

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

**А. Г. ТКАЧЕВ, И. Н. ШУБИН, А. А. ПАСЬКО и др.**

# **ДИАГНОСТИКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Часть 1**

Утверждено Учёным советом университета в качестве учебного пособия  
для магистрантов направлений подготовки 151000, 222000 и 222900  
всех форм обучения



---

Тамбов

◆ Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» ◆

2014

УДК 620.22-022.532(075.8)  
ББК Ж60-3я73  
Д44

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор  
заведующий кафедрой «Химия и химические технологии»  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
*А. И. Леонтьева*

Кандидат технических наук начальник лаборатории  
ОАО «Корпорация «Росхимзащита»  
*М. А. Ульянова*

Авторский коллектив:

*А. Г. Ткачев, И. Н. Шубин, А. А. Пасько, Т. В. Пасько,  
Н. Р. Меметов, А. А. Баранов*

Д44 **Диагностика** физико-механических характеристик наноматериалов: учебное пособие для магистрантов технических вузов направлений подготовки 151000, 222000, 222900: в 2-х ч. / А. Г. Ткачев и др. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – Ч. 1. – 96 с. – 50 экз. – ISBN 978-5-8265-1264-7.

Освещены вопросы методик и экспериментальной базы оценки физико-механических характеристик наноразмерных материалов, рассмотрены основные методы диагностики и свойства углеродного наноматериала на примере УНМ «Таунит». Приведён лабораторный практикум, отражающий способы количественного определения как физико-механических, так и физико-химических характеристик наноразмерных материалов.

Предназначено для магистрантов технических вузов направлений подготовки 151000, 222000, 222900, изучающих основы нанотехнологий, диагностику наносистем, нанометрологию, всех форм обучения. Представляет интерес для инженеров-конструкторов и технологов предприятий различных отраслей промышленности.

УДК 620.22-022.532(075.8)  
ББК Ж60-3я73

ISBN 978-5-8265-1263-0 (общ.)  
978-5-8265-1264-7 (ч. 1)

© Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

## ВВЕДЕНИЕ

---

Одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации является «Индустрия наносистем». Уже сегодня в нашей стране и за рубежом проведено большое количество исследований в области синтеза наноматериалов различного назначения. К материалам в наносостоянии проявляется огромный интерес в связи с реальной возможностью практической реализации их уникальных свойств в разнообразных областях. Важным классом нанообъектов с уникальными свойствами являются волокнистые углеродные наноструктурные материалы в виде нанотрубок и нановолокон, которые обладают высокой прочностью, удельной поверхностью, электропроводностью, адсорбционными свойствами, термостабильностью. Спецификой синтеза данных наноматериалов в промышленных объемах является получение продукта в виде агломератов микронного размера из множества сцепленных и переплетённых нанонитей. Для некоторых промышленных применений такая ситуация не является критической. В то же время, например в технологии создания нанокompозитов, стремятся разрушить агломераты для равномерного распределения волокнистых наноструктур внутри матрицы, поэтому важным является анализ дисперсного состава на наноуровне.

Главная проблема использования наноматериалов заключается в том, что пока сохраняется разрыв между научными исследованиями и внедрением наноматериалов в промышленности. Одним из обстоятельств, сдерживающих широкое использование синтезируемых материалов, является необходимость определять и прогнозировать различные свойства самих наноматериалов и продуктов на их основе. Для этого необходимы высококвалифицированные кадры, способные проводить характеризацию и анализ материалов в наносостоянии с использованием современного диагностического оборудования. В связи с чем в пособии представлены общие сведения о строении и свойствах углеродных наноструктурных материалов, а также методы определения характеристик наноструктур с использованием современных приборов.

## 1. СТРОЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР

В 1985 г. Гарри Крото и Ричард Смолли с сотрудниками сообщили, что в масс-спектрах паров графита, полученных его испарением под лазерным пучком, имеется ряд интенсивных пиков, отвечающих кластерам (или многоатомным молекулам) углерода. Наиболее стабильными из них оказались  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Как выяснилось в результате структурного анализа, первый из них имел форму футбольного, а второй – регбийского мяча. Впоследствии их стали называть фуллеренами в честь американского архитектора Фуллера, получившего в 1954 г. патент на строительные конструкции в виде многогранных сфероидов для перекрытия больших помещений.

Открытая форма углерода являлась новой по существу. В противоположность алмазу и графиту, структура которых представляет собой периодическую решётку атомов, третья форма кристаллического углерода (фуллерены) является молекулярной.

Количество синтезированных фуллеренов было небольшим, поэтому потребовалось ещё пять лет, когда в 1990 г. Вольфганг Кретчмер и Дональд Хаффман, используя вместо мощного лазера простую угольную дугу, получили эти структуры уже в макроскопических объёмах.

Фуллерен представляет собой молекулу сферической формы, состоящую из 60 и более атомов углерода. Данное соединение достаточно изучено и описаны накопленные сведения о его физико-химических и структурных характеристиках.

Вначале синтез фуллеренов вызвал лишь частный интерес, обусловленный тем, что открыта новая аллотропическая форма углерода, причём одновременно в виде нескольких разновидностей (рис. 1). Однако по мере того, как начали открывать совершенно уникальные свойства наноматериалов, интерес к фуллеренам начал быстро расти. Сегодня изучены очень многие свойства этих удивительных и многочисленных представителей аллотропических форм углерода.

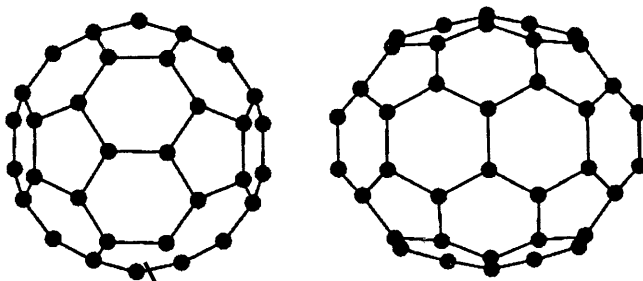


Рис. 1. Структура молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$

Открытие фуллеренов, естественно, породило достаточно много предположений по их использованию. За период с 1998 по 2002 гг. зарегистрировано 453 патента США, 82 – Японии. Патентная база остальных стран, включая Германию, Канаду, Францию, составила 124 единицы. Однако очень скоро выяснилась неэкономичность и нетехнологичность их использования. Фуллерены назвали примером несуществлённых возможностей.

Наибольший интерес в этом отношении представляют производные фуллеренов, но и то пока лишь на теоретическом уровне. В частности, несомненно интересны донорно-акцепторные комплексы с переносом заряда на базе  $C_{60}F_{18}$ , некоторые фуллерен-порфириновые структуры. Последние перспективны для создания солнечных батарей. Привлекательно использование фуллеренов для выращивания алмазных плёнок. И, конечно, несомненный интерес представляет их гидрирование с применением в качестве аккумуляторов водорода.

Видимо, перспективным является использование фуллеренов в медицине (например, имеет место антиВИЧ активность производных фуллеренов).

Исключительно значимым оказалось открытие в 1991 г. японским спектроскопистом Сумио Инджимой в катодной саже установок синтеза фуллеренов новых графитовых структур. Ими являлись длинные полые волокна, состоящие из графитовых слоёв фуллереноподобной конструкции с диаметральными размерами от одного до нескольких десятков нанометров, получивших название углеродные нанотрубки.

Перейдём к рассмотрению наноструктурированных материалов, по которым сегодня накоплен большой экспериментальный материал, позволяющий переходить к разработке нанотехнологий.

Прежде всего, рассмотрим суть самого понятия «наноматериал». В самом общем плане наноматериалами можно назвать любые материалы, составляющие которых (строительные блоки) имеют размер порядка нанометра (напомним, что  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Такими составляющими могут быть большие молекулы, кластеры, частицы вещества или зёрна поликристалла. Маршрут создания наночастиц можно представить схемой:

атомарный пар → молекулы → ассоциаты → кластеры →  
→ наночастицы и нанокompозиты

Однако суть терминов «наночастица», «наноматериал» будет крайне сужена, если рассматривать только размерный фактор. В этом случае остаётся неясной сама суть использования наноматериалов, отождествляемая сегодня с революцией в технике. В это понятие необходимо вклю-

чить скачкообразное изменение свойств вещества, которое наблюдается при достижении нанометрового размера блоков, составляющих наноматериал. Пороговый размер частиц, определяющий скачкообразное изменение свойств вещества, – размерный эффект – для большинства известных в настоящее время материалов колеблется в пределах от 1 до 100 нм.

Наноэффект обусловлен скачкообразным изменением энергии активации ( $E_a$ ) процесса, независимо от того, протекает он в кинетическом, диффузионном или смешанном режимах.

Микрометр, как и нанометр, – количественная характеристика размера частиц. Но между наносостоянием и субмикросостоянием существует принципиальное различие. Именно нано-, а не субмикросостояние является промежуточным между молекулярным и твердотельным состоянием, в котором проявляются кооперативные эффекты. В этом же заключается физическая причина того, что скачкообразное изменение свойств наблюдается в нанометровом диапазоне. Суть дела в том, что расстояния, на которых проявляются физические силы, варьируются в диапазоне от 1 до 100 нм. В связи с этим в конкретном веществе они могут проявляться при разных размерах наночастиц. Из сказанного следует, что не может быть фундаментального размера наночастиц, как для одного и того же, так и для разных веществ. Следует также иметь в виду, что наноматериалы далеко не всегда кристаллические частицы. Они, как правило, представляют собой термодинамически неравновесные системы, а значит, образующие их частицы вовсе не обязательно имеют кристаллически совершенную структуру. Напротив, для строительных блоков наноматериалов часто характерна сильно дефектная структура, иногда их состояние близко к аморфному. Иначе говоря, в наночастицах дальний порядок может быть сильно нарушен, а корреляция кооперативного эффекта определяется ближним порядком. В связи с этим более точное название наноматериалов – наноструктурированные материалы.

## 1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Разнообразие наноструктурированных материалов обусловило наличие их различных классификаций. Одна из них – по размерности структурных элементов, из которых они состоят. Основные типы наноструктурированных материалов (далее упрощённо – наноматериалы) следующие:

- 1) нульмерные (0D);
- 2) одномерные (1D);
- 3) двумерные (2D);
- 4) трёхмерные (3D).

К нульмерным относят кластерные материалы и нанодисперсии, в которых материалы изолированы друг от друга.

К одномерным – нановолоконные (нанопрутковые) с длиной частиц от 100 до  $10^4$  нм.

К двумерным наноматериалам относят плёнки нанометровой толщины. Часто наночастицы в 0D-, 1D- и 2D-наноматериалах расположены в какой-либо жидкой матрице или находятся на подложке.

К трёхмерным относят порошки, волоконные, многослойные и поликристаллические материалы, в которых 0D-, 1D- и 2D-частицы плотно прилегают друг к другу, образуя между собой поверхности раздела – интерфейсы. Пример трёхмерного наноматериала – поликристалл с нанометровым размером зёрен: в нём весь объём заполняется нанозёрнами, свободная поверхность зёрен практически отсутствует, имеются лишь границы раздела зёрен. Следует полагать, что 3D-наноматериалы в ближайшее время найдут наибольшее применение. Хотя в ряде случаев большую роль могут играть и 2D-материалы, в частности, в качестве наноплёнок (процессы защиты материалов от коррозии).

Кроме того, отметим, что различают два типа наночастиц:

1. Частицы упорядоченного строения размером 1...5 нм, содержащие до  $10^3$  атомов (нанокластеры или нанокристаллы).
2. Собственно наночастицы диаметром 5...100 нм, состоящие из  $10^3$ ... $10^6$  атомов.

Однако такая классификация верна только для изотропных (сферических) частиц. Нитевидные и пластинчатые образования могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговые значения. Но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложное строение и форму, то в качестве характеристического рассматривают не её линейный размер, а размер её структурного элемента. Такие частицы называют, как правило, наноструктурами. Их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм.

Обобщая современные знания в этой области, отметим:

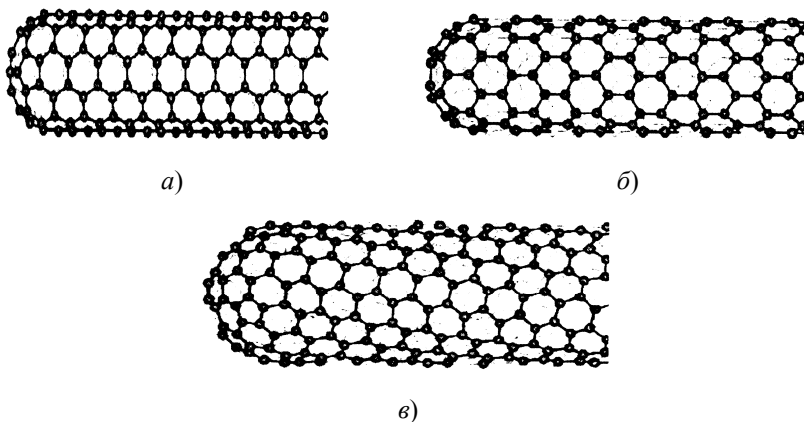
1. Современные теоретические представления о наносистемах пока слишком приближены, чтобы стать основой их использования на практике.
2. Методическая основа изучения свойств наносистем – сочетание эксперимента с математическим моделированием.
3. Характеризация наносистем – сложнейшая задача. Количественные данные о свойствах наночастиц труднодоступны.

4. Сегодня исследования наносистем сосредоточены в основном на следующих направлениях:

- разработка теории получения и функционирования наноматериалов, в том числе углеродных наноструктур, сверхпрочных металлов и сплавов, керамик и плёночных композиций, материалов с особыми оптическими, магнитными и электрическими свойствами;
- создание физико-химических основ нанотехнологий, включая характеризацию технологических систем;
- развитие нанофармации и наномедицины, включая разработку лекарственных веществ;
- изучение механизма их взаимодействия с живыми организмами;
- создание научных основ экологической нанофизикохимии;
- исследование механизмов образования природных и техногенных аэро- и гидрозолей, обуславливающих загрязнение окружающей среды, разработка способов очистки от них атмосферы и гидросферы.

Самыми интересными являются длинные полые волокна, состоящие из графитовых слоёв фуллереноподобной конструкции с диаметральными размерами от 1 до нескольких десятков нанометров, названные – углеродные нанотрубки (УНТ).

УНТ имеют отношение длины к диаметру  $\sim 1000$ , так что их можно рассматривать как квазиодномерные структуры. Бездефектные УНТ представляют собой цилиндрические структуры из свёрнутых графеновых слоёв, состоящих из атомов углерода, расположенных по углам сочленения шестиугольников (гексагонов).



**Рис. 2. Углеродные нанотрубки:**  
*a* – типа «кресло»; *б* – типа «зигзаг»; *в* – хиральная УНТ



УНТ могут состоять из двух отдельных поверхностей с различными физическими и химическими свойствами. Первая – боковая (цилиндрическая) часть трубки, вторая – закрытый торец, по форме напоминающий половину молекулы фуллерена.

Наименьший и наибольший диаметры однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) составляют соответственно около 0,3 и 5,0 нм.

На рисунке 3 показано изображение массива нанотрубок, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Отличительной особенностью ОУНТ является простота их строения, меньшее число дефектов и, как следствие, высокие механические и физико-технические характеристики. Вместе с тем следует отметить, что практическое применение этих наноструктур ограничивается электроникой и приборостроением, где требуется сравнительно небольшое количество нанотрубок. Поэтому их высокая стоимость (цена чистых и функционализированных ОУНТ достигает 1000 \$/г) не может существенно снизить коммерческую привлекательность их использования. Например, из 1 мг ОУНТ можно сделать тысячи эффективных кантилеверов различных сканирующих устройств с практически неограниченным сроком эксплуатации.

Отдельно принято выделять двухслойные нанотрубки (ДУНТ), которые являются как бы переходной формой между однослойными и многослойными (МУНТ). Их внешний диаметр варьируется от 1,8 до 7,1 нм.

По мнению ряда авторов, ДУНТ могут соперничать с ОУНТ по ряду показателей, в частности по механическим свойствам. Вместе с тем сложность синтеза и последующей очистки ДУНТ определяет не многим меньшую стоимость продукта на рынке УНМ.

Наконец наиболее многочисленными по строению, морфологическим характеристикам и свойствам являются многослойные углеродные нанотрубки.

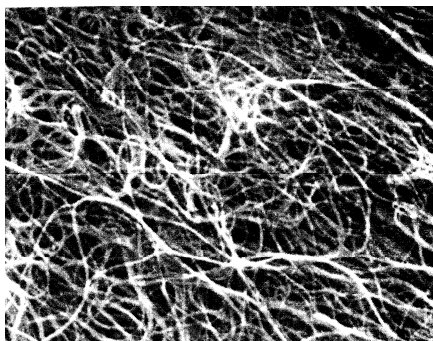


Рис. 3. Однослойные углеродные нанотрубки

Отсутствие к настоящему времени общепризнанной классификации УНМ, основанной не только на морфологических признаках, но и в связке свойств отдельных разновидностей углеродных наноструктур, не позволяет категорично относить конкретные УНМ к разряду многослойных трубок или волокон. Тем более, что при синтезе УНМ редко получаются в высшей степени однородные структуры. Зачастую это смеси различных наноуглеродных образований с очевидно различными свойствами.

## 1.2. СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Следует отметить, что на современном этапе изучения углеродных наноструктур сформировалось очевидное мнение о том, что те или иные формы УНМ образуются вследствие большого количества факторов, из которых главные:

- способ синтеза;
- исходные компоненты;
- технологические режимы синтеза.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза УНМ определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. При этом результаты исследований и, в частности, свойства УНМ отличаются весьма значительно при, казалось бы, несущественном отличии условий их создания.

Упругие механические свойства протяжённой цилиндрической оболочки, а именно таким объектом теории упругости представляется углеродная нанотрубка, характеризуются набором параметров (модулей упругости).

Основным параметром УНТ, характеризующим его прочность, считают предельный модуль Юнга. Анализ значений модуля упругости позволяет сделать заключение, что нанотрубки представляют собой материал с рекордным значением модуля Юнга (в среднем  $\approx 1$  ТПа). МУНТ уступают ОУНТ по ряду прочностных показателей.

Исследования последних лет позволили обнаружить новые свойства УНТ. В частности, открыта способность вертикально стоящих УНТ испытывать осевую эйлеровскую деформацию, сопровождающуюся существенным сокращением их высоты, что придаёт этому материалу необычные свойства. Обнаружено, что вертикально-ориентированный слой нанотрубок ведёт себя как пенообразный материал, способный под действием нагрузки обратимым образом многократно менять свою плотность.

При изгибе УНТ проявляют исключительно эластичность, образуют своеобразные узлы, способные упруго распределяться. Это свойство отличает УНТ от большинства других материалов, имеющих сопоставимую прочность, но являющихся весьма хрупкими.

Значение теплопроводности  $\lambda$  при разных температурах для УНТ показаны на рис. 4. Видно, что при комнатной температуре  $\lambda$  достигает  $\approx 6600$  Вт/(м·К).

Удельное электрическое сопротивление  $\rho_3$  удалось изучить только в 1996 г. Оказалось, что  $\rho_3$  может принимать значение от  $5 \cdot 10^{-8}$  до 0,008 Ом·м. Таким образом, минимальная величина  $\rho_3$  на порядок меньше, чем у графита.

Ещё одним особым свойством УНТ является проявление способности к автоэлектронной эмиссии, при этом напряжённость электрического поля (создаваемого внешним источником) в зоне «головки» УНТ в сотни раз превышает объёмную напряжённость. Это свойство реализуется в аномально высоких значениях плотности тока эмиссии ( $\approx 0,5$  кА/м) при сравнительно малом внешнем напряжении ( $\approx 500$  В).

При напряжённости электрического поля, равной 1,6 МВ/м, работа выхода электронов из УНТ равна  $1,60219 \cdot 10^{-19}$  Дж, что делает их лучшим материалом для автоэмиссионных (холодных) катодов.

Синтезированы УНТ, заполненные сверхпроводящим материалом (TaC), что открывает перспективу использования НТ в технологии полупроводников.

