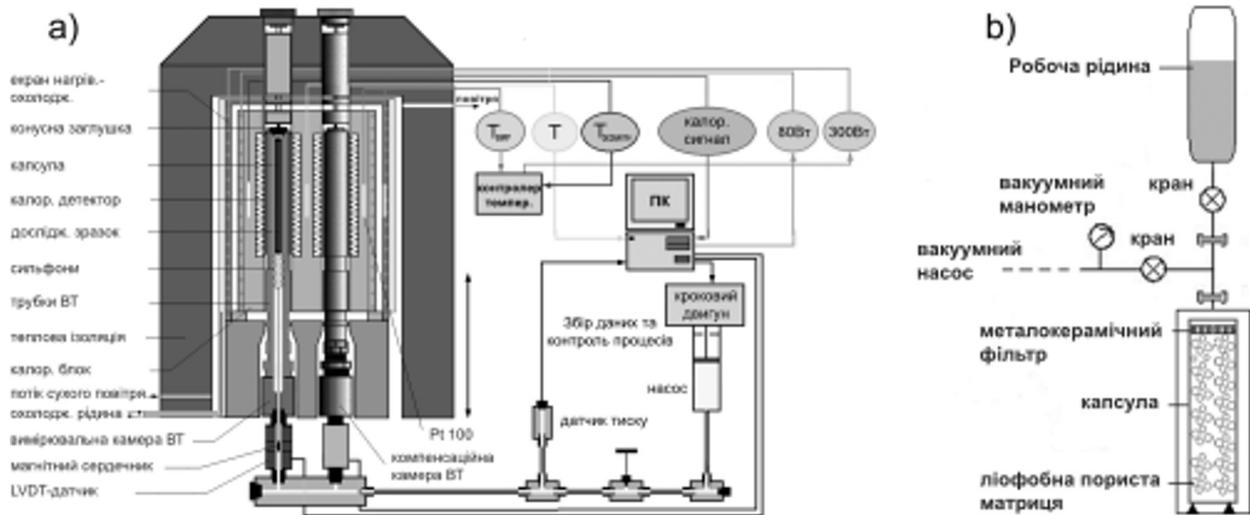


Рис. 3. Експериментальна установка для знімання $V(P)$ - та $V(T)$ -діаграм з одночасною реєстрацією теплових ефектів (а); схема стенда для приготування зразка (б)

рахункового пристрою приводять до серйозних помилок у визначенні зміни об'єму при знятті $V(P)$ -ізотерм. У вдосконаленій конструкції ST-7М вузол “кроковий двигун – насос-дозатор” залишився, але відігравав другорядну роль; про реальну зміну об'єму досліджуваної системи судили за показами індукційного волюметра, що набагато поліщило метрологічні характеристики ST-7М. Висока точність визначення термічних ефектів та зняття PV -ізотерм досягалась завдяки системі автоматичної підтримки заданої температури на базі ПІД-регулятора. Зняття сигналу тиску в гідросистемі здійснювалося за допомогою датчика тиску, вмонтованого в гідравлічну лінію, що зв'язує насос з вимірювальними камерами.

ST-7М може працювати в різних режимах [26–28]. У даній роботі одночасно реєструвалися зміна об'єму зразка внаслідок стиснення/розширення або нагріву/охолодження, зростання тиску в камерах. Як правило, в експериментах “примусова механічна інтрузія – самочинна екструзія” швидкість стиснення/розширення становила 10^{-3} МПа/с. В експериментах з “тепловою” інтрузією/екструзією швидкість нагрівання і охолодження становила $4 \cdot 10^{-3}$ К/с. Низька швидкість в обох експериментах була необхідна для забезпечення квазістатичного процесу “механічної” і “теплової” інтрузії рідини в пори матриці. Контроль точності вимірювання в обох експериментах відбувався за

трьома термодинамічними параметрами: для тиску $\pm 0,15$ МПа, для об'єму $\pm 3,3 \cdot 10^{-4}$ см³ та температури $\pm 0,01$ К.