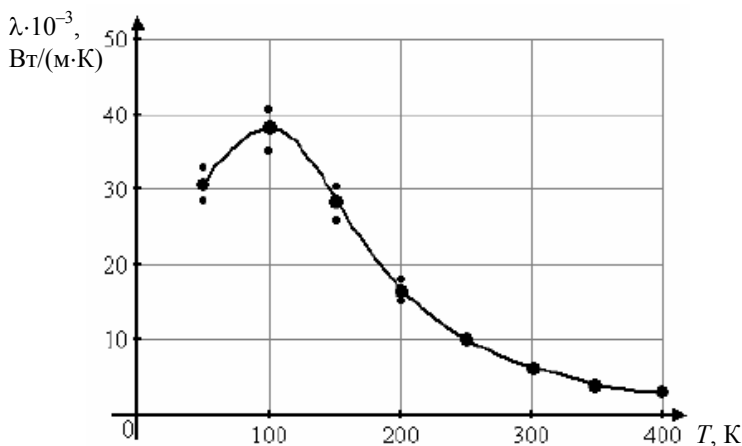


Рис. 4. Зависимость теплопроводности ( $\lambda$ ) УНТ от температуры ( $T$ , К)

Углерод в виде УНТ приобретает необычные магнитные свойства. В частности, проявляется большая отрицательная магнитная восприимчивость УНТ, указывающая на их диамагнитность, что, скорее всего, обусловлено перемещением электронных токов по окружности.

Следует отметить, что вышеуказанные замечательные свойства УНТ могут быть значительно усилены за счёт применения дополнительных манипуляций с ними. Этим аспектом совершенствования качественных параметров УНТ применительно к конкретным областям применений призвана заниматься особая отрасль нанотехнологий – химия углеродных нанотрубок.

Направления возможных исследований в этой области:

- многостадийная, целевая очистка;
- солюбилизация;
- самосборка и полимеризация;
- модифицирование путём функционализации (присоединение функциональных групп);
- интеркалирование;
- адсорбция и хемосорбция;
- декорирование;
- заполнение внутренних областей и др.

## 2. ДИАГНОСТИКА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА «ТАУНИТ»

### 2.1. МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Известно, что возникновение нанотехнологии как средства манипулирования веществом на атомном и молекулярном уровнях стало возможным только с появлением микроскопии высокого разрешения, в том числе использующей сравнительно недавно открытое квантовое явление – «туннельный эффект».

Поэтому закономерно, что основным средством оценки морфологических показателей углеродных наноструктур является просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия [1, 2].

ПЭМ, основанная на использовании волновых характеристик электронного луча, позволяет получить изображение внутренней структуры наноразмерных объектов. Имея разрешающую способность около 0,2 нм, ПЭМ позволяет рассмотреть вещество на уровне его молекулы и даже атомов.

Идея сканирующей микроскопии заключается в том, что поверхность тела сканируется электронным пучком, создаваемым внешним источником в несколько десятков киловольт. Облучаемая поверхность кристалла начинает излучать так называемые вторичные электроны либо кванты света, которые регистрируются, преобразуются и подаются на экран ЭЛТ, создавая видимое изображение (рис. 5). Разрешающая способность СЭМ к настоящему времени достигла 0,5 нм. Представленные на рис. 6 микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа JEM-6700Г (Япония) и «Supra SOVP» CarlZeiss (Германия).

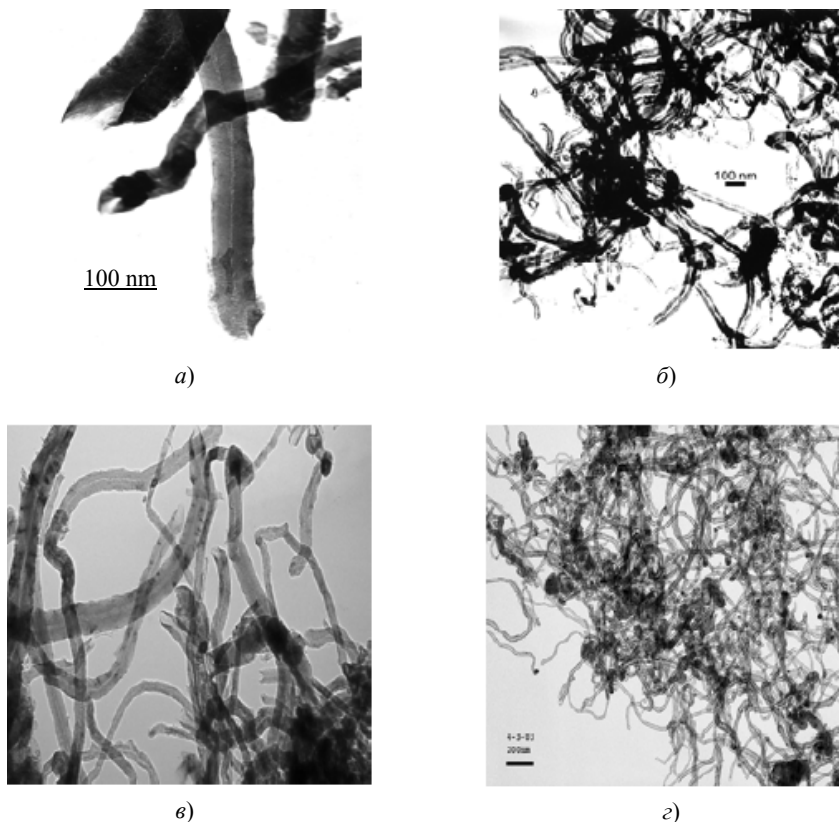
Микрофотографии (рис. 5, 6), иллюстрирующие размерные параметры и структуру полученного материала, свидетельствуют, что используемая технология и оборудование позволили синтезировать углеродные, наномасштабные, нитевидные образования преимущественно цилиндрической формы с внутренней полостью. Это, несомненно, многослойные структуры, по-видимому, с коническим расположением графеновых слоёв (рис. 5, а).

Согласно формирующейся классификации – это пакетированные многослойные углеродные нанотрубки со структурой «ламповые абажуры» [3].

Значения диаметров (наружного  $d_n$  и внутреннего  $d_b$ ) лежат в пределах:  $d_n = 5...80$  нм,  $d_b = 3...15$  нм. Следует отметить, что такой значительный разброс диаметров характерен для материалов, полученных на ранней стадии проведения исследований (рис. 5, а – в и 6, б, г). Для промышленно синтезированного материала этот диапазон значительно меньше  $d_n = 15...40$  нм,  $d_b = 7...10$  нм (рис. 5, г и 6, а, в).

Длину отдельных трубок определить довольно трудно, но из имеющихся микрофотографий видно, что диапазон их изменения лежит в пределах от нескольких сотен нанометров до 5 и более микрометров.

Для УНМ «Таунит» характерно постоянство диаметра трубки по всей его длине, что предполагает стабильность условий роста. Этим также можно объяснить отсутствие внутренних перегородок («бамбуковая» структура). Очевидно, что диаметр трубок определяется характерными размерами активных центров кристаллизации катализатора (Ni). Имеющиеся на фото (рис. 5, в, з) тёмные округлые образования, а в режиме СЭМ наоборот светлые, располагающиеся на концах трубок, соответствуют присутствующему металлу катализатора.



**Рис. 5.** ПЭМ-микрофотографии УНМ «Таунит» различных организаций:

*а, б* – Институт физики твёрдого тела РАН;

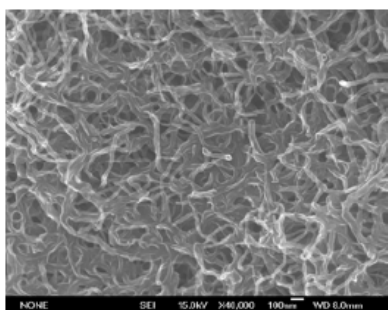
*в* – Институт проблем химической физики РАН;

*з* – Институт физико-химических проблем керамических материалов

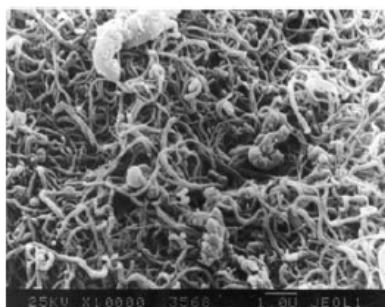
Расположение частиц металла на кончике растущей трубки подтверждает правильность предположения о «вершинной» модели роста УНМ в реализованных нами условиях и весьма характерно для CVD-синтеза в фильтрующем слое катализатора. Подобный способ «выращивания» наноструктур объясняет также, что практически все нанотрубки имеют хаотически изогнутую продольную форму (все фото).

Наряду с присутствием остатков неотмытого (кислотой) металла катализатора, в материале также наблюдается аморфный углерод в виде сажи, графитизированные включения в форме различных по размеру углеродных кластеров негубулированной структуры (рис. 6, б, в). Некоторое количество аморфного углерода располагается также на поверхности самих трубок.

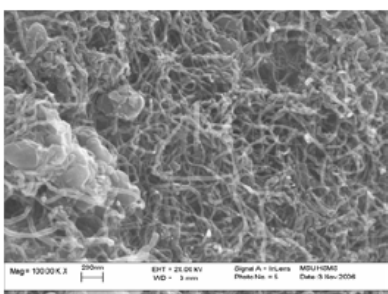
Появление в массе материала таких побочных структур, как правило, также наноразмерных параметров (<100 нм), объясняется прежде всего невозможностью (в используемых нами реакторах) своевременно удалить материал из аппарата после завершения синтеза УНМ.



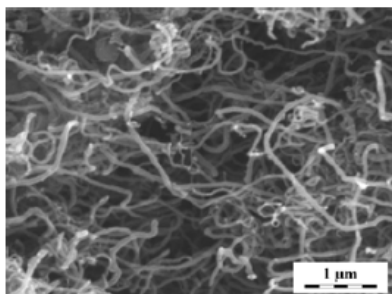
а)



б)



в)



з)

**Рис. 6. СЭМ-микрофотографии УНМ «Таунит»:**

а – Interactive Corporation (Япония); б – Институт макромолекулярной химии АН Чехии (Чехия); в – Carl Zeiss (Германия); з – Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

Это приводит к ситуации, когда в условиях потери активности катализатора (в конце цикла) происходит накопление некаталитического свободного углерода и его графитизация в форме нетубулированных структур. Такие структуры называют вторичными. К ним относятся образующиеся сростки (жгуты) трубок, их разветвления, спиралевидные образования и др. Разветвления и жгуты чётко наблюдаются на рис. 6, а.

Рассмотрение материала с меньшим увеличением приближает нас к восприятию УНМ как сыпучего порошка чёрного цвета в виде отдельных агломератов (гранул) микрометрических размеров.

На рисунке 7 УНМ предстает пучком спутанных нанотрубок, а также наблюдаются отдельные более мелкие агломераты и отдельные волокна на периферии фрактальных образований.

На микрофотографиях, сделанных на оптическом микроскопе «OLIMPUS X501» (рис. 8), в материале уже не просматриваются наноструктуры, а только гранулы различного размера и неправильной формы.

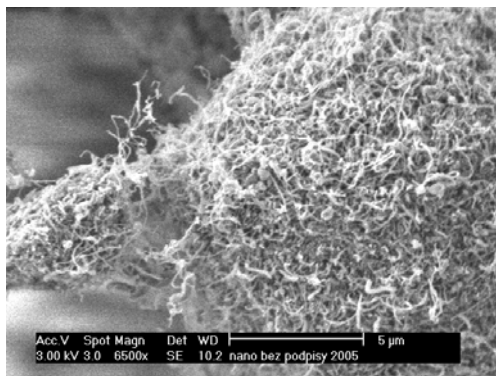


Рис. 7. СЭМ-микрофотография УНМ «Таунит»

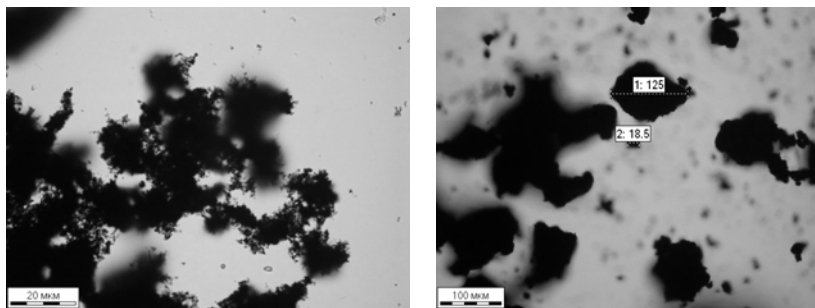


Рис. 8. Микрофотографии УНМ «Таунит» (оптический микроскоп)



Интересны результаты рентгendifракционного исследования УНМ на дифрактометре «Geigerflex» D/max – RC (Япония), которые идентифицировали его как поликристаллический нанографит с примесью Ni (NiC) и NiO (рис. 9).

Диагностика проводилась в центре коллективного пользования (ЦКП) Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе. Там же проводился качественный анализ на электронно-зондовом микроанализаторе «Самебах», который установил наличие в УНМ ~1% примеси Ni. Других элементов не установлено (рис. 10).

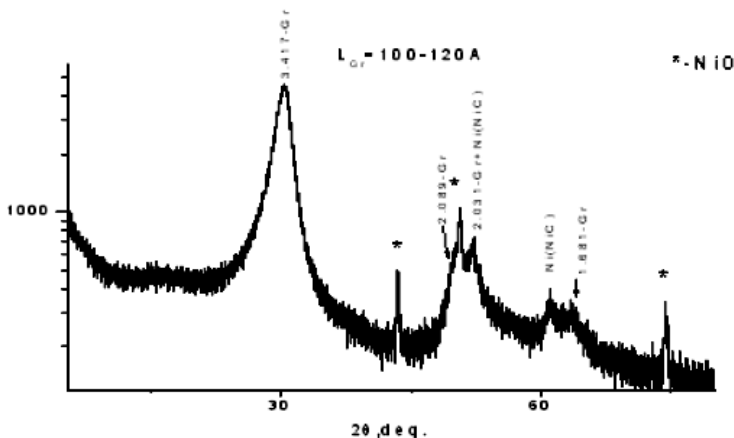


Рис. 9. Рентгendifрактограмма УНМ «Таунит»:  
 $2\theta$  – угол дифракции

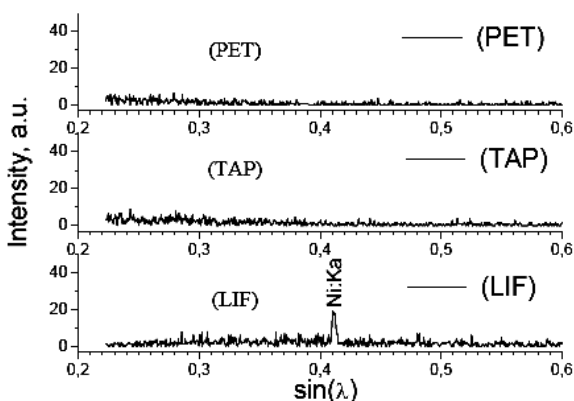


Рис. 10. Качественный анализ на микроанализаторе «Самебах»:  
 $\lambda$  – угол дифракции

Проведённая в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (г. Москва) дифрактоскопия позволила оценить уровень кислотной очистки материала и количество присутствующих в нём окислов катализатора (рис. 11).

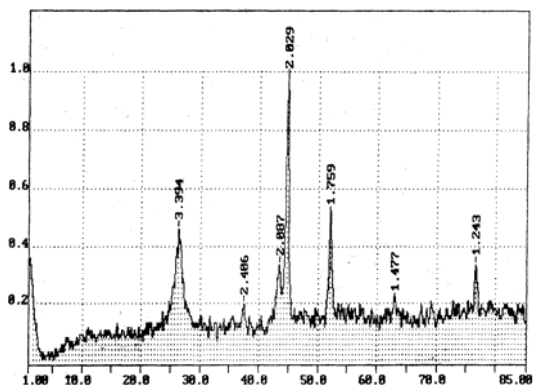


ТАБЛИЦА ПИКОВ СПЕКТРА						
N	2θата	Площ	Іррис	Полушир	Мажл	%
1	26.26	212	213	0.95	3.394	45.6
2	37.38	63	60	1.00	2.406	12.8
3	43.36	117	127	0.88	2.087	27.2
4	44.66	202	467	0.41	2.029	100.0
5	51.98	128	213	0.58	1.759	45.6
6	62.92	46	40	1.11	1.477	8.6
7	76.66	46	87	0.51	1.243	18.6

а)

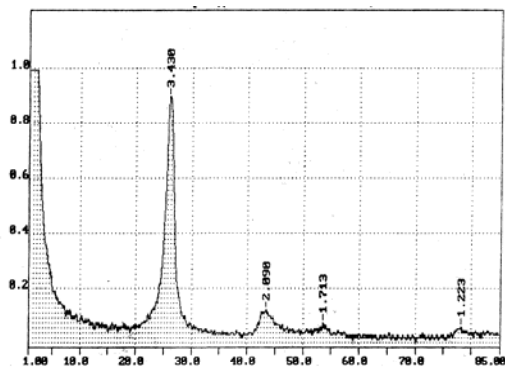
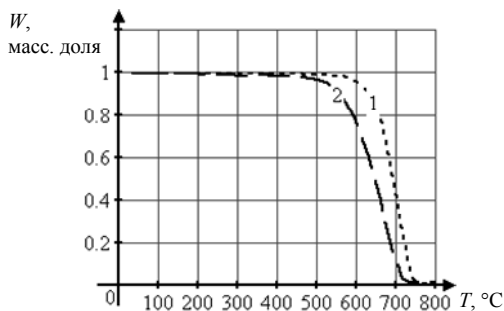


ТАБЛИЦА ПИКОВ СПЕКТРА						
N	2θата	Площ	Іррис	Полушир	Мажл	%
1	25.99	1102	753	1.40	3.430	100.0
2	43.29	117	80	1.40	2.090	10.6
3	53.52	15	40	0.36	1.713	3.3
4	76.12	31	33	0.88	1.223	4.4

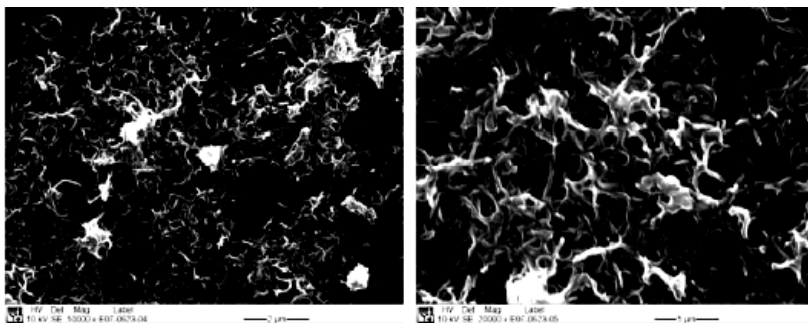
б)

Рис. 11. Дифрактоскопия УНМ «Таунит»: а – неочищенный; б – очищенный

Проверка материала на термическую устойчивость показала его стабильность до температуры 650...700 °С. Данные исследования были проведены в Институте высокомолекулярных соединений РАН (рис. 12), а затем подтверждены в Воронежском ГУ. Они позволили уточнить температурный диапазон использования материала в практических целях.



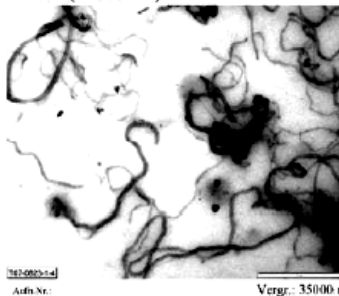
**Рис. 12. Термограмма:**  
1 – УНМ (Китай); 2 – УНМ «Таунит»



Probe: Fullalube (C-Nanotubes)



Probe: Fullalube (C-Nanotubes)



**Рис. 13. Результаты диагностики («Bayer AG»)**

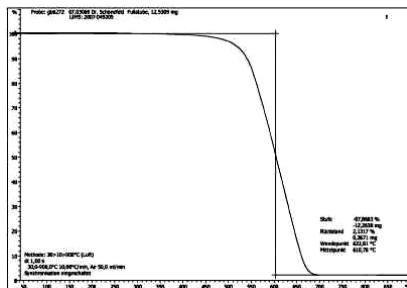
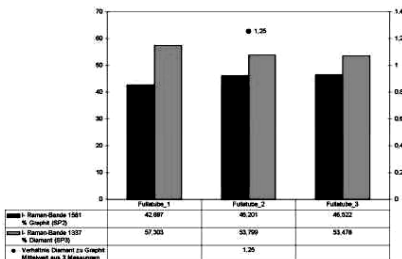
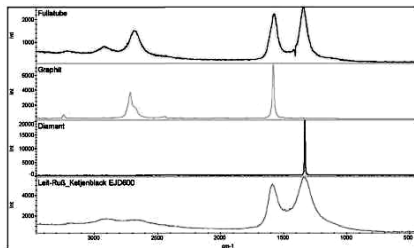
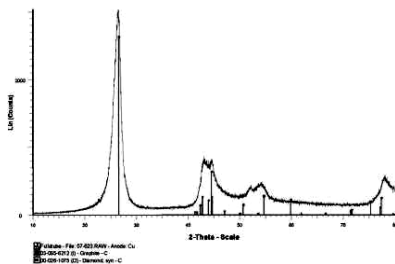


Рис. 13. Окончание

Необходимо особо отметить результаты комплексной диагностики, которая была выполнена в лаборатории Bayer Industry Services (Германия). Портфолио иллюстраций результатов диагностики представлены на рис. 13 и в целом подтвердили ранее полученные данные.