На рис. 3, б продемонстровано спрощену схему підготовки зразка. Зважена кількість сілікаліту-1 вносилося в металеву капсулу, яка закривалася металокерамічною пористою кришкою. Приблизна маса пористої матриці в капсулі була 2 г. Далі капсулу з матрицею ретельно дегазували приблизно до 10^{-2} мбар впродовж 2–4 годин. Після дегазації капсулу з матрицею заповнювали через пористу кришку дистильованою водою (попередньо дегазованою). Заповнення капсули водою здійснювалося під вакуумом (гарантія ефективного заповнення водою простору між пористими частинками гідрофобної матриці – процедура утворення репульсивного клатрату). При крайньому верхньому положенні корпусу калориметра (рис. 3, а) капсула з репульсивним клатратом (РК) і капсула з водою поміщалися відповідно у вимірювальну і компенсаційну камеру BT, які попередньо були заповнені дегазованим дистилатом. Під час занурення капсул надлишкові об'єми води вільно витіснялися з камер через їх входні отвори, виключаючи попадання повітря в камеру. Після цього отвори камер щільно закривалися спеціальними гвинтовими кришками і корпус калориметра з двома прийомними каналами, які зовні оточені термобатареями, обережно опускали на обидві вимірювальні каме-

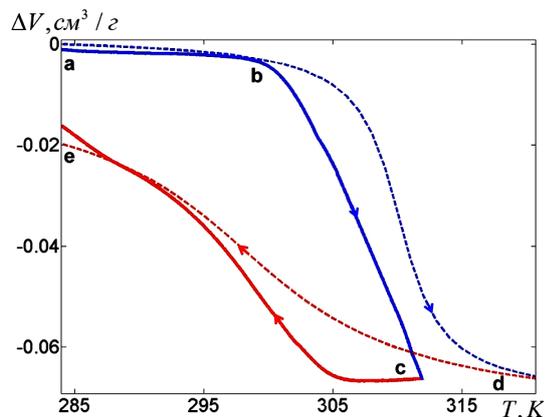


Рис. 4. Цикл “теплової” інтрузії/екструзії РК на базі силікаліту-1 та води при початковому тиску $P_0 = 80,5$ МПа. Суцільна лінія – експеримент, штрихова – модель

ри. Ковзна посадка камер в каналах калориметра забезпечувала ефективний теплообмін між вимірювальними камерами і термобатарями.

3.3. Хід експерименту

Реєстрація $P(V)$ -ізотерм стиснення/розширення здійснювалася в автоматичному режимі. Підготовлений згідно з описаною вище процедурою зразок (репульсивний клатрат), розміщений у робочій камері, піддавався зовнішньому тиску, що зростав лінійно з часом ($\frac{dP}{dt} = 10^{-3}$ МПа/с) від початкового значення до $P_{\max} \approx 110$ МПа. Після цього тиск зменшувався з аналогічною швидкістю до початкового значення. Протягом усього експерименту температура підтримувалася сталою системою автоматики на базі ПІД-регулятора.

Для реєстрації $V(T)$ -залежностей у робочій камері встановлювався початковий тиск $P_0 = 80,5$ МПа, після цього здійснювався цикл нагріву/охолодження системи з швидкістю $dT/dt = 4 \cdot 10^{-3}$ К/с у діапазоні від $T_{\min} = 283$ К до $T_{\max} = 313$ К.

3.4. Результати експериментів та їх обговорення

На рис. 4 наведено залежність об’єму РК на базі “силікаліт-1 + вода” від температури при дії сталого навантаження на систему (початковий тиск у системі становив $P_0 = 80,5$ МПа). Як видно з графіка теплового циклу, підвищення температури від початкового значення ($T_0 = 283$ К) до темпера-

тури $T \approx 303$ К не викликає суттєвої зміни об’єму системи. За подальшого збільшення температури $T > 303$ К спостерігається лінійне зменшення питомого об’єму системи, викликане інтрузією води у пори силікаліту-1. Так, в процесі інтрузії коефіцієнт від’ємного термічного розширення для досліджуваної системи на проміжку заповнення матриці становив $\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P_{\text{int}}} = -5,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Порівняємо отриманий результат з аналогічним для відомих матеріалів з $KTP < 0$. У більшості випадків результати сягають величини $\beta \sim -10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [3–7], так, нещодавно описане явище від’ємного термічного розширення для кубічного ScF_3 дало $\beta = -1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [30], а для зразка $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_2\text{As}_2$ було отримано значення $\beta = -9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [31]. Ці показники вважалися аномально високими і викликали суттєвий теоретичний інтерес у науковому середовищі [32, 33]. Як бачимо, для ГЛС на базі “силікаліт-1 + вода” значення KTP є суттєво вищим порівняно з відомими матеріалами: більш ніж на порядок перевершені найвидатніші сучасні результати. Необхідно зазначити, що отриманий результат для досліджуваної ГЛС спостерігається у досить вузькому діапазоні температур, чого не можна сказати про матеріали $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_2\text{As}_2$ та ScF_3 . Проте, як буде показано нижче, температурний діапазон, в котрому KTP є від’ємним, можна додатково і суттєво розширити шляхом комбінації різних капілярно-пористих матриць у одній ГЛС. При зниженні температури спостерігається збільшення об’єму системи “силікаліт-1 + вода”. Цей процес протікає з наявністю гістерезису в діапазонах температур “теплових” інтрузії та екструзії (рис. 4): при охолодженні системи до початкової температури об’єм системи дещо менше (точка “e” на рис. 4) початкове значення (точка “a”). З огляду на наявність гістерезису по параметру тиск “інтрузія/екструзія” у ізотермічному процесі стиснення/розширення РК (рис. 2), такий результат є очікуваним. У даному випадку, безумовно, наявність гістерезису у циклі нагріву/охолодження ГЛС можна віднести до небажаних явищ, проте, як зазначалося вище, система “силікаліт-1 + вода” є хорошим модельним зразком, а для практичних цілей доцільніше застосовувати ГЛС із як найменшим гістерезисом. Ряд цеолітів, що було досліджено експериментально у парі з водою [11–13], задовольняють зазначену умову: а саме, мають мале значення гістерезису по параметру “тиск” (менше

3%) та високу стабільність своїх властивостей. Відмінності у тенденції заповнення та вивільнення рідини для ізотермічного “механічного” (рис. 2) циклу та причини їх виникнення досліджено в роботі [34], де показано, що така різниця викликана наявністю сіланольних дефектів на внутрішніх поверхнях матриці і може бути усунуто шляхом високої якості синтезу матриць.

4. Теоретичний аналіз

Оскільки представлені експерименти були проведені в режимі, який можна охарактеризувати як квазістатичний, для їх інтерпретації доцільно застосовувати апарат рівноважної термодинаміки.

У роботі [34] показано, що для моделювання PV -ізотерм стиснення/розширення доцільно використовувати рівняння типу:

$$\Delta V^{\text{int,ext}} = V_0 - V = f^{\text{int,ext}}(P) + \kappa_T^{V_0} P + C, \quad (2)$$

де ΔV – зміна об'єму РК (int – інтрузія, ext – екструзія), V_0 – початковий об'єм робочого тіла (складається з початкового об'єму рідини V_p і незаповненої матриці V_m : $V_0 = V_p + V_m$); доданок з коефіцієнтом $\kappa_T^{V_0} = \left(\frac{\partial V_0}{\partial P}\right)_T$ визначає ізотермічну пружну деформацію об'ємних компонент РК при тиску P ; C – константа інтегрування, що визначається з початкової умови: $\Delta V|_{P_0}^{\text{int,ext}} = 0$, де P_0 – початковий тиск у системі; функція $f^{\text{int,ext}}(P)$ визначає зміну об'єму РК за рахунок інтрузії/екструзії рідини у поровий простір матриці. Оскільки ступінь заповнення порового простору в залежності від прикладеного до системи тиску визначається розподілом радіусів пор матриці (зв'язок між тиском та радіусом пор, що заповнюються, визначається рівнянням (1)), то зручно як функції $f^{\text{int,ext}}(P)$ використовувати функції розподілу з теорії ймовірностей. Наприклад, за наявності у матриці деякого середнього радіуса, що представлений в найбільшій кількості, та незначному симетричному відхиленні від цього середнього значення доцільно використовувати функції розподілу Коші [35]:

$$f^{\text{int,ext}}(P) = \frac{V_{\text{pore}}}{\pi} \arctan\left(\frac{P - P^{\text{int,ext}}}{D^{\text{int,ext}}}\right) \quad (3)$$