## 2.2. ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА

Учитывая широкие возможности УНМ в электронной промышленности, были исследованы его эмиссионные свойства, на которых остановимся подробнее. Высокие эмиссионные характеристики УНТ определяются в первую очередь большим значением аспектного отношения, благодаря чему электрическое поле в окрестности нанотрубки в сотни раз превышает среднее по объёму значение, оцениваемое как отношение падения напряжения к величине межэлектродного промежутка. По этой причине автоэмиссионный ток с УНТ регистрируется при существенно более низких значениях приложенного напряжения по сравнению с традиционно используемыми автоэмиссионными катодами, изготовленными на основе макроскопических металлических острий [4].

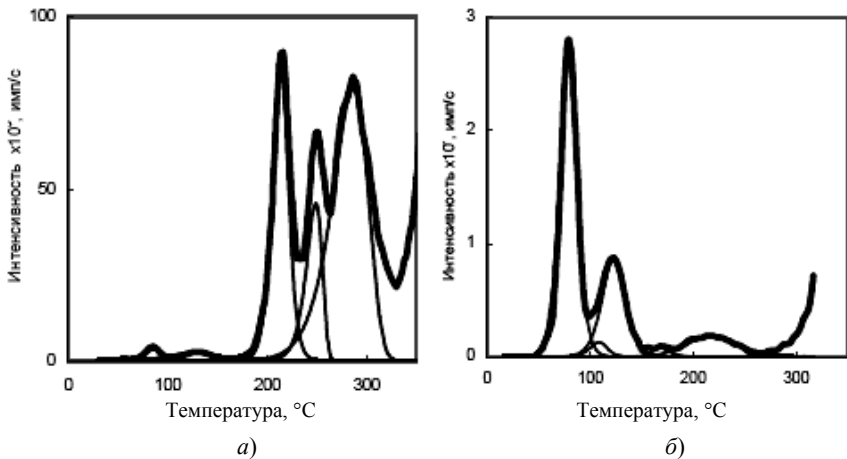
Эмиссионные свойства нанотрубки в значительной степени определяются её работой выхода. Экспериментальные значения этого важного

параметра, определённые разными авторами, значительно различаются между собой. Это связано с различиями в электронной структуре нанотрубок, полученных в неидентичных условиях, что отражается на работе выхода электрона. Кроме того, на поверхности нанотрубки могут присутствовать либо в виде сорбентов, либо в виде присоединённых аддуктов такие радикалы, как CO, OH, NO и т.п., которые приносят дополнительные состояния в электронный спектр нанотрубок и могут влиять на работу выхода электрона. В свете вышесказанного для исследования эмиссионных свойств УНТ целесообразно привлечение экспериментальных методов, обладающих повышенной чувствительностью к энергетическому состоянию тонких поверхностных слоёв материалов, к числу которых относится метод экзоэлектронной эмиссии [5].

Экзоэлектронная эмиссия УНТ измерялась в вакууме  $\approx 10^{-6}$  Па после возбуждения электронной бомбардировкой в течение 15 с при токе пушки 10 нА и энергии электронов 3 кэВ. Образцы готовились осаждением нанопорошка из спиртовой суспензии на медную подложку и отжигались в вакууме при температуре 400 °С с выдержкой в течение 10 мин. Регистрация термостимулированной эмиссии электронов (ТСЭЭ) осуществлялась детектором ВЭУ-6 при скорости нагрева 0,3 °С/с. В качестве образцов сравнения использовали таблетки прессованного мелкозернистого графита фирмы «Balzers» (отечественный аналог – реакторный графит МПГ-6). Количество примесей в образце сравнения – до 3%, при этом порядка 2,0...2,3% составлял азот. Для обработки экспериментальных кривых ТСЭЭ использовано оригинальное программное обеспечение [6].

Результаты измерений представлены на рис. 14. Спектр ТСЭЭ УНМ «Таунит» состоял из ряда перекрывающихся максимумов в температурном диапазоне 20...200 °С, в то время как для образцов прессованного графита за эмиссионную активность ответственны ловушки, делокализация электронов с которых происходит в интервале температур 200...350 °С. Высокую интенсивность, сложный спектр и повышенную термическую стабильность центров захвата в образцах прессованного графита по сравнению с УНМ «Таунит» можно связать с повышенной концентрацией в нём примесных центров захвата. Обращает на себя внимание сравнительно низкая эмиссионная активность прессованного графита при температурах ниже 150 °С, где наиболее вероятно проявление в ТСЭЭ центров захвата адсорбционного происхождения.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что максимумы ТСЭЭ в температурном интервале 60...200 °С, вероятно, связаны с поверхностными центрами захвата типа дефект-химически связанный адсорбат, на что косвенно указывают низкие значения активационного барьера ( $\sim 0,8...1,0$  эВ).



**Рис. 14. Спектры ТСЭЭ:**

*а* – прессованного графита фирмы «Balzers»; *б* – УНМ «Таунит»

Аномально высокие значения энергии активации ( $\sim 2,8$  эВ) для пика с температурой максимума при  $40\dots 50$  °С свидетельствуют о том, что термоактивационный процесс в указанном температурном интервале не может быть описан уравнениями формальной кинетики и имеет иную природу.

Обнаруженные электронные центры захвата на поверхности УНТ могут вносить заметный вклад в эмиссионные процессы при использовании УНТ в качестве автокатодов – влиять на пороговое значение напряжения, обуславливать флуктуации тока автоэмиссии и различные постэмиссионные эффекты, что имеет большое значение с практической точки зрения.

### 2.3. СВОЙСТВА ФРАКТАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

Интересные результаты получены при исследовании фрактальных образований (клубков), состоящих из УНМ «Таунит» [7, 8].

Предварительно оценивается насыпная плотность материала, которая составляет  $(0,42\dots 0,45)$  г/см<sup>3</sup>, и эффективная плотность (пикнометрическим способом в толуоле), которая составляет  $1,6$  г/см<sup>3</sup>.

Было установлено, что порошок из УНМ при комнатной температуре и атмосферном давлении начинает самоорганизовываться в микроскопические «колючие» округлые гранулы, размер которых порядка  $0,1$  мм. Процесс гранулирования продолжается, если мелкие гранулы вместе

с небольшим количеством порошка поместить в цилиндрическую мензурку и медленно (1 оборот за 2 с) вращать вокруг горизонтальной оси. Через 300 с подобного вращения первоначальные микроскопические гранулы размером 0,1 мм взаимодействуют и «слипаются», достигая миллиметрового размера. Продолжая процесс вращения мензурки с порошком УНМ, через 30...60 мин удаётся получить одну или две гранулы в виде «бочки» диаметром 9...10 мм и длиной до 12 мм. Поверхность такого цилиндрического образования шероховатая и более рыхлая по сравнению с внутренними центральными слоями. Плотность большого клубка, определённая гидростатическим методом, равна  $1,3 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>. Материал клубка из УНВ допускает механическую обработку режущим инструментом, однако острое гладкое без зазубрин лезвие не разрезает клубок, поскольку отсутствует пластическая деформация нановолокон.

Из материала клубка УНМ были вырезаны образцы прямоугольного сечения размером  $2,8 \times 5 \times 2,8$  мм, на которых проведены измерения микротвёрдости. При измерении микротвёрдости алмазная пирамидка под нагрузкой входила в объём материала, но после снятия нагрузки характерный отпечаток от пирамидки отсутствовал, что свидетельствует о хорошей упругости материала фрактального клубка. Эти же образцы использовались для определения упругой деформации при действии на них сжимающей нагрузки. Модуль упругости рассчитывался по выражению

$$E = \frac{lF}{\Delta l},$$

где  $\Delta l$  – упругая деформация, равная  $0,11 \cdot 10^{-3}$  м при деформирующей силе  $F = 24,5$  Н;  $l = 2,35 \cdot 10^{-3}$  м – первоначальная длина;  $S = 14 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>.

Полученные данные показывают, что упругая деформация фрактального клубка составляет 4,25%. Модуль упругости оказался равным 37,4 МПа, что характерно для рыхлых фрактальных структур, организованных из органических молекул, взаимодействующих между собой силами Ван-дер-Ваальса. Высокие значения упругой деформации свидетельствуют о возможности использования таких сред для управления акустическими сигналами. Средняя массовая плотность вещества  $\bar{d}$  в сфере радиусом  $R$  фрактального кластера определяется

$$\bar{d} = d_0 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{3-D},$$

где  $d_0$  и  $r_0$  – плотность и размер единичного углеродного нановолокна;  $D$  – фрактальная размерность кластера, характеризует функцию распре-

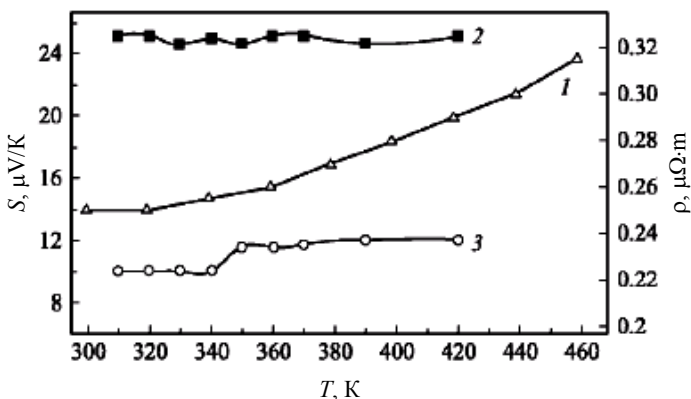
деления пор по размерам и, кроме того, служит для определения коэффициента поглощения электромагнитных волн в фрактальной твердотельной пористой среде.

Используя экспериментальные значения  $\bar{d} = 1,3 \text{ г/см}^3$ ,  $d_0 = 1,6 \text{ г/см}^3$  и отношение  $\left(\frac{r_0}{R}\right) \approx 10^{-2}$ , получаем  $D = 2,95$ .

На рисунке 15 представлена зависимость от температуры удельного электрического сопротивления  $\rho$  фрактальной структуры, полученной из нановолокон (кривая 1). Полученные значения  $\rho = 250 \text{ мк}\Omega\cdot\text{м}$  в 5 раз больше сопротивления графита  $\rho = 52 \text{ мк}\Omega\cdot\text{м}$  (мкОм·м). Измерения коэффициента Зеебека  $S$  проведены методом горячего зонда. Также на рис. 15 представлена зависимость  $S(T)$ . Кривая 2 получена для поверхностных, а кривая 3 – для внутренних слоёв фрактального клубка.

Представленные данные показывают, что более рыхлая поверхностная фрактальная структура имеет более высокие значения  $S = 24 \text{ мкВ/К}$  (мкВ/К) по сравнению с  $S = 11 \text{ мкВ/К}$  внутренних слоёв фрактального клубка, что свидетельствует о возможности получения более высоких значений  $S$  в рыхлых фрактальных структурах.

Таким образом, фрактальный клубок из углеродных нановолокон представляет собой сенсорную систему, которая может работать при использовании как термоэлектрических, так и акустических сигналов.



**Рис. 15. Температурные зависимости:**

1 – удельного электрического сопротивления ( $\rho$ );  
2 – коэффициента Зеебека ( $S$ ) на поверхности; 3 – коэффициента Зеебека ( $S$ ) в объёме фрактального клубка из УНМ



## 2.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ, ДИСПЕРСНОСТИ И СОРБЦИОННОЙ ЁМКОСТИ УНМ

Использование УНМ в ряде отраслей, например в качестве сорбентов систем жизнеобеспечения, требует определения значений их пористости, удельной поверхности, сорбционной ёмкости и др. [9].

Характеристики образцов:

Образец № 1 представляет собой УНМ, полученный на магний-никелевом катализаторе (Mg/Ni) и подвергнутый кислотной очистке.

Образец № 2 был получен так же, как и образец № 1, но он не обработан кислотой.

Образец № 3 был получен так же, как и образец № 1, но термообработывался в течение 3 ч при температуре 600 °С в среде аргона. Термообработка, по мнению авторов [10], развивает удельную поверхность образца и, как следствие, увеличивает сорбционную ёмкость по органическим соединениям.

Образец № 4 был получен так же, как и образец № 1, но на иттриевом (Y) катализаторе.

Образец № 5 был получен так же, как и образец № 1, но на иттриевом (Y) катализаторе и не подвергался кислотной очистке.

Образец № 6 представляет собой УНМ, полученный так же, как и образец № 1, состоящий из 1 г УНМ и 5% масс. 26%-ного силиката кремниевой кислоты и формованный на прессе (100 кгс/см<sup>2</sup>).

Образец № 7 был получен точно так же, как и образец № 6, но в него добавили дополнительно 1 мл воды для лучшего распределения связующего.

Все образцы перед исследованиями прокаливали в печи при температуре 180 °С в течение 3 ч.

Используемые реактивы приведены в табл. 1.

Насыпная плотность характеризует массу единицы объёма слоя адсорбента, она практически не зависит от размера зёрен сорбента [11].

Истинная и кажущаяся плотности относятся к основным параметрам пористой структуры. К этим параметрам также относятся: общий объём пор и объёмы их отдельных разновидностей, характеристические размеры пор и распределение их по размерам, внутренняя поверхность пористой системы.

Общий объём пор характеризуется двумя величинами: пористостью  $\Pi$  (см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) и удельным суммарным объёмом пор  $V_E$  (см<sup>3</sup>/г).

В попытках разделения общего объёма пор пористого тела на отдельные их разновидности, как правило, преследуется цель приспособить ту или иную классификацию пор для решения сугубо практических задач [12, 13].

## 1. Реактивы

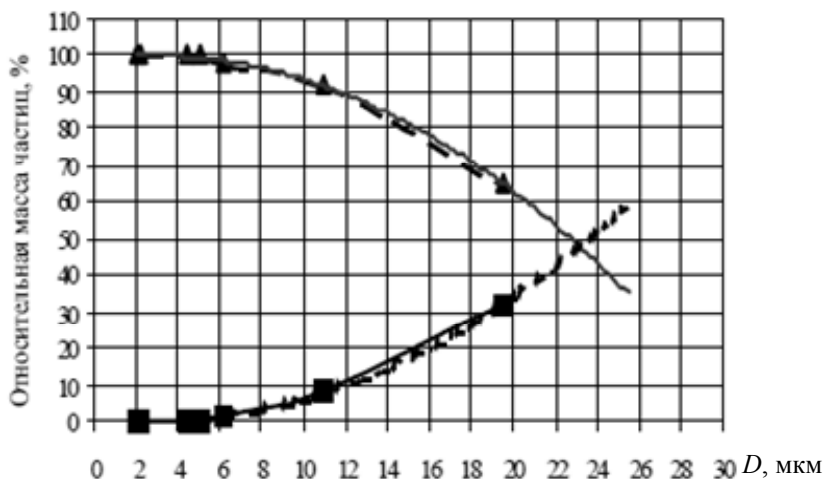
Вещество	Химическая формула	ГОСТ
Серная кислота	$H_2SO_4$	4204–77
Бензол	$C_6H_6$	5955–75
Толуол	$C_6H_5CH_3$	5789–78
Ортоксилол	$C_6H_5CH_3$	9410–78
Дистиллированная вода	$H_2O$	6709–72
Сегнетова соль (К-Na виннокислый)	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	5845–79
Персульфат калия	$K_2S_2O_8$	11683–76
Диметилглиоксим	$C_4H_8N_2O_2$	5828–77
Раствор щёлочи	КОН	4328–77
Ртуть	Hg	4658–73

Истинная плотность определяется как отношение массы тела  $m$  к объёму его компактного непористого скелета  $V_r$ :  $\rho_n = m/V_r$ .

Методики определения эффективной плотности твёрдых тел довольно разнообразны [14, 15]. Они делятся по виду пикнометрических веществ на газовую и жидкостную пикнометрию.

Определение дисперсного состава порошка УНМ осуществляется с помощью струйного сепаратора импактора. Метод [16] основан на инерционной сепарации частиц при обтекании потоком газа плоских поверхностей, установленных напротив сопел, и последующем определении массы частиц, осевших на этих поверхностях. Оценка численного значения кажущейся плотности исследуемых образцов проводилась на приборе Mesopores Unit 120 фирмы Carlo Erba. Для исследования влияния катализаторов Mg/Ni и Mg/Ni/Y на характеристики дисперсности материалов были взяты образцы № 1 и 4.

Суть метода заключается в определении объёма ртути, вытесненной порошком, масса которой известна [17]. Полученные для образцов № 1 и 4 значения кажущейся плотности составили 0,816 и 0,905 г/см<sup>3</sup> соответственно. С учётом полученных результатов были проведены расчёты дисперсного состава исследуемых образцов. Квадратичная экстраполяция экспериментальных данных позволила определить медианные диаметры частиц для каждого из образцов, которые соответствуют точке пересечения интегральных кривых.



**Рис. 16. Интегральные кривые распределения массы частиц по размерам:**  
 ■ —  $G_3$ , %; ▲ —  $R_3$ , %; — — полиномиальный ( $R_3$ , %);  
 ---- — полиномиальный ( $G_3$ , %)

Интегральные кривые распределения массы частиц [9] для образцов УНМ по размерам  $D$ , мкм, в зависимости от относительной массы частиц представлены на рис. 16:  $R_3$  — кривая относительной массы частиц, диаметр которых больше  $d_{50i}^{\text{действ}}$ ;  $G_3$  — масса частиц, диаметр которых меньше  $d_{50i}^{\text{действ}}$ .

На рисунке 16 представлены интегральные кривые распределения массы частиц по размерам (образец № 1), характерные для всех испытанных образцов.

Из полученных данных (средний размер  $\sim 4$  мкм и более) можно сделать вывод, что получаемые по предложенному способу УНМ представляют собой не отдельные УНТ, а агломераты, образованные за счёт электростатического взаимодействия частиц, что характерно для всех мелкодисперсных аллотропных модификаций углерода.

Оценка пористой структуры образца проводилась на приборах микроструктурной лаборатории Carlo Erba методом ртутной порометрии (с возможностью измерения минимальных размеров пор до  $30\text{\AA}$ ). Для проведения исследований из порошка была спрессована таблетка диаметром 10 мм. Порограммы, полученные при исследовании образцов УНМ, показаны на рис. 17.

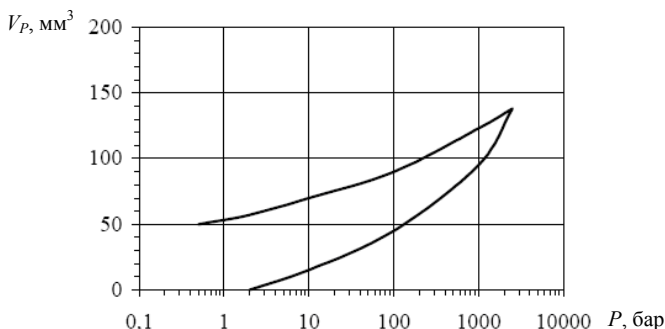


Рис. 17. Порограмма при повышении и понижении давления

Из графика видно, что максимальный объём пор  $V_p$  вдавливаемой под давлением  $P$  ртути равен  $134,65 \text{ мм}^3$ , а также наблюдается несоответствие порограмм, полученных при вдавливании ртути в поры и ретракции её из них. Кривые ретракции, как правило, располагаются выше кривых заполнения, и исходное положение не достигается при снижении давления до начального, причём некоторое количество ртути остаётся в образце.

Был получен график зависимости объёма пор  $V_n$  ( $\text{мм}^3/\text{г}$ ) от их радиуса  $r$ , он представлен на рис. 18. На основании рис. 17, 18 расчётным путём найдены: суммарная поверхность измеренных пор –  $69,66 \text{ м}^2/\text{г}$ ; характеристический радиус пор –  $39 \text{ \AA}$ ; общая пористость  $\approx 52\%$ ; суммарный объём пор –  $0,60033 \text{ см}^3/\text{г}$ . Установлено, что радиус пор у УНМ «Таунит» примерно в 4 раза больше, чем у активированных углей, причём преобладают переходные поры, а объём пор сравним с этим параметром для активированных углей.