або розподілу Гауса [35]:

$$f^{\text{int,ext}}(P) = \frac{V_{\text{pore}}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{P - P^{\text{int,ext}}}{\sqrt{2}D^{\text{int,ext}}}\right), \quad (4)$$

в якому функція помилок визначається за формулою:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (5)$$

Об'єм порового простору V_{pore} , середній тиск інтрузії/екструзії $P^{\text{int,ext}}$ та його дисперсію $D^{\text{int,ext}}$ визначають з паспортної характеристики матриці. Для цього використовують функції розподілу об'ємів пор по їх радіусам та рівняння (1) – прийом обернений до того, який має місце у практиці ртутної [36] та водної [37] порометрії. При більш складному (наприклад, несиметричному) розподілі радіусів пор можна використати відповідні функції з теорії ймовірностей (Вейбуля, Логнормальне та ін. [35]), або їх комбінацію (якщо синтезують той чи інший РК на базі кількох матриць в одному РК).

Так, використовуючи значення:

$$P^{\text{int}} = 82,85 \text{ МПа}, \quad P^{\text{ext}} = 78,63 \text{ МПа},$$

$$D^{\text{int}} = 0,9 \text{ МПа}, \quad D^{\text{ext}} = 3,5 \text{ МПа},$$

$V_{\text{pore}}^{\text{int}} = 0,073 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{pore}}^{\text{ext}} = 0,068 \text{ см}^3/\text{г}$ (співвідношення $V_{\text{pore}}^{\text{ext}} < V_{\text{pore}}^{\text{int}}$ означає, що не вся рідина вийшла з матриці), $\kappa_T^{V_0} = -1,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{МПа} \cdot \text{г}$ та функцію розподілу Коші [35], побудуємо модельні криві PV -ізотерм стиснення/розширення згідно з рівнянням (3) та порівняємо їх з експериментальним результатом (рис. 2):

$$\Delta V^{\text{int,ext}} = V_0 - V = \frac{V_{\text{pore}}^{\text{int,ext}}}{\pi} \arctan\left(\frac{P - P^{\text{int,ext}}}{D^{\text{int,ext}}}\right) + \kappa_T^{V_0} P + C. \quad (6)$$

Доцільність використання рівняння (6) для опису ізотермічних процесів і моделювання “незвичайних” термічних ефектів (ендотермічний ефект стиснення РК та екзотермічний ефект розширення) [34], дозволяє припускати, що рівняння типу (2) може бути запропоновано як рівняння стану ГЛС, оскільки воно задає зв'язок між основними макроскопічними параметрами термодинамічної системи: тиском P , об'ємом V та температурою T (через однозначний зв'язок температури з поверхневим натягом рідини σ , а відповідно, і тиском ін-

трузії/екструзії через рівняння (1)). Проте, рівняння стану має бути апробоване не лише в ізотермічному процесі, а й в інших (ізохорний, ізобарний, адіабатний та ін.). У даній роботі проводиться апробація рівняння на нестандартному процесі, що є більш складним, ніж зазначені вище процеси, проте більш наближеним до практичного застосування ГЛС – процес з постійним навантаженням. У цьому процесі на РК діє постійне зусилля, котрого недостатньо для проникнення рідини в пори матриці при початковій температурі. Підвищення температури по відношенню до початкової (наперед заданої) приводить до двох ефектів: по-перше, підвищення тиску в системі за рахунок термічного розширення об'ємних компонент системи (рідина, матриця); по-друге, зниження коефіцієнта поверхневого натягу рідини. Обидва ці ефекти приводять до того, що при деякій характерній температурі тиск в системі стає рівним капілярному тиску Лапласа при вказаній температурі, що приводить до заповнення капілярів матриці рідиною, тобто до зниження об'єму РК (рис. 4). Для опису цього процесу в рівнянні (3) необхідно врахувати температурну залежність тиску інтрузії/екструзії $P^{\text{int,ext}}$ та зміну тиску в системі $P(T)$, що має місце внаслідок термічної деформації рідини та матриці. Обидві залежності, як правило, є лінійними [38, 39]. Величини $P^{\text{int,ext}}$ визначаються температурною залежністю коефіцієнта поверхневого натягу σ та контактного кута змочування θ згідно з рівнянням (1). Для деяких систем, зокрема для системи “силікаліт-1 + вода” [38], можна знехтувати температурною залежністю контактного кута (хоча, безумовно, це є певним наближенням) і, використовуючи рівняння (1), записати так:

$$P^{\text{int,ext}}(T) = \frac{d\sigma}{dT} \frac{P(T_0)}{\sigma(T_0)} (T - T_0) + P(T_0). \quad (7)$$

Відомим фактом є те, що поверхневий натяг рідини суттєво змінюється при значному викривленні поверхні (що безумовно має місце в нанорозмірних капілярах). Таку зміну, зазвичай враховують, використовуючи рівняння Гіббса–Толмена–Кеніга–Баффа (ГТКБ) [40]:

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 + 2\frac{\delta}{r}\right)^{-1}, \quad (8)$$

де σ_∞ – поверхневий натяг невикривленої поверхні, δ – довжина Толмена. У своїй роботі [40] Толмен вивів рівняння (ГТКБ), використовуючи наближення $\delta = \text{const}$, що дає змогу у рівнянні (4) використати перехід

$$\frac{d\sigma}{dT} \frac{1}{\sigma(T_0)} = \frac{d\sigma_\infty}{dT} \frac{1}{\sigma_\infty(T_0)}, \quad (9)$$

і відповідно уникнути визначення довжини Толмена в подальшому аналізі.

Зміна тиску $P(T)$ у системі визначається через ізохорний коефіцієнт тиску рідини та матриці $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Використовуючи (7) та класичне співвідношення між термічними коефіцієнтами для простих систем [39]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (10)$$

перепишемо рівняння (6) у вигляді

$$\Delta V^{\text{int,ext}} = V_0 - V = \frac{V_{\text{pore}}^{\text{int,ext}}}{\pi} \times \arctan\left(\frac{P(T) - P^{\text{int,ext}}(T)}{D^{\text{int,ext}}}\right) + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T + C_2. \quad (11)$$

Тут константу C_2 знаходять із умови $\Delta V_{T_0}^{\text{int,ext}} = 0$, а доданок $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T$ визначає температурну залежність зміни об'єму системи (розширення – зменшення її об'ємних компонент: рідини та матриці). Цей ефект, враховуючи умови проведення дослідів по “тепловій” інтрузії/екструзії, не міг викликати зміну об'єму, оскільки на систему діяло постійне навантаження (початковий тиск P_0); проте такі умови призвели до росту тиску у системі при нагріванні (і до його падіння при охолодженні) за рахунок ізохорного нагріву/охолодження системи до температури інтрузії/екструзії. Таким чином, при порівнянні модельної кривої, побудованої згідно з рівнянням (11) та експерименту, доданком $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T$ можливо знехтувати і зростання тиску враховувати у вигляді

$$P(T) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V (T - T_0) + P(T_0). \quad (12)$$

Використовуючи значення [39]:

$$T_0 = 283 \text{ K}, \quad P_0 = 80,5 \text{ МПа},$$

$$\frac{d\sigma_\infty}{dT} = -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/м}^2 \cdot \text{К},$$

$$\sigma_\infty(T_0) = 74,31 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2,$$

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1},$$

$$\frac{1}{P_0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$$

та враховуючи зазначені вище зауваження, порівняємо теоретичну криву “теплової” інтрузії/екструзії, побудовану згідно з рівнянням (11), та відповідну експериментальну залежність (рис. 4). Як видно, рівняння (11) дає задовільне наближення до експериментальних результатів (теоретична крива зсунута відносно експериментальної на ~ 4 К). Також спостерігається відмінність у тенденції заповнення/вивільнення рідини у процесах нагрівання/охолодження системи: дисперсія теоретичної кривої менша, ніж експериментальної. Таку різницю можна назвати очікуваною, оскільки у залежності $P(T)$, що використовується у рівнянні (11), не враховується зміна об'єму системи за рахунок поступового проникнення/виходу рідини у/із порового простору матриці, тобто на проміжку інтрузії/екструзії температурна залежність тиску $P(T)$ буде менш значною. Тим не менш, використання базового термодинамічного розгляду дає задовільні теоретичні результати, що можуть бути вдосконалені шляхом урахування особливостей реальної термомеханічної системи.