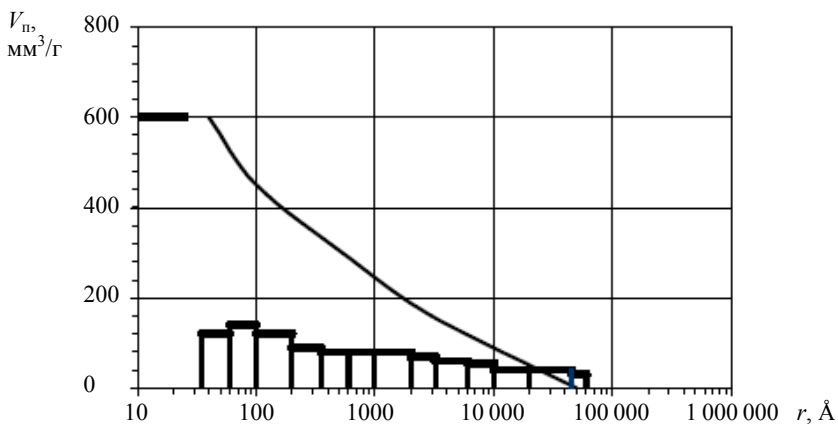
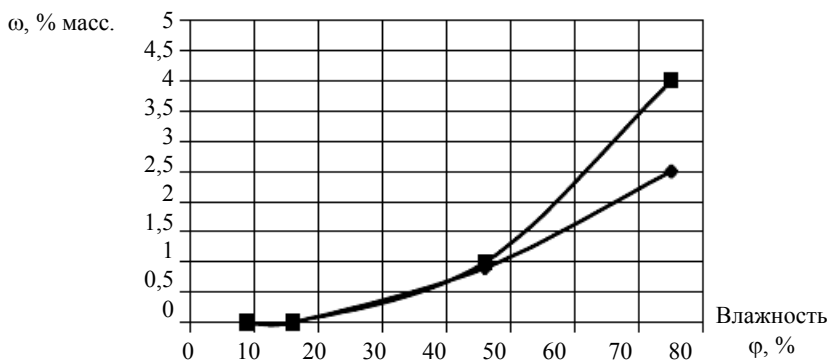


Рис. 18. График зависимости объёма  $V_n$  от радиуса  $r$  пор



**Рис. 19. Изотерма адсорбции УНМ по водяному пару:**

■ – образец № 1; ◆ – образец № 4

Предварительную десорбцию и последующее насыщение образцов парами сорбатов проводили в специальных калиброванных по массе стеклянных минибуксах. Величину сорбции в % массовых определяли по стандартным расчётным зависимостям.

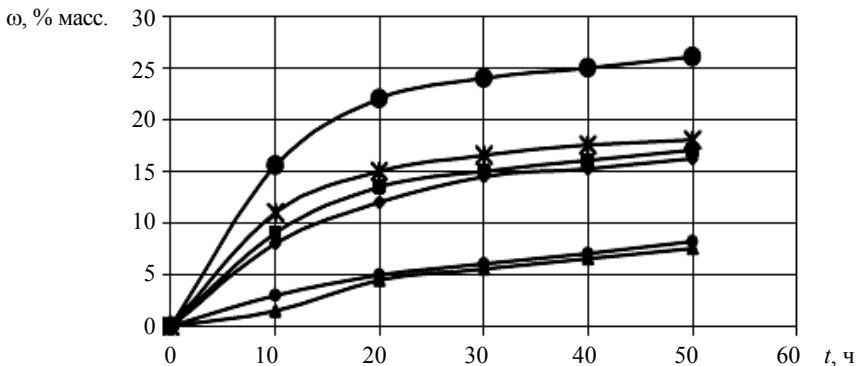
На рисунке 19 представлена изотерма адсорбции УНМ по водяному пару, из которой следует, что материал обладает ярко выраженной гидрофобностью, а сорбционная ёмкость по  $H_2O$  составляет 2,5 и 4,0% соответственно для образцов № 4 и 1, что указывает на меньшую сорбционную способность материала, полученного на Mg/Ni/Y-катализаторе.

Исследование адсорбционной ёмкости УНМ по органическим соединениям (бензол, о-ксилол, толуол) проводилось при температурах 0, 15, 20 °С. На рисунке 20 представлены кинетические зависимости адсорбции паров различных органических соединений при температуре 0 °С. Характер кривых не менялся при исследовании материала при других температурах.

Анализ полученных результатов позволяет констатировать: очищенные от катализатора образцы УНМ путём кислотной обработки имеют большую сорбционную способность (это можно объяснить активацией их поверхности и увеличением пористости); наличие в катализаторе Y способствует повышению сорбционной ёмкости; сорбционная ёмкость органических соединений при температуре 0...20 °С составляет 10...25% масс.

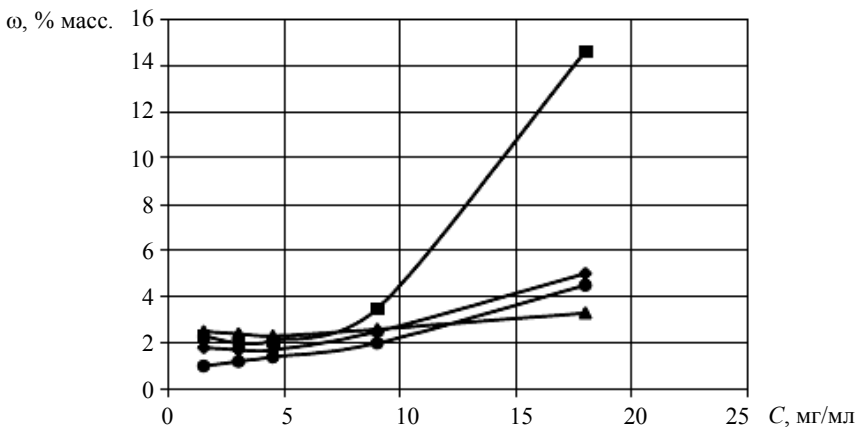
Сорбционную способность УНМ по отношению к солям тяжёлых металлов (Ni, Cu) проводили хорошо известным коллометрическим методом [18].

Установлено (рис. 21), что наибольшей ёмкостью по солям тяжёлых металлов обладают образцы (№ 3), прошедшие термическую обработку, чему также способствует увеличение концентрации УНМ в растворе.



**Рис. 20. Зависимость адсорбции паров при температуре 0 °С:**

▲ – № 4 (толуол); ◆ – № 4 (бензол); \* – № 1 (бензол);  
 ● – № 1 (толуол); ■ – № 1 (о-ксилол); ● – № 4 (о-ксилол)



**Рис. 21. Зависимость значений максимальной адсорбционной ёмкости УНМ по ионам никеля от концентраций растворов:**

● – образец № 1; ■ – образец № 2; ▲ – АГ-3; ◆ – образец № 4

По сравнению с активированным углем (АГ-3) УНМ имеют значительно большую (в 2 – 4 раза) ёмкость, что даёт возможность рассматривать его в качестве высокоэффективных сорбентов в соответствующих областях применения.

Применение различных методик определения характеристик пористой структуры обеспечивает некоторый разброс полученных результатов.

Ниже приводятся результаты диагностики, проведённой в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург). Для определения плотности УНМ использовали гелиевый пикнометр AccuPic 1330.

Средний объём

$$V \approx 0,89 \text{ см}^3.$$

Средняя плотность изученных образцов

$$\rho \approx 2,2 \text{ г/см}^3.$$

Удельную поверхность и пористость образцов определяли с помощью анализатора ASAP 2020 V1.04H. Для обработки полученных результатов использовались стандартные модели расчёта, в итоге получены следующие данные.

Площадь поверхности образцов  $S$ , м<sup>2</sup>/г:

– по методу Лангмюра .....	200,17
– по методу БЭТ .....	138,97
– по $t$ -методу Хелси .....	142,54

Совокупная адсорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å .....

77,60

Совокупная десорбционная площадь поверхности пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å .....

101,11

Объём пор  $V$ , см<sup>3</sup>/г:

– адсорбционный (полный) .....	0,21
– десорбционный (полный) .....	0,23
– объём микропор .....	0,001

Совокупный адсорбционный объём пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å .....

0,17

Совокупный десорбционный объём пор по методу ВЈН в диапазоне 17...3000 Å .....

0,16

Размер пор, Å:

– средняя адсорбционная ширина (метод БЭТ) .....	59,23
– средняя десорбционная ширина (метод БЭТ) .....	67,55
– средняя адсорбционная ширина (метод ВЈН) .....	88,26
– средняя десорбционная ширина (метод ВЈН) .....	63,41

Максимальный объём пор (метод Хорвата–Кавазое)  $V$ , см<sup>3</sup>/г .....

0,06

Средний размер пор, Å .....

7,58

Площадь поверхности микропор (метод Дубинина– Радушкевича) $S$ , м <sup>2</sup> /г .....	171,54
Многослойная ёмкость (метод Дубинина–Радушкевича), см <sup>3</sup> /г	39,41
Площадь поверхности (метод Дубинина–Астахова) $S$ , м <sup>2</sup> /г .....	155,87
Максимальный объём микропор $V$ , см <sup>3</sup> /г .....	0,08
Совокупная площадь поверхности пор $S$ (МР-метод) в диапазоне между 2,7827...11,2000 Å, м <sup>2</sup> /г .....	47,99
Совокупный объём пор $V$ (МР-метод) в диапазоне между 2,7827...11,2000 Å, см <sup>3</sup> /г .....	0,02
Ширина пор, Å .....	3,33

Сравнительный анализ результатов оценки пористой структуры позволяет отметить лишь значительное расхождение площади поверхности микропор (69,66 и 171,54 м<sup>2</sup>/г). В остальном значения характеристик сопоставимы.



### 3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

---

#### *Лабораторная работа 1*

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ «СОРБТОМЕТР-М»**

*Цель работы:* изучение принципа действия, устройства и работы анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М», приобретение практических навыков определения удельной поверхности углеродных наноматериалов.

*Оборудование:* анализатор удельной поверхности «Сорбтометр-М», ловушка азотная, сосуд термостатированный, сосуд термостатированный для заливки жидкого азота, воронка, ампула адсорбера, персональный компьютер, исследуемые образцы.

#### **Методические указания**

##### *1. Устройство и работа анализатора.*

Принцип работы анализатора основан на использовании метода тепловой десорбции газа-адсорбата (азота или аргона) с поверхности исследуемых материалов в динамических условиях. В этом методе через адсорбер с размещённым в нём исследуемым образцом пропускают стационарный поток газовой гелий-азотной смеси (далее по тексту – газовая смесь) с заданным составом.

Перед началом испытаний образца производится его дегазация, заключающаяся в прогреве образца в стационарном потоке газа при заданной температуре в целях удаления с поверхности исследуемого материала поглощённых им газов и паров (далее по тексту этот процесс будет называться термотренировка образца).

В ходе испытаний образца выполняются следующие три операции:

1) установление заданного состава газовой смеси (в соответствии с методикой измерения);

2) адсорбция газа-адсорбата на поверхности термотренированного образца из потока газовой смеси (заданного состава) при температуре жидкого азота ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  или  $77\text{ K}$ ) до установления равновесия между содержанием газа-адсорбата в газовой и адсорбционной фазах;

3) десорбция газа-адсорбата с поверхности образца в поток газовой смеси при нагревании образца до температуры полной десорбции газа-адсорбата (приблизительно  $-100...+100$  °С).

В ходе процессов «адсорбции–десорбции» объёмная доля газа-адсорбата в газовой смеси изменяется, что регистрируется с помощью детектора по теплопроводности (ДТП). Выходным рабочим сигналом ДТП является преобразованный в электрический сигнал пик повышенной концентрации газа-адсорбата при его тепловой десорбции с поверхности образца. Площадь этого пика пропорциональна объёму газа-адсорбата, десорбированного с образца.

Таким образом, в результате испытаний образца исследуемого материала измеряется объём газа-адсорбата, поглощённого данным образцом при охлаждении (адсорбции) и десорбированного при тепловой десорбции. В результате измерений объёма газа, адсорбированного при температуре жидкого азота, при различном пропорциональном составе газовой смеси (в соответствии с выбранной методикой) получается изотерма адсорбции (десорбции).

Анализатор автоматически производит расчёт удельной поверхности исследуемого образца и других текстурных характеристик по той или иной стандартной методике (одноточечный метод БЭТ, многоточечный метод БЭТ, многоточечный метод STSA).

***Определение удельной поверхности одноточечным методом БЭТ.***

Наиболее известным и простым по реализации методом определения поверхности образца в зависимости от величины физической адсорбции является одноточечный метод БЭТ. Для реализации данной возможности оператору необходимо задать в исходной таблице относительных давлений, по крайней мере, одну измерительную точку. Обычно для одноточечного метода принимают  $P/P_0 = 0,2$ .

При использовании одноточечного метода БЭТ для создания новой записи об образце достаточно воспользоваться заготовкой «Template single-point BET».

Для расчёта удельной поверхности необходимо ввести значение постоянной  $S_{\text{БЭТ}}$ . Для пористых оксидов при использовании в качестве газа-адсорбата азота значение постоянной составляет около 100. Более точное значение  $S_{\text{БЭТ}}$  можно измерить по многоточечному методу БЭТ. По окончании измерения программа автоматически производит расчёт удельной поверхности и вывод результатов на страницу «Сводка результатов измерений».

Ниже приведено уравнение для расчёта удельной поверхности одноточечным методом БЭТ:

$$A = \frac{q_m N_0 w_m}{22400},$$

где  $N_0$  – число Авогадро,  $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$  молекул в моле вещества;  $w_m$  – посадочная площадка для одной молекулы адсорбата, для азота при 77 К она составляет  $0,162 \text{ нм}^2$  ( $1,62 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ ); 22400 – переводной коэффициент,  $\text{см}^3$ , т.е. количество молей газа при стандартных давлении и температуре (СДТ);  $q_m$  – ёмкость монослоя адсорбата,  $\text{см}^3/\text{г}$ , т.е. объём газа при СДТ,  $\text{см}^3$ , необходимого для формирования плотного слоя адсорбата толщиной в одну молекулу на поверхности образца весом 1 г.

Для однотоочечного метода БЭТ ёмкость монослоя принимается равной измеренному значению адсорбции для выбранной точки. Для более точного определения ёмкости монослоя необходимо задать парциальное давление адсорбата, вычисленное по следующему уравнению:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + \sqrt{C_{\text{БЭТ}}}}. \quad (1)$$

Этот метод может быть рекомендован для оценочных экспресс-измерений удельной поверхности партий образцов, отличающихся по своим химическим свойствам незначительно. Для измерения удельной поверхности образцов, существенно отличающихся по своей природе, этот метод недостаточно надёжен.

#### ***Определение удельной поверхности многоточечным методом БЭТ.***

Многоточечный метод БЭТ даёт результаты более надёжные по сравнению с однотоочечным методом. Однако использование этого метода существенно увеличивает время измерения изотермы адсорбции (вместо одной точки измеряются несколько).

Удельная поверхность рассчитывается по уравнению (1), однако в этом случае из изотермы адсорбции. Для этого строится зависимость (уравнение БЭТ)

$$\frac{1}{q(P_0/P - 1)} = \frac{1}{q_m C_{\text{БЭТ}}} + \frac{C_{\text{БЭТ}} - 1}{q_m C_{\text{БЭТ}}} P/P_0.$$

Легко видеть, что эта зависимость имеет вид  $y = kx + b$ , поэтому после проведения линейной интерполяции указанной зависимости  $q_m$  и  $C_{\text{БЭТ}}$  легко рассчитать по уравнениям:

$$q_m = \frac{1}{k + b};$$

$$C_{\text{БЭТ}} = \frac{k}{b} + 1.$$

В связи с интегральным характером метода (расчётная ёмкость монослоя не учитывает возможность присутствия микропор и других нерегулярных адсорбционных центров, природа адсорбции на которых существенно отличается от регулярной адсорбции на открытой регулярной поверхности), этот метод не рекомендуется использовать для микропористых образцов (активные угли, цеолиты и т.п.).

***Определение удельной поверхности мезопор и объёма микропор сравнительным методом (t-методом).***

Более правильно называть этот метод «методом сравнения со стандартом». Под стандартом сравнения понимается изотерма адсорбции, измеренная на непористом материале с регулярной поверхностью.

В программе есть возможность выбрать в качестве стандарта сравнения:

1) изотерму адсорбции, предложенную Грэггом и Сингом и проверенную и уточнённую в лабораториях В. Б. Фенелонова (Институт катализа СО РАН, Россия) и М. Яроника (Университет штата Кентукки, США);

2) изотерму для углеродной графитированной сажи, измеренную в лаборатории А. В. Кисилёва (хим. факультет МГУ);

3) аппроксимацию стандартов сравнения по Хэлси;

4) аппроксимацию стандартов сравнения по Хиллу–де Буру.

Работа с анализатором должна осуществляться в определённой последовательности и включает в себя следующие этапы:

- сборка и подключение внешней азотной ловушки;
- проверка герметичности газовой системы анализатора;
- загрузка исследуемого образца в адсорбер;
- включение электропитания анализатора и запуск управляющей программы;
- «термотренировка» образца в СПО;
- заливка жидкого азота в сосуд Дьюара блока абсорбера и сосуд доливки;
- выбор метода измерения и задание параметров программы измерения;
- запуск программы измерения на выполнение;
- сборка и подключение азотной ловушки;
- проверка герметичности газовой системы;
- запуск управляющей программы.

Технологическая схема измерительной части анализатора приведена на рис. 22. На данной схеме представлены основные устройства анализатора и взаимосвязи между ними, что позволяет лучше представить принцип действия анализатора. Газовая смесь готовится смешением потоков газа-носителя (гелия) и газа-адсорбата (азота). Гелий и азот под давлением ( $0,25 \pm 0,05$ ) МПа подаются из баллонов на соответствующие входы газовой системы анализатора. Устройство газовой системы позволяет формировать газовые смеси произвольного состава (объемная доля газа-адсорбата в смеси может быть задана оператором в диапазоне от 0 до 1). При этом общий расход газовой смеси остаётся постоянным.

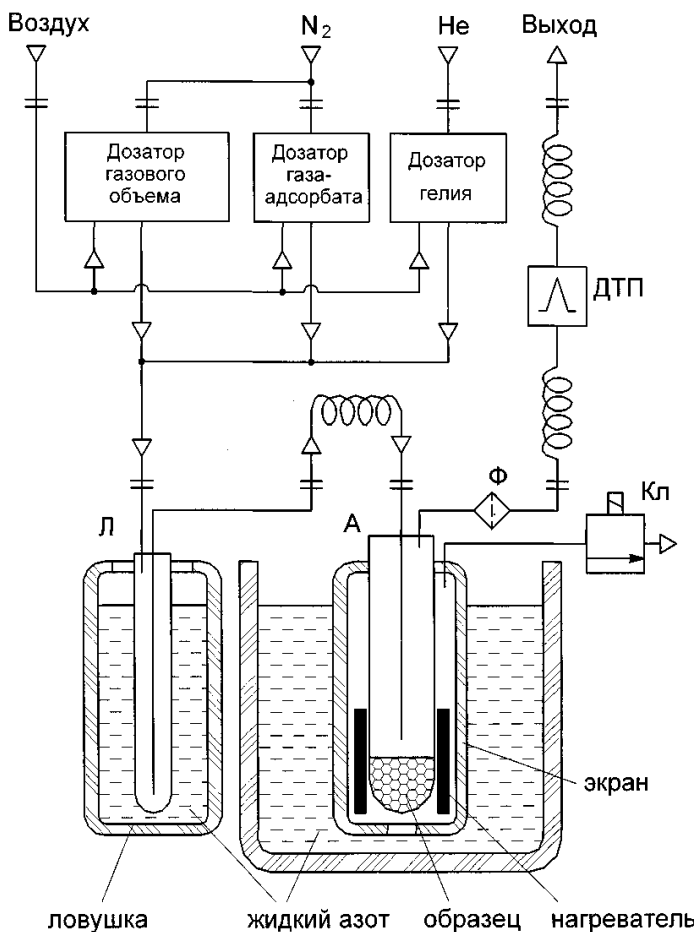


Рис. 22. Технологическая схема измерительной части анализатора

С выхода газового блока газовая смесь поступает на вход охлаждаемой жидким азотом ловушки в целях очистки газовой смеси от нежелательных микропримесей, в основном – паров воды. Далее очищенная газовая смесь подаётся на вход блока адсорбера непосредственно в адсорбер А (в ампулу с образцом). Устройство блока адсорбера позволяет поочередно реализовать описанные выше процессы «адсорбция–десорбция».

Из адсорбера газовая смесь поступает на ДТП и, далее, на выход анализатора, где сбрасывается в атмосферу через трубку-капилляр. В ячейке детектора ДТП помещён проволочный спиральный термочувствительный элемент, нагреваемый постоянным электрическим током. Температура спирали и её электрическое сопротивление зависят от теплопроводности окружающей газовой среды, которая изменяется в зависимости от состава газовой смеси во время циклов «адсорбция–десорбция». Во время десорбции газа-адсорбата с поверхности образца его содержание в газовой смеси увеличивается, соответственно изменяются теплопроводность газовой смеси и режим теплоотвода от спирали, в результате чего возникает возмущение в виде электросигнала, которое фиксируется и обрабатывается электронной схемой анализатора для преобразования в результаты измерения.