Відзначимо, що під час використання в одній ГЛС/РК комбінації з n різних матриць у рівнянні (2) перший доданок набуває вигляду

$$f(P) = \sum_i^n f_i(P), \quad (13)$$

де функція f_i показує залежність тиску від розподілу пор i -ї матриці. Проілюструємо цей прийом, побудувавши на рис. 5 теоретичну температурну залежність КТР β (похідна рівняння (2) за температурою) та “теплової” інтрузії/екструзії $V(T)$ (рівняння (11)) для гетерогенної системи на базі води і силікаліту-1 (дослідженої в цій роботі

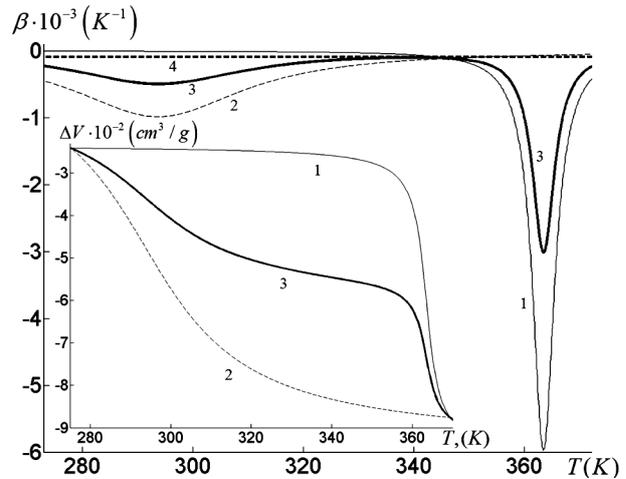


Рис. 5. Коефіцієнт об'ємного розширення для ГЛС на базі (1) води + силікаліту-1, (2) води + цеоліту SSZ, (3) їх комбінації – “вода + 2 матриці” та (4) для зразку $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_2\text{As}_2$ згідно з [31]. В рамці залежність зміни об'єму системи при збільшенні її температури

експериментально) та цеоліту SST типу, використовуючи експериментальну PV -ізотерму останнього, що представлена у роботі [13]. Порівняємо також зазначені залежності КТР β для зразка $\text{Ca}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_2\text{As}_2$ згідно з [31].

Як видно з рис. 5, температурну залежність коефіцієнта термічного розширення для ГЛС/РК можна задавати, комбінуючи число та різноманітність капілярно-пористих матриць у процесі синтезу бажаної гетерогенної системи. При цьому має місце логічна залежність між значенням КТР та величиною температурного діапазону, в якому діє цей зв'язок: чим менша дисперсія значення радіусів пор у матриці, тим більшого значення набуває КТР і тим меншим є робочий температурний діапазон (і навпаки). Максимальні значення КТР становили $\beta = -10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для ГЛС/РК на базі води і цеоліту SSZ типу і $\beta = -5,7 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для ГЛС на базі силікаліту-1, що більше ніж на порядок перевищує значення КТР для відомих матеріалів [3–7, 30, 31]. При використанні ГЛС на основі комбінації вказаних вище матриць, узятих у рівній об'ємній пропорції, температурний діапазон зі значним від'ємним КТР було розширено до ~ 100 К.

Адекватність рівняння (2) під час описання ізотермічних процесів [34] та процесів при постійному навантаженні, що розглядаються в даній робо-

ті, є вагомим аргументом для використання цього рівняння як рівняння стану для гетерогенних ліофобних систем, що є надзвичайно важливим для повноцінного термодинамічного аналізу системи. Рівняння (2) має також бути апробоване на експериментальних результатах в ізобарних, ізохорних, адіабатичних та ін. умовах. Така перевірка, а також експерименти з використанням ГЛС/РК з мінімальним гістерезисом H є предметом подальших публікацій.

5. Висновки

У роботі експериментально та теоретично досліджується явище від'ємного термічного розширення та причини його аномального значення в гетерогенних ліофобних системах — репульсивних клатратах. Як основні результати необхідно виділити такі:

1. Вперше експериментально показано, що коефіцієнт від'ємного термічного розширення ГЛС/РК може бути більш ніж на порядок вищим, ніж у відомих матеріалів [3–7, 30, 31].

2. Запропонована фізико-математична модель ГЛС/РК, що враховує явище від'ємного КТР та дозволяє отримати його величину, виходячи з характеристик рідини та матриці (або комбінації матриць). Теоретичне наближення добре корелює з результатами обробки експериментально отриманих PV -ізотерм стиснення/розширення досліджених ГЛС/РК.

3. Виходячи з експериментальних даних щодо “тепловій” інтрузії/екструзії рідини в ГЛС/РК при постійному гідростатичному навантаженні на систему, виконані обґрунтування та апробація рівняння її стану (2).

4. Вказана можливість створення ГЛС/РК з бажаними значеннями від'ємного КТР, шляхом комбінації декількох матриць в одній ГЛС/РК. Такі системи можуть бути представлені у формі суспензій або колоїдних розчинів.

Автори виражають щире вдячність Міністерству освіти і науки, молоді та спорту за надану фінансову підтримку на перебування О.В. Євтушенко в Інституті хімії Клермон–Феррана, університету Блеза Паскаля (Франція), де були здійснені всі експерименти та приготування зразків ГЛС/РК.

1. C.V. Raman, T.M.K. Nedungadi, Nature **145(3665)**, 147 (1940).
2. В.А. Єрошенко, Докл. АН УССР. Сер. А: Физ.-мат. и техн. науки № 10, 79 (1990).
3. V. Korthuis, N. Khosrovani, A.W. Sleight, N. Roberts, R. Dupree and W.W. Warren, J. Chem. Mater. **7**, (1995).
4. P. Tschaufeser and S.C. Parker, J. Phys. Chem. **99(26)**, 10609 (1995).
5. J.S.O. Evans, T.A. Mary, T. Vogt, M.A. Subramanian, and A.W. Sleight, J. Chem. Mater. **8**, 2809 (1996).
6. J.S.O. Evans, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 3317 (1999).
7. G.D. Barrera, J.A.O Bruno, T.H.K Barron and N.L. Allan, J. Phys.: Condens. Matter **17(4)**, 217 (2005).
8. В.А. Єрошенко, в *Капиллярные свойства и адгезия сплавов: Сб. науч. тр.* (Киев, Наукова думка, 1987), с. 100.
9. В.А. Єрошенко, Пром. теплотехника **14(1-3)**, 22 (1992).
10. В.А. Єрошенко и Ю.Ф. Лазарев, ПМТФ **53(1)**, 98 (2012).
11. V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard and J. Patarin, J. Amer. Chem. Soc. **123(33)**, 8129 (2001).
12. V. Eroshenko, R.-C. Regis, M. Soulard and J. Patarin, C.R. Physique **3(1)**, 111 (2002).
13. L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, and J. Patarin, J. Phys. Chem. C **116(38)**, 20389 (2012).
14. V.A. Eroshenko, Pat. WO 01/55616 A1 France, F 16 F 9/00, *Damper with high dissipating power* (Publ. 02.08.01).
15. V.A. Eroshenko, I.I. Piatiletov, L. Coiffard, and V.P. Stoudenets, Proc. Mech. Engrs. Pt D. J. Automobile Engng. **221(3)**, 301 (2007).
16. C.V. Suci, S. Tani, and K. Miyoshi, JSDD **4(6)**, 899 (2010).
17. C.V. Suci and K. Yaguchi, Exper. Mech. Int. J. **49**, 383 (2009).
18. F.B. Surani, X. Kong, D.B. Panchal and Y. Qiao, Appl. Phys. Lett. **87(16)**, 163111 (2005).
19. В.А. Єрошенко, 19. Пат. 1380357 А2 СССР (1983-ДСП) – РФ (1993), F 03 G 7/00. *Способ Єрошенко преобразования тепловой энергии в механическую* (Заявл. 30.11.1983 (ДСП); Опубл. 30.09.1996, Бюл. №3).
20. A. Laouir, L. Luo, D. Tondeur, T. Cachot, and P. Le Goff, AIChE **49(3)**, 764 (2003).
21. В.А. Єрошенко, Я.Г. Гросу, Пром. Теплотехніка **33(6)**, 73 (2011).
22. E.W. Washburn, Phys. Rev. **17(3)**, 273 (1921).
23. L. Guillemot, Ph.D. Thesis, Institut National des Sciences Appliquees de Lyon, (2010).
24. В.А. Єрошенко, С.Г. Ткаченко, УФЖ **38(12)**, 1789 (1993).
25. В.С. Егоров, А.Г. Портяной, А.П. Сорокин, В.Г. Мальцев, Р.М. Вознесенский, *Тепловое чувствительное пусковое устройство. Патент Российской Федерации.*