## *2. Работа анализатора.*

Анализатор (технологический блок без компьютера) конструктивно выполнен в виде моноблока, в состав которого входят следующие основные узлы:

- система доливки жидкого азота;
- блок адсорбера;
- две станции подготовки образца (в дальнейшем СПО1 и СПО2);
- система электронного управления;
- внешняя азотная ловушка;
- каркас анализатора.

Анализатор укомплектован тремя идентичными адсорберами, которые могут быть установлены независимо друг от друга на свои посадочные места в блоке адсорбера или СПО.

### *2.1. Описание работы блока адсорбера.*

Блок адсорбера состоит из следующих узлов: адсорбера А, корпуса, верхней крышки, внешнего сосуда Дьюара, экрана Э (внутреннего сосуда Дьюара), основания, нагревателя Н и деталей крепления. Конструкция блока адсорбера схематично показана на рис. 23. Основными частями адсорбера являются корпус-головка адсорбера и стеклянная ампула, в кото-

рой размещают испытуемый образец. Ампулу герметично подсоединяют к головке адсорбера с помощью гайки и уплотнительного кольца. В центральное отверстие головки адсорбера герметично установлена металлическая трубка, через которую газовая смесь поступает в ампулу и проходит над образцом. Кроме того, в ампулу помещена цилиндрическая вставка (из кварцевого стекла или фторопласта), которая может свободно перемещаться внутри ампулы вдоль оси трубки. На выходе газовой смеси из головки адсорбера установлен защитный фильтр Ф.

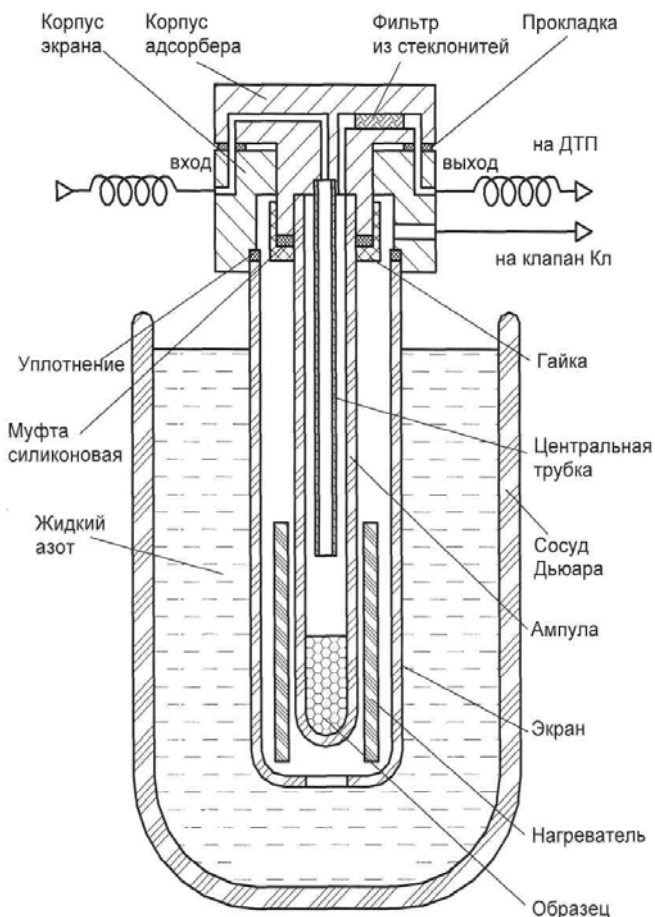


Рис. 23. Конструкция блока адсорбера

В состав блока адсорбера входят экран Э и корпус нагревателя Н. Экран представляет собой сосуд, сообщающийся через отверстие в своей донной части с внутренним объёмом внешнего сосуда Дьюара. На корпусе нагревателя закреплены электронагревательный элемент и терморпара, с помощью которых осуществляется нагрев ампулы с образцом и контроль температуры. Верхний фланец корпуса блока адсорбера представляет собой посадочное место головки адсорбера с механизмом крепления.

## *2.2. Описание и работа станции подготовки образца.*

Станция подготовки образца предназначена для проведения предварительной «термотренировки» (дегазации) исследуемого образца перед измерением его удельной поверхности путём его прогрева (в течение заданного промежутка времени при заданной температуре) в потоке инертного газа (азота). Тем самым с поверхности образца удаляют поглощённые им ранее газы и пары воды. Процесс «термотренировки» в СПО может быть выполнен независимо от режима работы блока адсорбера. В состав СПО входят корпус и нагреватель, помещённый в теплоизолирующий кожух. На верхнем фланце корпуса СПО имеется посадочное место для установки адсорбера, полностью идентичное посадочному месту на блоке адсорбера. Конструкция нагревателя СПО аналогична конструкции нагревателя блока адсорбера. Ввиду того, что рабочая температура прогрева может поддерживаться до 300 °С в течение продолжительного времени, предусмотрена надёжная теплоизоляция нагревателя.

## *Описание и работа системы электронного управления.*

Система электронного управления анализатора состоит из следующих основных частей: блока питания, платы управления, системы световой индикации и технологических элементов схемы (ДТП, электронагревателей, терморпар, электроклапанов). Связь технологического блока анализатора с внешней ЭВМ осуществляется через кабель связи, подключаемый через стандартный разъём USB. В анализаторе используется стандартный источник питания для компьютеров типа IBM PC. Блок питания обеспечивает работоспособность всей электронной схемы анализатора. На панели блока питания (задняя панель анализатора) расположен выключатель «СЕТЬ», который является клавишей включения электропитания анализатора. Плата управления является центральной частью системы управления анализатором и обработки информации. На ней можно выделить следующие составляющие: процессор, источник опорного напряжения, источник питания аналоговых узлов, интерфейс последовательной связи, датчик температуры окружающей среды, датчик барометрического давления, схема управления ДТП, усилители сигналов терморпар, усилитель сигнала датчика температуры термостата, АЦП, ключи управления электронагревателями, ключи управления электроклапанами.



Электронная схема анализатора поддерживает температуру термочувствительного элемента детектора постоянной (используется принцип «ультрастабильного» ДПП). Данное схемное решение обеспечивает минимальный температурный «дрейф», что позволяет существенно повысить чувствительность, снизить уровень шумов, расширить динамический диапазон детектора. Аналоговый сигнал детектора преобразуется в цифровой и передаётся в компьютер для вычисления объёма адсорбированного газа.

Усилители терморпар выполнены по стандартной схеме с высоким входным импедансом. Усиленный сигнал с терморпар подаётся на внутренний АЦП процессора. Поддержание заданной температуры нагревателей производится по ПИ-закону регулирования. Для обработки сигналов с датчиков температуры окружающей среды и уровня жидкого азота, усилителя сигнала температуры термостата и датчика давления используется также внутренний АЦП процессора. Управляющее воздействие на нагреватели выдаётся через ключи управления электронагревателями методом широтно-импульсной модуляции.

Система световой индикации предназначена для визуального контроля оператором текущего состояния основных устройств анализатора. В состав системы индикации входит группа светодиодов, расположенных на передней панели анализатора:

- |  |   |
|--|---|
| <i>светодиод</i><br><i>«ДОЛИВКА»</i><br><i>«Уровень азота»</i>                     | – предназначен для индикации уровня жидкого азота, залитого в сосуд доливки (свечение жёлтым цветом соответствует заливке жидкого азота выше допустимого рабочего уровня, свечение зелёным цветом – в пределах допустимого рабочего уровня, свечение красным цветом – ниже допустимого рабочего уровня);                |
| <i>светодиод</i><br><i>«ИЗМЕРЕНИЕ»</i><br><i>«Уровень азота»</i>                   | – предназначен для индикации уровня жидкого азота, залитого в сосуд Дьюара блока адсорбера (свечение жёлтым цветом соответствует заливке жидкого азота выше допустимого рабочего уровня, свечение зелёным цветом – в пределах допустимого рабочего уровня, свечение красным цветом – ниже допустимого рабочего уровня); |
| <i>светодиод</i><br><i>«ПРОГРЕВ1»</i><br><i>«ПРОГРЕВ2»</i><br><i>«Температура»</i> | – предназначен для индикации температуры нагревателя СПО1 (СПО2) (свечение жёлтым цветом соответствует температуре ниже 50 °С, свечение оранжевым цветом – температуре от 50 до 100 °С, свечение красным цветом – температуре выше 100 °С).   |

### 2.3. Описание задней панели анализатора.

На задней панели анализатора расположены следующие элементы анализатора:

- два быстроразъёмных штуцера-соединителя (группа «ЛОВУШКА») для коммутации газовых магистралей внешней азотной ловушки к газовой схеме анализатора (к штуцеру «ВХОД» подсоединяется магистраль красного цвета, к штуцеру «ВЫХОД» подсоединяется магистраль белого цвета);

- три быстроразъёмных штуцера-соединителя (группа «ВХОД») для коммутации внешних газовых магистралей к входам газовой системы анализатора, обозначенные соответственно, «Ne» и «N<sub>2</sub>»;

- два ниппеля «СП01» и «СП02» (группа «ВЫХОД») для подсоединения газовой магистрали (резинового капилляра  $d_y = 1$  мм) в целях контроля расхода газа при подключении адсорбера к соответствующему устройству для «термотренировки» образца;

- ниппель «ДТП» (группа «ВЫХОД») для подсоединения газовой магистрали (резинового капилляра  $d_y = 1$  мм) в целях контроля расхода газовой смеси, проходящей через детектор;

- разъём USB, предназначенный для осуществления связи с внешней ЭВМ в процессе работы анализатора;

- выключатель электропитания, входящий в состав источника питания;

- гнездо для подключения шнура электропитания.

Для подключения газовых магистралей с помощью быстроразъёмных соединителей достаточно с небольшим усилием вставить магистральную трубку в приёмное отверстие (на 6...8 мм) до упора. При этом автоматически происходит фиксация и герметизация соединения. Для отсоединения подключённой магистрали необходимо нажать на внешнее пластмассовое кольцо соединителя и выдернуть конец магистральной трубки из гнезда штуцера. Для удобства все быстроразъёмные соединения имеют дополнительную цветовую маркировку по цвету подсоединяемой трубки.

### *3. Порядок выполнения работы.*

#### *3.1. Сборка и подключение внешней азотной ловушки.*

Для сборки ловушки необходимо:

- 1) герметично закрепить ампулу ловушки на металлическом корпусе с помощью накидной гайки и уплотнительного кольца. Используемая ампула должна быть чистой и сухой (без следов влаги на внутренних стенках);

- 2) залить в термостатированный сосуд ловушки (объёмом 0,33 л) жидкий азот и установить сосуд в соответствующее гнездо на штативе. Указанного количества жидкого азота в среднем хватает на 6 – 8 ч непрерывной работы ловушки.

При длительной непрерывной эксплуатации анализатора рекомендуется производить периодическую (через 6 – 8 ч работы) доливку жидкого азота. Данная операция должна производиться достаточно быстро с тем, чтобы не допустить нагревания ампулы ловушки (при её извлечении из жидкого азота) и оттаивания конденсированных примесей, которые могут при этом попасть в газовую систему анализатора;

- 3) закрыть горловину сосуда теплоизолирующей крышкой;
- 4) установить ловушку в приёмное отверстие на крышке сосуда.

***Внимание! Не допускается охлаждать ловушку в жидком азоте при отсутствии газового потока (до подачи на анализатор рабочих газов).***

В результате указанных действий газовая смесь с выхода газовой схемы анализатора поступает в ловушку, где в результате охлаждения до температуры жидкого азота происходит очистка (осушка) рабочей газовой смеси от влаги и прочих газообразных примесей, температура конденсации которых выше температуры кипения жидкого азота.

### *3.2. Проверка герметичности газовой системы анализатора.*

Проверка герметичности производится после сборки внешней ловушки, но до охлаждения её в жидком азоте. Для проверки герметичности газовой системы анализатора необходимо выполнить следующую последовательность операций:

- включить подачу рабочих газов (азота и гелия);
- включить электропитание анализатора;
- установить в блок адсорбера адсорбер в сборе с пустой чистой ампулой;
- подключить к выходному штуцеру «ДТП» на задней панели трубки-капилляр, другой конец трубки опустить в стеклянную ёмкость с водой для визуального наблюдения потока газа.

При условии герметичности газовой системы анализатора в результате выполненных действий оператор должен наблюдать барботаж (непрерывный поток газовых пузырьков) газовой смеси через слой воды. Если барботаж не наблюдается, герметичность газовой схемы анализатора считается неудовлетворительной и требуется произвести обнаружение и устранение неисправности.

***Внимание! По окончании этих операций необходимо вынуть трубку из ёмкости с водой. В противном случае, при охлаждении ловушки и ампулы адсорбера произойдёт засасывание воды в газовую схему анализатора, что приведёт к выходу анализатора из строя.***

### 3.3. Загрузка исследуемого образца в адсорбер.

Массу навески образца, помещаемого в адсорбер, следует выбирать исходя из ожидаемой величины удельной поверхности ( $S_0$ ). Необходимо брать такую навеску, чтобы предполагаемая общая поверхность ( $S$ ) образца имела значение в диапазоне от 1 до 24 м<sup>2</sup>, т.е. массу навески ( $M$ ) в граммах вычисляют по формуле

$$M = S \text{ (от 1 до 24)} / S_0.$$

Для загрузки образца в адсорбер необходимо выполнить следующие операции. Извлечь адсорбер из анализатора и, открутив накидную гайку, отсоединить стеклянную ампулу. Если нет возможности использовать чистую ампулу, необходимо: удалить из ампулы старый (загруженный ранее) образец, ампулу промыть спиртом по ГОСТ 18300–87 и просушить струёй сжатого воздуха. Засыпать в стеклянную ампулу адсорбера навеску образца, предварительно взвешенную на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг. При определении массы навески исследуемого образца рекомендуется брать навеску прямо в ампуле, т.е. взвесить пустую ампулу, насыпать в неё образец и взвесить ампулу с образцом. Масса образца рассчитывается как разность масс ампулы с образцом и пустой ампулы. Для правильной установки ампулы с образцом необходимо:

- удерживая в одной (левой) руке в вертикальном положении головку адсорбера (в сборе с центральной трубкой и вставкой), другой рукой (правой) движением снизу вверх надеть на трубку со вставкой ампулу с образцом;
- затем с помощью накидной гайки и уплотнительного кольца герметично закрепить ампулу на корпусе адсорбера.

Собранный адсорбер с образцом испытуемого материала установить:

- а) либо в измерительный «порт» блока адсорбера, если предполагается приступить непосредственно к измерению изотермы адсорбции;
- б) либо в приёмный порт станции подготовки образца («ПРОГРЕВ1» или «ПРОГРЕВ2») для проведения «термотренировки» образца.

### 3.4. Включение электропитания анализатора и запуск управляющей программы.

Включить компьютер системы управления анализатором. Запуск управляющей программы «СОБТОМЕТР» должен производиться после подачи на анализатор рабочих газов, пневмопитания (сжатого воздуха) и включения электропитания анализатора. Для включения электропитания анализатора нажать клавишу сетевого выключателя на задней панели анализатора. При этом включается встроенный источник питания и система светодиодной индикации состояния основных устройств анализатора:

- светодиод «ДОЛИВКА Уровень азота» (свечение тем или иным цветом соответствует уровню жидкого азота в сосуде доливки);
- светодиод «ИЗМЕРЕНИЕ Уровень азота» (свечение тем или иным цветом соответствует уровню жидкого азота в сосуде Дьюара блока адсорбера);
- светодиоды «ПРОГРЕВ1» и «ПРОГРЕВ2» (свечение тем или иным цветом соответствует определённой температуре нагревателя данного устройства).

Пуск управляющей программы производится оператором запуском исполняемого файла Sorbtometer.exe. При этом на экран монитора выводится рабочее «окно» программы. По умолчанию «окно» программы открывается на странице «Измерения». На данной вкладке оператором производится создание учётной записи о новом измерении (вводится необходимая информация об испытуемом образце, производится выбор метода и объёма планируемого измерения). Для получения информации о текущем состоянии основных узлов анализатора необходимо «перейти» на вкладку «Текущий ход измерений».

### 3.5. «Термотренировка» образца в СПО.

Процесс «термотренировка» в СПО проводится оператором независимо от основного режима работы анализатора («ИЗМЕРЕНИЕ» или «КАЛИБРОВКА»). Для выполнения этой операции необходимо выполнить следующую последовательность операций.

1. Установить адсорбер в сборе с ампулой (с загруженной навеской образца) в приёмный «порт» «ПРОГРЕВ1» или «ПРОГРЕВ2». Далее рассмотрим частный случай использования СПО1.

2. Открыть вкладку «Текущий ход измерений».

3. Ввести в ячейку «Т =>» (напротив кнопки включения соответствующего устройства – СПО1) значение температуры прогрева в °С, а в ячейку «t =>» (левую) – длительность прогрева в минутах.

4. Нажатием кнопки «Вкл. СПО1» запустить процесс тренировки образца. При этом кнопка «Вкл. СПО1» автоматически преобразуется в кнопку «Выкл. СПО1», приобретая функцию остановки запущенного процесса. После пуска тренировки в ячейке «t =>» отображается время, оставшееся до момента выключения нагревателя (включается обратный отсчёт заданного времени «термотренировки»). Текущая температура нагревателя СПО1 отображается в соответствующей колонке группового индикатора «Температура». По завершении процесса тренировки нагреватель СПО выключается, а кнопка «Выкл. СПО1» автоматически преобразуется в кнопку «Вкл. СПО1». Адсорбер с образцом необходимо извлечь из зоны нагрева СПО и установить в измерительный «порт» блока адсор-

бера для выполнения измерения либо поместить на штатив для остывания до комнатной температуры. При работе с СПО оператору следует учитывать то, что сразу после установки адсорбера в приёмный «порт» СПО автоматически открывается клапан подачи газа (азота) в ампулу адсорбера для её продувки. Поэтому во избежание непроизводительного расходования газа не рекомендуется без необходимости оставлять адсорбер на СПО в установленном виде.

*3.6. Заливка жидкого азота в сосуд Дьюара блока адсорбера и сосуд доливки.*

Жидкий азот в сосуд Дьюара анализатора заливают через воронку. При заливке жидкого азота необходимо соблюдать меры предосторожности, исключающие попадание брызг криогенной жидкости на открытые части тела, и, особенно, в глаза. Для контроля степени заполнения сосуда предусмотрена индикация уровня жидкого азота. Кроме того предусмотрена дополнительная световая сигнализация в виде светодиода «ИЗМЕРЕНИЕ Уровень азота» на передней панели. Красное свечение светодиода означает отсутствие жидкого азота, либо его уровень ниже допустимого. Зелёное свечение означает нормальный уровень заливки. Жёлтое свечение означает максимальный уровень заливки. Заливку рекомендуется производить небольшими порциями с перерывами в заливке для постепенного охлаждения системы, только в этом случае индикация уровня заливки срабатывает правильно. Заливку следует прекратить в момент индикации максимального уровня жидкого азота. На случай значительного превышения максимального уровня заливки (перелива) жидкого азота в верхней части сосуда имеется отвод для сброса излишков жидкого азота за пределы анализатора.

*3.7. Выбор метода измерения и задание параметров программы измерения.*

Анализатор позволяет производить измерение удельной поверхности исследуемого образца по различным стандартизованным методикам (одноточечный метод БЭТ, многоточечный метод БЭТ,  $t$ -метод). Для формирования программы измерения необходимо выполнить следующую последовательность операций.

1. Открыть страницу «Измерение» вкладку «Информация об образце» управляющей программы (при запуске программы данная вкладка становится активной по умолчанию).

2. Создать учётную запись об испытуемом образце тем или иным методом, описанным в [1]:

– присвоить образцу уникальное имя, заполнить поля «Оператор» и «Заказчик»;

- открыть вкладку «Экспериментальные данные»;
- таблица рабочих точек эксперимента заполняется автоматически, если новая учётная запись создаётся на основе уже существующей записи или стандартной заготовки записи;
- в случае создания учётной записи по варианту 2 Руководства оператора в столбцах таблицы рабочих точек эксперимента в колонке «\*» ввести условный номер типа измерения (1 – адсорбционная ветвь изотермы, 2 – десорбционная ветвь изотермы), а в колонке «Р/Ро» ввести значения относительного давления, при которых должны быть проведены измерения;
- в ячейку «Навеска», г, ввести массу навески образца (с точностью до 0,0001 г);
- если известна относительная влажность образца, следует ввести её в ячейку «Влажность образца», %, и нажать кнопку «Скорректировать навеску».

После ввода всех выше перечисленных параметров анализатор готов к пуску программы измерения удельной поверхности образца.