- RU (11) 2138086 (13) C1* (<http://www.findpatent.ru/patent/213/2138086.html>).
26. S.L. Randzio, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 383 (1996).
 27. S.L. Randzio and J.-P.E. Grolier, *Anal. Chem.* **70**, 2327 (1998).
 28. S.L. Randzio, Ch. Stachowiak, and J.-P.E. Grolier, *J. Chem. Thermodynamics* **35**, 639 (2003).
 29. D.S. Nyce, *Linear Position Sensors: Theory and Application* (Wiley-Interscience, New Jersey, 2004).
 30. B.K. Greve, K.L. Martin, P.L. Lee, P.J. Chupas, K.W. Chapman and A.P. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **132(44)**, 15496 (2010).
 31. A. Rebello, J.J. Neumeier, Z. Gao, Y. Qi, and Y. Ma, *Phys. Rev. B* **86(10)**, 104303 (2012).
 32. Chen W.Li, Tang Xiaoli, J.A. Munoz, J.B. Keith, S.J. Tracy, D.L. Abernathy and B. Fultz, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 195504 (2011).
 33. J.P. Attfield, *Nature* **480**, 465 (2011).
 34. O.V. Ievtushenko, V.A. Eroshenko, Y.G. Grosu, J.-M. Nedelec, and J.-P. E. Grolier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15(12)**, 4451 (2013).
 35. N.L. Johnson, S. Kotz, and N. Balakrishnan, *Continuous Univariate Distributions, Vol. 1* (Wiley, New York, 1994).
 36. Т.Г. Плаченков, С.Д. Колосенцев, *Порометрия* (Л.: Химия. 1988).
 37. В.А. Ерошенко, А.Ю. Фадеев, *Российский химический журнал (Ж. Рос. Хим. об. им. Д.И.Менделеева)* **40(1)**, 92 (1996).
 38. L. Coiffard and V. Eroshenko, *J. Colloid Interface Sci.* **300(1)**, 92 (2006).
 39. NIST Chemistry Web Book. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
 40. R.C. Tolman, *J. Chem. Phys.* **17**, 333 (1949).

Одержано 11.03.13

Я.Г. Гросу, В.А. Ерошенко,
А.В. Евтушенко, Ж.-М. Нэделек, Ж.-П.Э. Гролье

ЯВЛЕНИЕ АНОМАЛЬНОГО
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО
РАСШИРЕНИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ
ГЕТЕРОГЕННОЙ ЛИОФОВНОЙ СИСТЕМЕ

Резюме

В работе экспериментально демонстрируется явление уменьшения объема гетерогенной лиофобной системы (ГЛС) при увеличении ее температуры, так называемое явление отрицательного термического расширения (ОТР). Показано, что для исследованной ГЛС "силикалит-1 + вода" величина ОТР более чем на порядок превышает показатели ОТР для известных материалов. Объясняются физические принципы, лежащие в основе полученного явления и предлагается математическая модель для его описания.

Ya. Grosu, V. Eroshenko,
O. Ievtushenko, J.-M. Nedelec, J.-P.E. Grolier

ANOMALOUS NEGATIVE
THERMAL EXPANSION IN A CONDENSED
HETEROGENEOUS LYOPHOBIC SYSTEM

Резюме

A reduction in the volume of a heterogeneous lyophobic system (HLS) at the temperature growth (the so-called negative thermal expansion, NTE) was experimentally observed. For the investigated HLS "silicalite-1 + water", the NTE effect was shown to exceed the corresponding values observed for other known materials by more than an order of magnitude. The physical principles of this phenomenon are explained, and a mathematical model for its description is proposed.