### 3.8. *Запуск программы измерения на выполнение.*

Перед началом измерений анализатор должен быть прогрет в течение не менее 40 мин. Данный промежуток времени необходим для стабилизации температуры термостата ДТТ (45 °С). В указанный период допускается включение режима «термотренировки» с использованием СПО, а также подготовительная работа с управляющей программой (создание новой учётной записи, работа с базой данных и т.п.).

1. Установить в блок адсорбера адсорбер с загруженной навеской образца, прошедшим «термотренировку».
2. Произвести выбор метода измерений и задать исходные параметры для программы измерения удельной поверхности образца.
3. Нажатием кнопки «ПУСК» запустить программу измерений на выполнение.

После пуска программы измерения включается режим установки исходного состояния – установления концентрации азота в газовой смеси (парциального давления газа-адсорбата), равной 0%.

Далее производится установление состава газовой смеси, заданной для первой «точки» измерения. Одновременно с этим процессом производится охлаждение образца до температуры жидкого азота. Тем самым осуществляется первая фаза измерительного цикла – адсорбция, окончание которой определяется электронной схемой анализатора по установлению стационарного состояния при заданном составе газовой смеси.

По завершении адсорбции азота на поверхности образца выполняется фаза десорбции путём нагрева ампулы с образцом.

Ход процесса можно наблюдать во вспомогательном окне программы на графиках, отображающих изменения концентрации газовой смеси (сигнала детектора).

Текущие отсчёты сигнала детектора (изменения концентрации) в условных единицах и другие текущие параметры можно наблюдать в соответствующих ячейках окна программы (вкладка «Текущий ход измерений»).

По завершении десорбции (в зависимости от содержания программы измерения) автоматически производится либо запуск процесса установления новой концентрации, заданной для следующей «точки» программы измерения, либо происходит завершение измерения. По мере выполнения программы измерения производится автоматическое заполнение таблицы на вкладке «Экспериментальные данные» и предварительная обработка текущих данных (расчёты, построение графиков и т.п.).

При завершении программы измерения производится автоматическое заполнение таблицы на вкладке «Экспериментальные данные» и окончательная обработка полученных экспериментальных данных (расчёты, построение графиков и т.п.). Анализатор переходит в режим ожидания, газовый блок переключается в режим установки исходного состояния – установления концентрации азота в газовой смеси (парциального давления газа-адсорбата), равной 0%.

### *3.9. Последовательность выключения анализатора.*

1. Закрыть окно управляющей программы (завершить работу с программой).

2. Выключить электропитание анализатора (клавишей сетевого выключателя на задней панели анализатора).

3. Извлечь адсорбер с ампулой из блока адсорбера и установить его для хранения в штатив на задней панели анализатора.

4. Извлечь ловушку из сосуда с жидким азотом и установить для оттаивания в штатив. После оттаивания ампулы ловушки в результате нагревания до комнатной температуры протереть ампулу в целях удаления влаги с её внешней поверхности.

5. Отсоединить ампулу от корпуса ловушки, открутив накидную гайку, и поместить её в штатив.

6. Перекрыть подачу пневмопитания (сжатого воздуха) на анализатор.

7. Перекрыть подачу рабочих газов (гелия и азота) на анализатор.



#### 4. Оформление отчёта по лабораторной работе.

Отчёт представляется в виде таблицы (табл. 2) с указанием фамилии студента, группы, даты проведения лабораторной работы, к отчёту прикладывается распечатка со сводкой результатов экспериментальных исследований образцов (рис. 24).

### 2. Отчёт

№ образца	Краткая характеристика образца	№ опыта	Определение удельной поверхности			Удельный объём пор	Средний размер пор
			Одноточечный метод БЭТ	Многоточечный метод БЭТ	Сравнительный метод		

The screenshot shows the 'Сорбометр' (Sorbometer) software interface. The main window displays the following information:

- Information about the sample:**
  - Sample ID: 1
  - Search criteria: By name (selected), By date, By operator, By order.
  - Measurement date: 01.01.2004, 1:34:32
  - Order: Заказчик
  - Operator: Оператор
  - Sample weight: 0.0348 g
  - Sample humidity: 0.000 %
- Experimental data:**
  - Specific surface area,  $\text{m}^2/\text{g}$ :
    - One-point BET method: 64,835
    - Multi-point BET method: 100,000
    - Comparative method: -
    - External surface of non-porous particles: -
  - Specific pore volume,  $\text{cm}^3/\text{g}$ :
    - By pore filling: 0,028
    - By comparative method: -
    - By nitrogen adsorption: -
    - By nitrogen adsorption: -
  - Average pore size,  $\text{nm}$ :
    - From pore size distribution by adsorption-desorption hysteresis: 1,700
- Navigation and Control:**
  - Buttons: Изменить..., Создать новую запись..., Скопировать в новую запись..., Удалить текущую запись..., Сделать копию БД.
- Status Bar:**
  - Current process: Прибор ожидает команды пользователя
  - Sample: 1
  - Current action: Объем выделенной работы: 10%

Рис. 24. Пример сводки результатов измерений

## Контрольные вопросы

1. Для чего предназначен анализатор?
2. Что используется в качестве газа-адсорбата и газа-носителя?
3. На чём основан принцип работы анализатора?
4. Какие методики расчёта используются при определении удельной поверхности?
5. Для чего предназначена азотная ловушка и каков порядок её сборки?
6. Для чего необходима «термотренировка» образца?
7. Опишите последовательность выключения анализатора.

## Лабораторная работа 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО МАТЕРИАЛА ПО РАЗМЕРАМ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО АНАЛИЗАТОРА ЧАСТИЦ «МИКРОСАЙЗЕР 201С»

*Цель работы:* изучение принципа действия, устройства и работы лазерного анализатора частиц «Микросайзер 201С», предназначенного для быстрого измерения распределения частиц по размерам в суспензиях.

*Оборудование и принадлежности:* лазерный анализатор частиц «Микросайзер 201С» в составе: оптико-аналитического блока (ОАБ), блока подготовки пробы (БПП), системы управления и подготовки данных (персональный компьютер).

### Методические указания к работе

#### 1. Принцип действия анализатора.

Принцип действия анализатора поясняется схемой, приведённой на рис. 25.

Излучение He-Ne-лазера с помощью линзовой системы фокусируется в плоскость детектора. Сходящийся пучок лучей пропускается через плоскопараллельную кювету с образцом, расположенную на некотором расстоянии  $L$  от детектора. При наличии в кювете суспензии частиц наблюдается рассеяние света.

Индикатриса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения) определяется размером частиц и в приближении теории дифракции описывается выражением

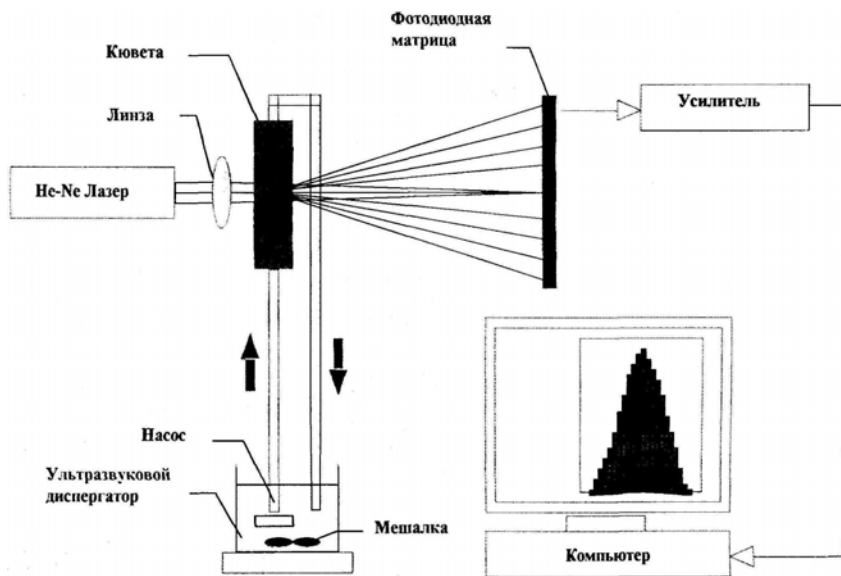


Рис. 25. Принципиальная схема анализатора «Микросайзер 201С»

$$I(\theta) = I_0 \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} F(r) \left\{ \frac{r J_1(\rho\theta)}{\theta} \right\}^2 dr,$$

где  $F(r)$  – функция распределения по размерам частиц;  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  $J_1$  – функция Бесселя 1-го рода;  $\rho = 2\pi r/\lambda$ ;  $r$  – радиус частиц;  $\lambda$  – длина волны излучения;  $\theta$  – угол рассеяния.

Измерение  $I(\theta)$  и последующее решение интегрального уравнения позволяет найти распределение по размерам частиц  $F(r)$ . Для  $\rho \gg 1$  (крупные частицы) используется выражение, следующее из теории рассеяния Фраунгофера. Для  $\rho > 1$  (мелкие частицы) используется более корректное выражение, следующее из теории рассеяния Ми. В этом случае необходимо знать показатель преломления и показатель поглощения частиц, а также показатель преломления жидкости – носителя суспензии (далее жидкости).

## 2. Работа анализатора.

Рассеянное излучение, полученное вследствие прохождения луча лазера через кювету с суспензией частиц, регистрируется с помощью специальной фотодиодной матрицы (ФДМ), содержащей 74 сегмента. ФДМ обеспечивает одновременное измерение интенсивности рассеянного излучения при 38 значениях углов рассеяния, а также определение положения

и интенсивности центрального (не рассеянного) луча. Сигналы с ФДМ усиливаются с помощью многоканального усилителя, через аналоговый коммутатор подаются на вход АЦП и преобразуются в цифровой код, который через интерфейс передаётся в компьютер.

Определяемое в ходе эксперимента значение индикатрисы рассеяния получается в результате усреднения отсчётов, снимаемых каждые 40 мс за время эксперимента (15...60 с). Все частицы исследуемой суспензии проходят через световой пучок несколько раз, благодаря чему исходные данные содержат достаточно полную информацию о распределении частиц по размерам.

Результаты анализа, представляющие собой зависимость массовой (весовой) доли частиц  $P$  от их диаметра  $D$ , выводятся в форме гистограммы и таблиц.

### 3. Конструкция анализатора.

Анализатор состоит из трёх основных частей: *оптико-аналитического блока* (ОАБ), *блока подготовки пробы* (БШ) и *компьютера*.

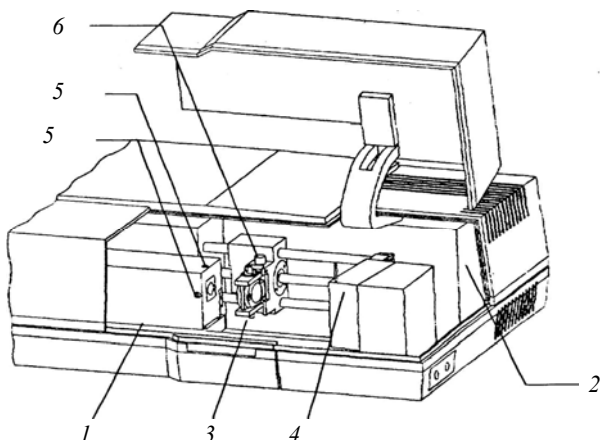
ОАБ состоит из оптического модуля и электронных устройств: плат усилителей, АЦП, управления шаговым двигателем, контроллера и источников питания, в том числе и источника питания лазера. Все перечисленные устройства установлены на общем основании и закрыты крышками. Пользователь имеет доступ к той части блока, где расположена кювета и ФДМ.

Изменение диапазона углов регистрации рассеянного излучения осуществляется смещением кюветы вдоль оптической оси. При этом расстояние  $L$  от центра кюветы до плоскости регистрации изменяется в пределах от 20 до 330 мм. Перемещение кюветы происходит с помощью привода от шагового двигателя.



**Рис. 26. Внешний вид анализатора:**

1 – оптико-аналитический блок; 2 – блок подготовки пробы



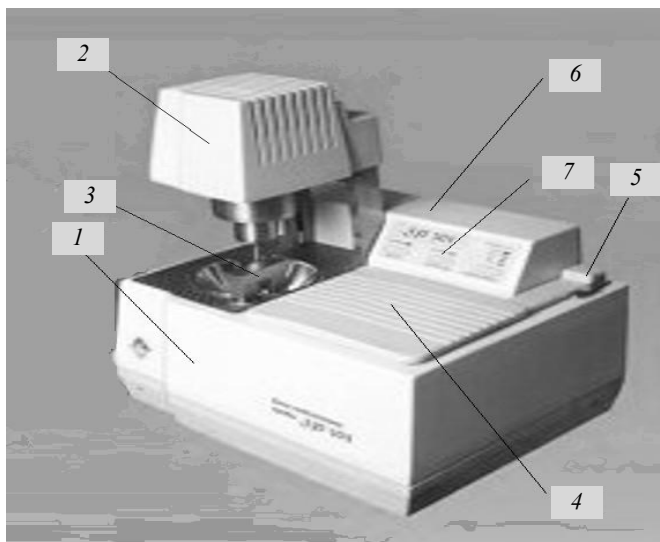
**Рис. 27. Оптико-аналитический блок:**

- 1 – оптический модуль; 2 – электронные устройства: платы усилителей, АЦП, управления шаговым двигателем, контроллера и источников питания;  
 3 – кювета; 4 – фотодиодная матрица (ФДМ); 5 – ручки механизма юстировки луча; 6 – кнопка извлечения кюветы

Из-за неидеальности геометрии кюветы при её перемещении возможно смещение лазерного луча относительно центра ФДМ. Поэтому при любом перемещении кюветы осуществляется автоматическая подъюстировка луча с помощью механизма автоюстировки.

Кювета выполнена легкосъёмной. Для извлечения её из прибора достаточно нажать кнопку, расположенную в верхней части держателя и потянуть кювету на себя вверх. За кюветой расположена шкала, указывающая положение кюветы относительно ФДМ.

*Блок подготовки пробы (БПП)* предназначен для приготовления суспензии частиц и подачи суспензии в кювету ОАБ. Принцип работы блока подготовки пробы заключается в следующем: центробежный насос прокачивает жидкость через оптическую кювету; в режиме анализа поток с выхода кюветы направляется в приёмную камеру насоса (имеющую коническую форму) и, таким образом, жидкость или суспензия циркулируют по замкнутому контуру. В режиме промывки жидкостной системы поток с выхода кюветы направляется на слив, а в приёмную камеру насоса подаётся чистая жидкость, которая постепенно вытесняет суспензию от предыдущего анализа. При этом предусмотрена возможность подачи двух разных жидкостей, например, водопроводной воды для предварительной отмывки и дистиллированной воды для проведения измерений.



**Рис. 28. Блок подготовки пробы:**

1 – корпус; 2 – насос с приводом, ультразвуковой излучатель (расположен под насосом); 3 – кран-переключатель с электроприводом; 4 – крышка; 5 – модуль клапанов подключения внешних магистралей; 6 – электронный модуль; 7 – панель управления

Поскольку исследуемые частицы склонны к агломерации, и, кроме того, достаточно быстро оседают, суспензию частиц подвергают воздействию ультразвука (с помощью вмонтированного в дно насоса ультразвукового излучателя) и непрерывно перемешивают. Мощность ультразвукового диспергирования регулируется.

БПП включает в себя следующие основные части: корпус, насос с приводом, ультразвуковой излучатель (расположен под насосом), кран-переключатель с электроприводом, крышку, модуль клапанов подключения внешних магистралей и электронный модуль с панелью управления.

На панели управления БПП расположены следующие кнопки: кнопка включения-выключения насоса, кнопки включения-выключения двух клапанов модуля подключения внешних магистралей, кнопки режима крана-переключателя (анализ – слив), кнопка, с помощью которой может осуществляться установка мощности ультразвука и кнопка включения-выключения ультразвука, а также светодиоды. Нижний индицирует включение-выключение ультразвука, остальные четыре – мощность ультразвука:

горит 1 светодиод – мощность приблизительно 50 W (Вт);

горят 2 светодиода – мощность приблизительно 100 W;

горят 3 светодиода – мощность приблизительно 150 W;

горят 4 светодиода – мощность приблизительно 200 W.

Функции всех кнопок дублируются компьютером.

*Блок управления и обработки данных* состоит из IBM-совместимого персонального компьютера, соответствующего требованиям. Связь прибора с компьютером осуществляется через интерфейс RS232 (порты Com 1 и Com 2, либо USB).

### **Порядок выполнения работы**

1. Внимательно ознакомьтесь с руководством по эксплуатации лазерного анализатора частиц «Микросайзер» модели 201С [4].

2. Включите блоки анализатора. Нажмите сетевые кнопки на задних стенках ОАБ и БПП.

3. Включите компьютер и принтер в соответствии с их описаниями. Загрузите в компьютер систему «WINDOWS» и программу работы с анализатором «Misco».

4. Выведите на экран монитора окно «Сигналы прибора», показывающее текущее состояние сигналов прибора.

Примечание. Сигналы в 1 – 38 каналах соответствуют интенсивности рассеянного излучения в зависимости от угла рассеяния. Сигнал в 40-м канале соответствует интенсивности нерассеянного луча. Сигналы в 41 – 44 каналах показывают положение нерассеянного луча относительно центра ФДМ. Сигнал в 45 канале соответствует общей интенсивности лазерного излучения и используется для коррекции нестабильности излучения лазера.

5. Произведите начальное заполнение и отмывку гидравлической системы анализатора в ручном режиме с помощью кнопок управления БПП (или в автоматическом режиме – согласно описанию программы «Misco») следующим образом:

5.1. Кран-переключатель БПП установите в положении слива жидкости, нажав кнопку «Режим – Слив» или опустив выход крана в сливное отверстие приёмной камеры насоса вручную.

5.2. Если используется один внешний источник жидкости, то подайте из него жидкость в приёмную камеру насоса, нажав кнопку «Растворитель-1» и включив клапан, дождитесь заполнения камеры жидкостью и включите насос, нажав кнопку «Насос – Вкл».

5.3. На 10...15 с включите ультразвуковое диспергирование, нажав кнопку «Ультразвук – Вкл».

5.4. Выключите подачу жидкости в камеру насоса, повторно нажав кнопку «Растворитель-1» и дождитесь опустошения камеры.

5.5. Повторно заполните приёмную камеру жидкостью, включив её подачу, после чего выключите насос и отключите подачу жидкости.

5.6. Если используются два внешних источника жидкости, то первоначальное заполнение приёмной камеры можно проводить жидкостью для предварительной отмывки (например, водопроводной водой), открывая и закрывая клапан (кнопка «Растворитель-2»). После чего эту жидкость необходимо слить и заполнить камеру жидкостью для измерений.

5.7. Установите кран-переключатель в положение для анализа, нажав кнопку «Режим – анализ» или ручную (при этом выход крана располагается внутри приёмной камеры), и включите насос.

5.8. Убедитесь через 5...10 с, что на экране компьютера амплитуда сигналов 41 – 44 каналов различается не более чем в 2 раза. Если это условие не выполняется, то выключите насос, выйдите из программы «Miso», вновь войдите в неё и включите насос.

5.9. Убедитесь, что сигналы в 1 – 38 каналах при прокачивании через кювету чистой жидкости не превышают отметки 125 шкалы амплитуд в окне «Сигналы прибора» (так называемые сигналы фона).

5.10. Выключите насос. После выполнения этих операций анализатор готов к проведению измерений.

6. Выберите диапазон размеров, соответствующий предполагаемому размеру частиц исследуемого образца, для чего нажмите на экране монитора раскладку «Интервал размеров». На экране появится перечень верхних пределов диапазонов размеров, в которых прибор может проводить измерения. Нажмите на строку с таким значением верхнего предела диапазона размеров, в который полностью укладывается предполагаемое распределение частиц исследуемого образца.

6.1. В раскладке «Измерение фона» выберите режим со снятием фона перед измерением рассеяния от образца – «Перед экспериментом».

6.2. В окне «Ультразвуковой диспергатор» установите мощность и время ультразвукового диспергирования.

6.3. Установите мощность ультразвука, нажав на одну из четырёх кнопок с требуемым значением.

6.4. В окне «Автовключение» установите автоматический режим включения и выключения ультразвука перед измерением образца и время его работы в секундах.

6.5. Начните измерение, нажав кнопку «Начало анализа».

6.6. После появления на кнопке надписи «Измерить фон» и включения насоса подачи жидкости убедитесь, что сигналы в 41 – 44 каналах различаются не более чем в 2 раза. После этого нажмите кнопку «Измерить фон».



6.7. После появления на кнопке надписи «Анализ вещества» введите в приёмную камеру насоса исследуемое вещество, насыпая его небольшими порциями. Количество вещества должно быть таким, чтобы амплитуда максимальных сигналов в 1 – 38 каналах находилась в пределах отметок 625 – 750 шкалы амплитуд (горизонтальные линии в окне «Сигналы прибора»).

6.8. Нажмите кнопку «Анализ вещества» на экране монитора. После ультразвукового диспергирования исследуемой суспензии приблизительно через 1 мин на кнопке должна появиться надпись «Отмывка», что свидетельствует об окончании измерения.

6.9. Отмойте жидкостную систему анализатора от измеренного образца, нажав на кнопку «Отмывка». Отмывка жидкостной системы анализатора производится в автоматическом режиме. Критерием чистоты жидкостной системы анализатора является то, что амплитуда сигналов на экране монитора в 1 – 38 каналах вернулась к значениям, соответствующим чистой жидкости (сигналы фона). После окончания отмывки и появления сообщения об этом на экране монитора появится графическое изображение распределения массовой (весовой) доли частиц исследуемого вещества по размерам.

6.10. Полученные результаты запишите в архив и при необходимости распечатайте на принтере согласно указаниям программы «Migo».

6.11. После выполнения этих операций анализатор готов к следующему измерению или выключению.

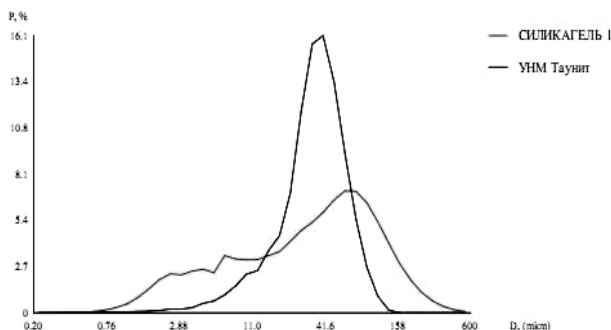
### **Указание мер безопасности**

1. Запрещается включать анализатор без заземления, предусмотренного его конструкцией.
2. Запрещается снимать защитные кожухи анализатора и производить разборку его блоков без отключения от сети.
3. Запрещается вносить в зону пучка лазерного излучения предметы, способные вызвать отражение данного пучка в окружающее пространство.

### **Содержание отчёта**

1. Краткое описание и схема экспериментальной установки (рис. 25).
2. Краткое описание и основные характеристики исследуемого материала.
3. Распечатка результатов анализа, представляющих собой зависимость весовой доли частиц от их диаметра, в виде гистограммы и таблиц экспериментальных данных (рис. 29).
4. Выводы по работе.

Пример таблицы



The table of accordance between particle's sizes (D, mkm) and the fractions of the weight which are given

СИЛИКАГЕЛЬ I	3.42	7.26	13.9	23.9	35.7	49.9	66.4	88.7	128	600
УНМ Таунит	13.7	21.6	27.0	31.3	35.5	40.1	45.6	52.9	65.0	600
P, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

The table of accordance between fractions of the weight (P, %) and the particle's sizes which are given

СИЛИКАГЕЛЬ I	14.7	25	36.4	45.4	68.1	72.4	83.7	96.7	99.1	100
УНМ Таунит	1.7	6.1	17.8	36.8	88.8	93	99	100	100	100
D, (mkm)	5	10	20	30	63	71	100	200	300	500

In the tables the values of the weight's fractions are given if the intervals of sizes are less than a definite diameter

**Рис. 29. Пример вывода результатов анализа образцов в виде графика и таблиц экспериментальных данных**

### Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к классу наноматериал?
2. Какие материалы могут быть исследованы на анализаторе частиц?
3. Объясните принцип работы анализатора частиц «Микросайзер 201С».
4. Влияют ли агломераты частиц на конечную точность весового распределения?
5. Какова цель предварительной ультразвуковой обработки образцов?
6. Какова конструкция анализатора?
7. Поясните конструкцию опико-аналитического блока.
8. Поясните конструкцию блока подготовки пробы.
9. Поясните принцип работы блока подготовки пробы.
10. Каков порядок проведения измерения?

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА АНАЛИЗАТОРЕ ЧАСТИЦ «NICOMP 380 ZLS»

*Цель работы:* изучение принципа действия, устройства и работы лазерного анализатора частиц «Nicomp 380 ZLS», предназначенного для измерения распределения наночастиц по размерам в субмикронном диапазоне 0,5 нм...6,0 мкм методом динамического рассеяния света.

*Оборудование и принадлежности:* лазерный анализатор частиц «Nicomp 380 ZLS» в составе: оптико-аналитического блока, блока подготовки пробы, системы управления и подготовки данных (персональный компьютер).

### Принцип действия анализатора

Nicomp 380 ZLS – полностью автоматический анализатор размеров частиц и дзета-потенциала. Измерение дзета-потенциала, или потенциала двойного слоя, позволяет определить силу взаимодействия между частицами, что и является характеристикой стабильности системы и способности частиц к агломерации. Для определения дзета-потенциала в анализаторе Nicomp 380 ZLS используется метод электрофореза. Небольшое количество образца помещается в измерительную кювету с палладиевыми электродами, создающими электромагнитное поле.



Рис. 31. Анализатор частиц «Nicomp 380 ZLS»

Уникальный дизайн кюветы исключает необходимость юстировки перед измерениями. Излучение лазерного диода делится на две части: опорный сигнал и излучение, проходящее сквозь образец. Специальное программное обеспечение автоматически настраивает оптимальное соотношение между опорным сигналом и рассеиваемой частью излучения. В процессе измерений осуществляется снятие двух спектров: в наличии и отсутствии электромагнитного поля. По разности пиковых частот этих спектров определяется величина доплеровского сдвига, что позволяет рассчитать среднюю подвижность частиц и их дзета-потенциал (из уравнения Смолуховского). Использование фазового анализа вместо стандартного анализа интенсивности позволяет осуществлять более точные измерения маленьких доплеровских сдвигов. Это делает возможным измерения образцов с сильноионизованными частицами или растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью. Система автотитрования позволяет проводить серию измерений с различным рН для нахождения изоэлектрической точки.

### **Особенности работы анализатора**

Автоматический анализатор частиц позволяет производить настройку ряда параметров для более полного использования возможностей прибора и более точного определения исследуемых параметров наноразмерных частиц.

1. Опция настройки нескольких углов. Этот параметр используется для настройки конфигурации для определения рассеянного света. На выбор предлагаются четыре конфигурации:

- фиксированный угол в  $90^\circ$ . Этот параметр используется при работе со стандартным вариантом прибора Nicomp, в котором угол рассеивания установлен на  $90^\circ$ ;

- квадратная ячейка под несколькими углами. Этот параметр используется, если в приборе Nicomp предусмотрена опция работы под несколькими углами (управляемый компьютером шаговый мотор с ценой деления  $0,9^\circ$ ) световода, а в качестве ячейки с образцом используется квадратная кювета (стандартная – 1-сантиметровая или миниатюрная);

- круглая ячейка под несколькими углами. Этот параметр используется, если в приборе Nicomp предусмотрена опция работы под несколькими углами и цилиндрическая ячейка для образца;

- цилиндрические ячейки. Истинный угол рассеивания равен внешнему углу кронштейна шагового мотора при условии, что ячейка имеет строго цилиндрическую форму и точно ориентирована, т.е. центрирована по отношению к валу шагового мотора.

2. Опция управления насосом-нагнетателем. Индикатор насоса-нагнетателя указывает, установлен ли он в устройстве Nicomp. Такой насос необходим для режима авторазбавления. В режиме авторазбавления насосом-нагнетателем можно управлять вручную либо посредством автоматического компьютерного контроллера. Посредством этой команды можно также отключить насос-нагнетатель. Работу насоса-нагнетателя необходимо приостановить, если для анализа устанавливается капельная ячейка. Если этого не сделать, произойдет переполнение устройства, которое может вызвать серьёзную поломку.

3. Настройка ширины канала. Ширина канала цифрового автокоррелятора в приборе Nicomp указывается в микросекундах, или  $\mu\text{sec}$ . В большинстве случаев система может автоматически устанавливать ширину канала. В идеале ширина канала должна быть настроена таким образом, чтобы количество затуханий в функции автокорреляции находилось в диапазоне 1.7 – 2.7.

Автоматическую настройку ширины канала можно «обойти», для чего нужно ввести необходимое значение вручную. Так следует поступать, когда проводится повторяющийся анализ сходных по свойствам образцов. Использование одной и той же ширины канала для анализа каждого образца может повысить воспроизводимость результатов.

По умолчанию в файле таблицы CW388.TBL установлена ширина канала, равная 10  $\mu\text{sec}$ , которая подходит для работы с частицами среднего размера – примерно 100 нанометров (nm), или 0,1 микрона. Если необходимо провести анализ частиц значительно меньшего размера, как, например, малые протеины или поверхностно-активные мицеллы со средними диаметрами в диапазоне 5...10 nm, то лучше воспользоваться шириной канала около 1  $\mu\text{sec}$ .

4. Настройка температуры. Посредством этой опции температуру ячейки с образцом можно уравнивать, регулируя её в диапазоне  $\pm 0,2^\circ$  с помощью термоэлектрического элемента Пельтье и контура обратной связи. Введённое значение передаётся на термостат после закрытия Меню управления. В программном обеспечении предусмотрен нижний предел в  $4^\circ\text{C}$  и верхний предел в  $60^\circ\text{C}$ .

*Внимание.* Необходимо дождаться, пока температура образца сравняется с температурой держателя ячейки. В устройстве Nicomp держатель ячейки является регулируемым компонентом; для уравнивания температуры нужно не менее 5 мин.

5. Настройка вязкости жидкости. Вязкость суспензии образца выражается в сантипуазах (сП). Для проведения анализа, основанного на динамическом рассеивании света (DLS), суспензия частиц должна быть очень

хорошо растворённой. Это необходимо, чтобы исключить погрешности, обусловленные процессами взаимодействия частиц между собой и/или многократным рассеиванием. Соответственно, вязкость, которая необходима в Меню управления, представляет собой лишь параметр чистого раствора, в котором находится взвесь частиц. Величина, равная 0,933 сР, указанная в Меню управления выше, является вязкостью воды при температуре 23 °С.

Вязкость простого разбавителя можно посмотреть в справочниках. Вместе с тем следует помнить, что вязкость многих разбавителей (включая воду) в значительной степени зависит от температуры. Значения вязкости наиболее распространённых органических разбавителей приведены в Приложении «С» [5].

6. Настройка коэффициента отражения жидкости. Этот параметр представляет собой коэффициент отражения разбавителя, в котором находится взвесь частиц при допущении, что суспензия является растворённой. Величина, равная 1,333, указанная в примере выше, является коэффициентом отражения воды. В отличие от вязкости, коэффициент отражения очень незначительно зависит от температуры. Величины наиболее распространённых органических разбавителей приведены в Приложении «D» [5].

7. Настройка заданной точки интенсивности. С помощью этой функции можно установить среднюю интенсивность рассеивания (или коэффициент фотоимпульса), которая выражается в килогерцах (kHz).

По умолчанию устанавливается величина в 300 kHz, которая подходит для работы с большинством образцов, которые адекватно рассеивают свет. Данная функция предназначена для оптимизации процесса авторазбавления и одновременно – для минимизации времени, необходимого для получения достоверных и надёжных результатов для большинства образцов.

Заданную точку интенсивности можно использовать для обоих режимов анализа образца, т.е. для авторазбавления и капельной ячейки.

8. Настройка режима авторазбавления. Интенсивность рассеивания будет расти до относительно высокого значения по мере увеличения исходной концентрации образца вследствие нагнетания образца и разбавителя через смесительную камеру и ячейку с образцом Nicomp в систему. Затем она достигнет максимальной величины, а после этого будет снижаться, по мере уменьшения концентрации образца. Когда концентрация достигнет уровня, примерно равного заданной точке интенсивности, насос Nicomp остановится. Тем самым прекратится нагнетание свежего раство-

ра в систему потока через ячейку с образцом. Затем интенсивность рассеивания стабилизируется, поскольку концентрация частиц больше не будет меняться.

9. Настройка режима капельной ячейки. При работе в автоматическом режиме (Automode) чувствительность корректируется автоматически в ходе анализа, соответственно, конечное значение интенсивности будет примерно равным значению, загруженному в качестве заданной точки интенсивности. Данное условие будет выполнено, если концентрация образца не слишком высока или низка, при этом исходная интенсивность рассеивания будет выведена из диапазона, доступного для автоматической системы.

Интенсивность можно в любой момент подкорректировать вручную следующим образом:

- после достижения концентрации образца.
- повышать или понижать интенсивность лазерного луча посредством настройки нейтрального фильтра.

10. Настройка угла рассеивания (внешний угол световода/угол рассеивания). Доступ к параметрам внешнего угла кронштейна шагового мотора и итоговому (фактическому) углу рассеивания имеется лишь в том случае, если в системе предусмотрена опция нескольких углов. По умолчанию для обоих параметров установлен угол в  $90^\circ$ , который является стандартным углом рассеивания для основной системы Nicomp.

Внешний угол можно изменить и тем самым позволить системе рассчитать итоговый (фактический) угол рассеивания, величина которого зависит от геометрии ячейки рассеивания. Внешний угол можно изменить, внося соответствующие корректировки в системном меню настойки.

### **Порядок выполнения работы**

1. Внимательно ознакомьтесь с руководством по эксплуатации лазерного анализатора частиц «Nicomp 380 ZLS».

2. Подключите систему к источнику питания в следующем порядке:
- компьютер;
  - анализатор «Nicomp»: кнопка включения питания расположена на правой задней панели устройства.

*Внимание.* Питание к анализатору «Nicomp» необходимо подключить как минимум за 30 мин до начала измерения.

3. Запустите программу для работы с «Nicomp 380».

4. Из раскрывшегося списка выберите подпункт «Control menu». Появится следующее окно (рис. 31).

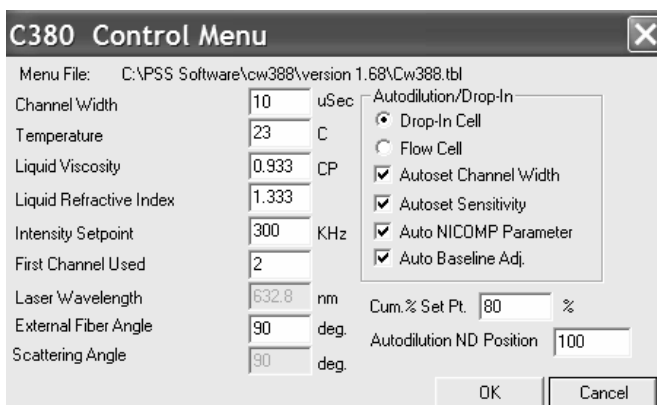


Рис. 31. Пример окна выбора начальных параметров работы прибора

Все параметры здесь являются постоянными кроме температуры (Temperature), вязкости среды (Liquid Viscosity) и коэффициента преломления среды (Liquid Refractive index). Их необходимо ввести в соответствии с таблицами приложения «В» [5].

5. Выберите функцию «Auto Print/Save Menu». Появится следующее окно (рис. 32).

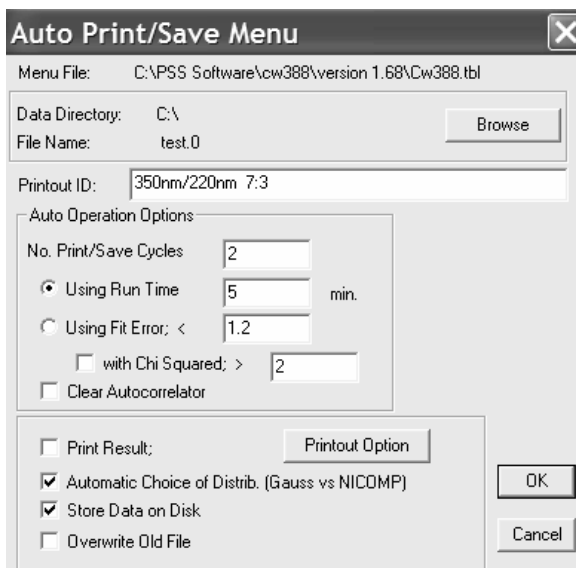


Рис. 32. Пример окна выбора параметров анализа образцов



Используйте кнопку «Browse» для указания пути, по которому данные, полученные в ходе анализа, будут сохранены на компьютер. Указанный адрес появится в строке «Data Directory».

Введите заголовок в строку «Printout ID», он будет отображаться на всех экранах с данными, а также на всех распечатках для этого образца.

В строке «Save Cycles» укажите желаемое количество циклов измерения образца. В большинстве случаев достаточно одного. В строке «Run Time» укажите время одного цикла в минутах, например 5.

6. Подготовьте испытуемый образец. Отберите примерно 1 мл суспензии в стерильный шприц и наполните стеклянную цилиндрическую пробирку на 5 мм ниже верхней кромки.

7. Отвинтите болты, удерживающие крышку приёмника образца. Протрите пробирку безворсовой салфеткой и установите её в колбодержатель. Поместите его в приёмник образца анализатора «Nicomp» и прикройте крышкой. Кювету с колбой следует располагать закрытой частью к левой стенке прибора, иначе анализ размера частиц будет невозможен!

8. Нажмите на кнопку «Clear Correlator» для очистки памяти коррелятора от возможных остатков информации после предыдущего измерения.

9. Нажмите на иконку «Start measurement» для начала измерения и следуйте программным инструкциям, появляющимся на экране. После начала измерения устройство начнёт автоматическую настройку оптимальной интенсивности. После настройки и первичного сбора данных программа переключится в режим отображения данных автоматически и выведет график распределения.

10. В процессе выполнения программа будет строить гистограмму, если её столбцы будут уходить за край зоны измерения, то необходимо изменить диапазон размеров частиц. Для этого кликните на «Nicomp Input Menu» во вкладке «Particle Sizing». Появится следующее окно (рис. 33):

– Minimum Diameter – минимальный диаметр частиц, выводимый на экран, который выражается целым числом в нанометрах;

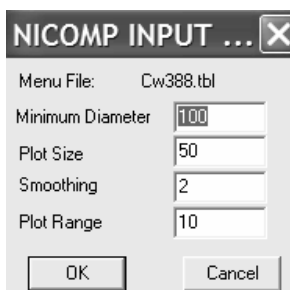


Рис. 33. Пример окна выбора масштаба измерений

– Plot Range – посредством этой функции определяется максимальный диаметр по масштабу размера в качестве множителя минимального диаметра. По умолчанию устанавливается 50, которая соответствует максимальному диаметру, который в 50 раз больше величины минимального диаметра;

– Smoothing – это экстремум сглаживания, равный числу от 1 до 6. Оптимальным выбором для большинства измерений является величина 3;

– Plot Size – посредством этого параметра задаётся количество секторов, на которые делится ось диаметров частиц. Оптимальным значением является 45, максимальным 60.

11. В ходе измерения на экране может появиться предупреждение, которое указывает, какая из двух аппроксимаций данных (Гауссово распределение или метод Nicomp) больше всего подходит, исходя из оценки значения критерия хи-квадрат (Chi Squared) (рис. 34).

12. После завершения измерения «Nicomp» выдаст сообщение об окончании процесса сбора данных. По результатам исследования строится гистограмма распределения частиц по размерам. Отображаемую информацию можно менять при помощи вкладки «Display». Данные команды выводят различную информацию, для возврата в стандартный дисплей распределения нужно нажать на клавишу «Show Distributions». Существует несколько видов измерения, между которыми можно переключаться при помощи клавиши «Change weighting»:

– распределение по объёму (Volume-weighted) – отображается относительный объём частиц в сопоставлении с диаметром (рис. 35).

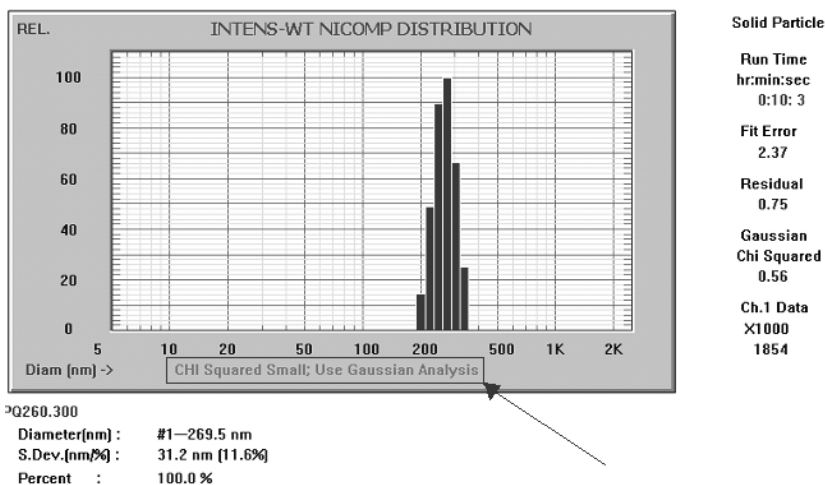
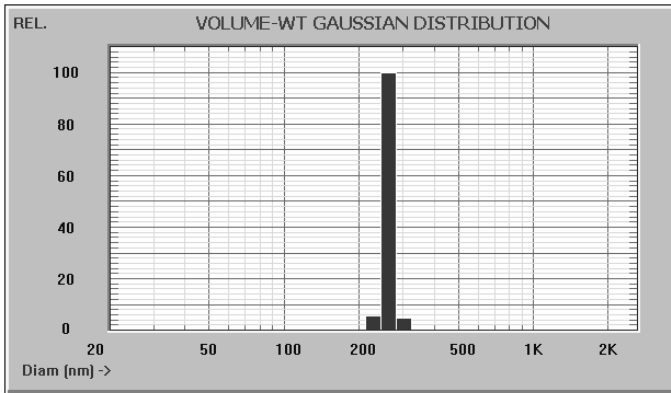


Рис. 34. Пример окна выбора аппроксимаций данных



Solid Particle

Run Time  
hr:min:sec  
0:10:3

Chi Squared  
0.56

Auto B.Adj.  
0.08 %

Ch.1 Data  
X1000  
1854

Mean  
Diff. Coeff.  
cm2/sec  
1.7e-008

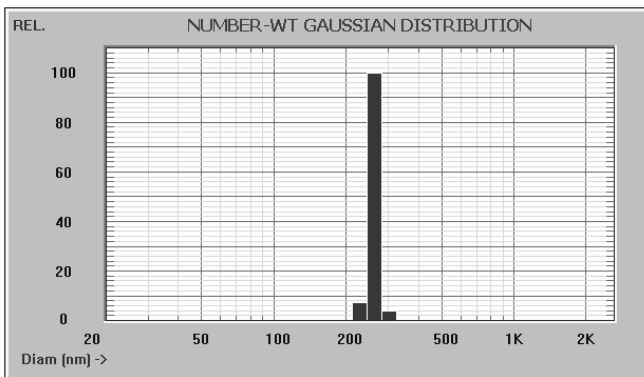
PQ260.300

Mean Diam.(nm) X      Coeff. of Var'n. =      Std. Dev.(nm)  
263.1                              0.059                              15.520

Рис. 35. Пример окна построения гистограммы распределения по объёму

– распределение по количеству (Number-weighted) – отображается относительное количество частиц образца, подвергаемого анализу, в сопоставлении с диаметром (рис. 36);

– распределение по интенсивности (Intensity-weighted) – отображается относительная интенсивность рассеянного света в сопоставлении с диаметром частиц образца (рис. 37).



Solid Particle

Run Time  
hr:min:sec  
0:10:3

Chi Squared  
0.56

Auto B.Adj.  
0.08 %

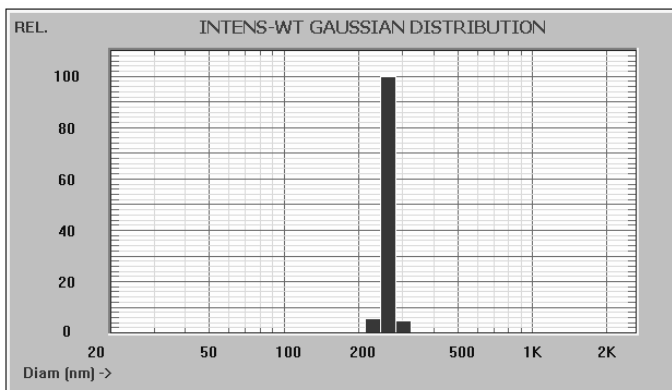
Ch.1 Data  
X1000  
1854

Mean  
Diff. Coeff.  
cm2/sec  
1.7e-008

PQ260.300

Mean Diam.(nm) X      Coeff. of Var'n. =      Std. Dev.(nm)  
261.4                              0.059                              15.420

Рис. 36. Пример окна построения гистограммы распределения по количеству



Solid Particle  
 Run Time  
 hr:min:sec  
 0:10:3  
 Chi Squared  
 0.56  
 Auto B.Adj.  
 0.08 %  
 Ch.1 Data  
 X1000  
 1854  
 Mean  
 Diff. Coeff.  
 cm2/sec  
 1.7e-008

PQ260.300

Mean Diam.(nm) ×	Coeff. of Var'n. =	Std. Dev.(nm)
263.0	0.059	15.518

**Рис. 37. Пример окна построения гистограммы распределения по интенсивности**

### Содержание отчёта

1. Краткое описание и схема экспериментальной установки.
2. Краткое описание и основные характеристики исследуемого материала.
3. Распечатка результатов анализа, представляющих собой гистограммы распределения частиц по объёму, количеству и интенсивности в сопоставлении с диаметром частиц образца.
4. Выводы по работе.

### Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к классу наноматериал?
2. Какие материалы могут быть исследованы на анализаторе частиц?
3. Объясните принцип работы анализатора частиц «Nisomp 380».
4. Какие виды аппроксимаций данных используются при анализе образцов?
5. В чём заключается предварительная подготовка образцов?
6. Какова конструкция анализатора?
7. Какие виды измерений можно проводить на анализаторе?
8. Каков порядок проведения измерения?

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ  
НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ ПЭ 5400 В**

*Цель работы:* изучение принципа действия, устройства и работы спектрофотометра ПЭ 5400В, предназначенного для измерения коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения (рис. 38).

*Оборудование и принадлежности:* лабораторный спектрофотометр ПЭ 5400В в составе: оптико-механического и электронного узлов, системы управления и подготовки данных (персональный компьютер).



**Рис. 38. Спектрофотометр ПЭ 5400В**

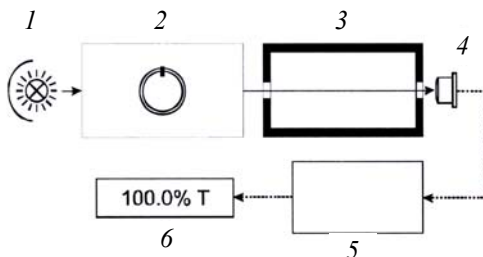
**Методические указания к работе**

*1. Устройство и принцип работы.*

*1.1. Составные части.*

Спектрофотометр состоит из следующих основных частей (рис. 39):

- галогенная лампа, как источник света;
- монохроматор для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
  - кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
  - детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
  - электроника, обеспечивающая проведение измерений и управление работой прибора;
  - индикатор для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.



**Рис. 39. Функциональная схема спектрофотометра:**

1 – источник света; 2 – монохроматор; 3 – кюветное отделение; 4 – детектор;  
5 – электронная схема; 6 – индикатор

## 1.2. Принцип действия.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока  $\Phi_0$ , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока  $\Phi$ , прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки  $\Phi_0$  и  $\Phi$  преобразуются фотоприёмником в электрические сигналы  $U_0$ ,  $U$ . Также измеряется  $U_T$  – сигнал от неосвещённого приёмника. По величинам этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

## 1.3. Формулы, используемые при расчётах и обработке результатов измерений.

Коэффициент пропускания  $\tau$ , %, исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} 100\% = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T} 100\% .$$

Оптическая плотность  $A$ , безразмерная величина:

$$A = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{U_0 - U_T}{U - U_T} .$$

Концентрация  $C$

$$C = KA + B ,$$

где  $K$  и  $B$  – коэффициенты.

Расчёт концентрации по квадратичной зависимости реализован в поставляемом с прибором программном обеспечении для персонального компьютера.

## 2. Указание мер безопасности.

Данный спектрофотометр соответствует ГОСТ Р 51350–99 «Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Общие требования безопасности». Для обеспечения безопасных условий работы обслуживающего персонала необходимо соблюдать следующие указания:

- перед началом работы спектрофотометр должен быть заземлён (занулён);
- некоторые химические реактивы, используемые в спектрофотометрии, являются едкими и/или легко воспламеняющимися, а пробы могут быть радиоактивными, токсичными или потенциально заразными. Следует проявлять осторожность при проведении лабораторных процедур, при обращении с этими химическими реактивами.

## 3. Подготовка к работе.

Для того чтобы получить наилучшие метрологические характеристики спектрофотометра, держите его как можно дальше от любых магнитных и электрических полей или электроприборов, производящих высокочастотные поля.

## 4. Порядок работы.

### 4.1. Описание кнопок.



**Рис. 40.** Панель управления спектрофотометра ПЭ-5400В

На рисунке 40 изображена панель управления прибора. Пользователь может производить все операции путём нажатия соответствующих клавиш и видеть все результаты на ЖК-дисплее:

- |                      |  |
|----------------------|--|
| «ПЕРЕХОД $\lambda$ » | – установка длины волны;   |
| «РЕЖИМ»              | – режимы работы;   |
| «НОЛЬ»               | – обнуление (установка 0% $T$ и 0 $A$ и компенсация темнового тока); |
| «ПЕЧАТЬ»             | – печать результатов работы;   |

- « ▲ », « ▼ » – клавиши прокрутки для выбора значения/функции;  
«—» – клавиши выбора действий.

Варианты действий появляются в нижней части дисплея. Позиции клавиш соответствуют позициям вариантов действий, обозначенных на дисплее.

Примечание: в дальнейшем для простоты мы будем обозначать левую клавишу «—» как «F1» и правую клавишу «—» как «F2».

#### 4.2. Включение спектрофотометра:

- 1) включите спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора;
- 2) на дисплее начинает отображаться ход процедуры самотестирования;
- 3) при завершении самотестирования на дисплее отображается главное меню.

**Внимание.** Во время выполнения самотестирования кюветное отделение прибора должно быть пустым. В это время также не следует открывать крышку кюветного отделения.

#### 4.3. Основные функции.

##### 4.3.1. Установка длины волны.

Нажмите кнопку «ПЕРЕХОД  $\lambda$ » для перехода в меню установки длины волны. Далее нажимайте кнопки «▲» или «▼» для выбора требуемой длины волны, затем нажмите (F1) для подтверждения операции. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в главное меню. Если вы не хотите изменять длину волны, нажмите кнопку (F2) для отмены изменений и возврата в главное меню.

**Внимание.** После изменения длины волны прибор автоматически выполняет процедуру обнуления, поэтому рекомендуется предварительно поместить в рабочую зону кювету с раствором сравнения. В противном случае в дальнейшем будет необходимо выполнить обнуление с помощью кнопки «НОЛЬ».

##### 4.3.2. Установка 0A/100%T (обнуление).

Поместите кювету с раствором сравнения на пути светового пучка и нажмите кнопку «НОЛЬ» для установки 0A/100%T.

##### 4.3.3. Режимы работы и параметры.

Нажмите клавишу «РЕЖИМ» для перехода в меню выбора параметров и режимов, используйте клавиши «▲» и «▼» для выбора нужной функции, затем нажмите кнопку (F1) для перехода в соответствующий режим или изменения выбранного параметра.



### Режим измерения

Установите курсор на пункт меню «Режим измерения» и нажмите (F1), появится меню выбора режимов отображения результатов измерений (рис. 41).



Рис. 41. Режимы работы

Установите курсор на пункт меню «Режим измерения» и нажмите [OK] (F1), появится меню выбора режимов отображения результатов измерений (рис. 42).



Рис. 42. Режим измерения

С помощью клавиш прокрутки «▲» и «▼» выберите нужный режим и нажмите кнопку [OK] (F1) для подтверждения выбора. При подтверждении напротив выбранного режима появляется символ «✓», при нажатии кнопки [Отмена] (F2) происходит возврат в предыдущее меню.

### Галогенная лампа

Установите курсор на пункт «Галогенная лампа» и нажмите (F1), появится меню управления галогенной лампой (рис. 43).

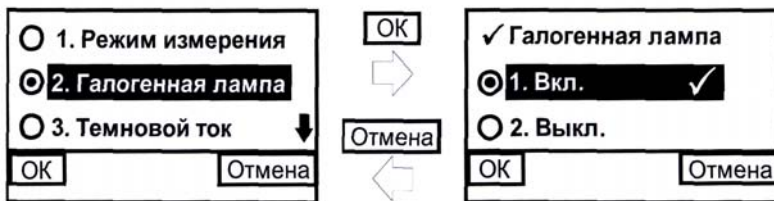


Рис. 43. Управление галогенной лампой

Выберите необходимый режим работы галогенной лампы и нажмите **OK** (F1) для подтверждения выбора, или нажмите **Отмена** (F2) для возврата в предыдущее меню.

#### *Темновой ток*

Эту функцию следует использовать при изменении условий окружающей среды. Установите курсор на пункт меню «Темновой ток» и нажмите **OK** (F1), прибор выполнит компенсацию темнового тока и вернётся в меню выбора режимов и параметров. Для возврата в предыдущее меню нажмите кнопку (F2).

#### *Переустановка длин волн*

Установите курсор на пункт меню «Сброс дл. волны» и нажмите **OK** (F1), прибор начинает калибровку шкалы длин волн (рис. 44), после чего автоматически возвращается в предыдущее меню.

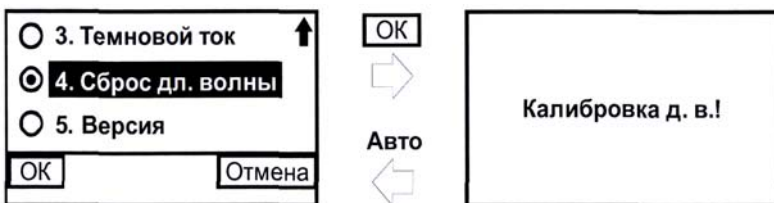


Рис. 44. Калибровка длин волн

#### *Версия*

Установите курсор на пункт меню «Версия» и нажмите **OK** (F1), на дисплее отобразится модель прибора, а также версии программного и аппаратного обеспечения. Для возврата в предыдущее меню нажмите любую клавишу.

#### 4.4. Общие положения при измерениях:

- используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;
- рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться спиртоэфирной смесью;
- при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);
- наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;
- жидкость наливается в кюветы по риску или примерно на 3/4 высоты кюветы, если риска отсутствует, так как в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам, что создаёт впечатление протекания кюветы;
- рекомендуется закрывать кюветы крышками.

#### 4.5. Подготовка кювет.

##### 4.5.1. Подготовка кюветы с раствором сравнения.

Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) – раствор, по отношению к которому производятся измерения. Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

##### 4.5.2. Подготовка кюветы с исследуемым раствором.

Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите её салфеткой снаружи.

#### 4.6. Определение коэффициента пропускания и оптической плотности.

##### 4.6.1. Переход в основной режим.

В спектрофотометре ПЭ-5400В реализованы два режима работы: «Основной» и «Количественный». Определение коэффициента пропускания и оптической плотности производится в основном режиме. Сначала установите требуемую длину волны (см. п. 4.3.1). Ручкой для перемещения кюветодержателя подведите кювету с раствором сравнения в рабочую зону и нажмите кнопку «Основной» (F1). После автоматического выполнения обнуления прибор переходит в основной режим работы.

##### 4.6.2. Измерение.

Подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором и нажмите кнопку Изм. (F1) для проведения измерения. Результаты измерения отобразятся на дисплее, а образцу автоматически будет присвоен номер (рис. 45).

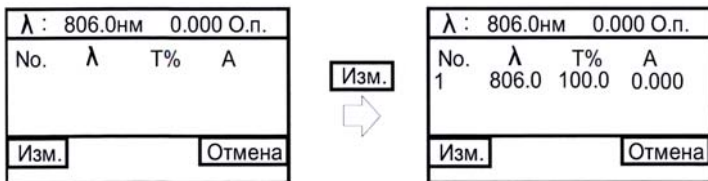


Рис. 45. Проведение измерений

Повторяйте указанные действия для проведения измерений других образцов, результаты будут нумероваться в порядке увеличения. В памяти прибора может храниться до 200 измерений, по три измерения на экране. Для выбора нужной строки используйте клавиши прокрутки «▲» и «▼». При необходимости сменить длину волны и выполнить обнуление, нужно использовать кнопки «ПЕРЕХОД λ» и «НОЛЬ». Для возврата в главное меню нажмите кнопку Отмена (F2).

#### 4.6.3. Печать и удаление результатов измерений.

Нажмите кнопку «ПЕЧАТЬ», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения. Установите маркер на необходимый пункт, затем нажмите ОК (F1) для подтверждения.

Пункт 1 означает печать и удаление всех данных после печати.

Пункт 2 означает, что все данные будут удалены из памяти прибора без печати.

Пункт 3 означает возврат в предыдущее меню, без совершения каких-либо операций с данными, для этого также можно нажать кнопку Отмена (F2).

#### 4.7. Определение концентрации растворов.

Измерения значений концентрации неизвестных проб производятся в количественном режиме по градуировочному уравнению  $C = KA + B$ , где  $C$  – концентрация;  $A$  – оптическая плотность;  $K$  и  $B$  – коэффициенты.

##### 4.7.1. Переход в количественный режим.

Находясь в главном меню, нажмите кнопку Колич (F2) для перехода в количественный режим. Вы можете выбрать одну из трёх операций (рис. 46): создание, загрузка или удаление из памяти прибора градуировочной кривой.



Рис. 46. Меню работы с градуировками

#### 4.7.2. Создание градуировочной кривой.

Используя кнопки прокрутки «▲» и «▼», переместите маркер на первый пункт и нажмите **[OK]** (F1) для подтверждения. Отобразится меню выбора операций построения градуировочной кривой. Если уравнение кривой известно, то можно выбрать пункт «Коэффициент», ввести все необходимые коэффициенты градуировочного уравнения и приступить к измерению неизвестных образцов. Если уравнение неизвестно, то необходимо построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов. Для построения кривой может быть использовано до 9 стандартных образцов.

##### 4.7.2.1. Коэффициент.

1. Установите курсор на пункт меню «Коэффициент», нажмите (F1), на дисплее отобразится меню установки длины волны (рис. 47).



Рис. 47. Меню установки рабочей длины волны

2. Используя клавиши прокрутки «▲» и «▼», установите необходимое значение длины волны и нажмите **[OK]** (F1). Появится меню задания коэффициента (рис. 48).



Рис. 48. Меню ввода коэффициентов (K и B)

### Задание коэффициента $K$

На экране появляются пять нулей, курсор находится на первом нуле (рис. 48). Используйте клавиши прокрутки «▲» и «▼» для задания первой цифры (1 – 9) и нажмите ОК (F1) для подтверждения выбора, после чего курсор автоматически переместится на следующую позицию. Значения позиций со второй по пятую можно также задать в диапазоне 0...9 и десятичный разделитель. Присвойте значения этим позициям тем же путём, что и для первой.

### Задание коэффициента $B$

Когда последнее число коэффициента  $K$  будет задано путём нажатия кнопки ОК (F1), на дисплее отобразится меню задания коэффициента  $B$  (рис. 48). Здесь в первой позиции может быть «+» либо «-», все остальные позиции коэффициента  $B$  задаются так же, как и для коэффициента  $K$ . После того как последняя позиция будет задана и подтверждена нажатием кнопки ОК (F1), на дисплее появится график градуировки (рис. 49).

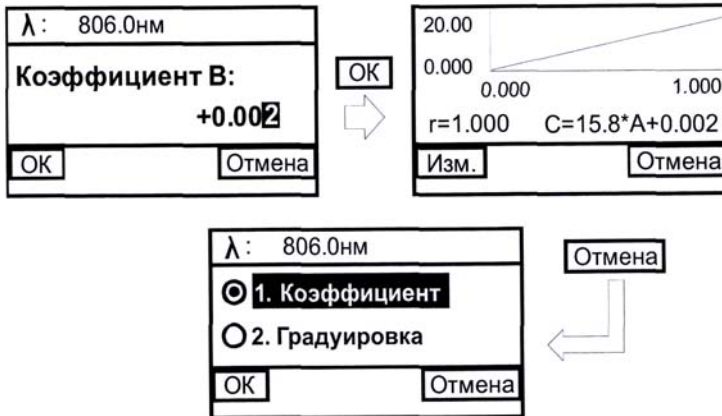


Рис. 49. График градуировки

#### 4.7.2.2. Проведение измерений.

Полученную градуировку можно использовать для определения концентрации неизвестных образцов. Для этого необходимо подвести рабочую кювету с исследуемым раствором и нажать кнопку Изм. (рис. 50).

#### 4.7.2.3. Печать.

Нажмите кнопку «ПЕЧАТЬ», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (см. п. 4.6.3).



**Рис. 50. Проведение измерений**

#### 4.7.2.4. Градуировка.

В этом режиме можно построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов (до 9 стандартных образцов).

Измерение раствора сравнения.

Установите курсор на пункт меню «Градуировка» и нажмите (F1). Далее система попросит вставить в кюветное отделение раствор сравнения:

- поместите кювету сравнения на путь светового пучка и закройте кюветный отсек;
- нажмите кнопку «ПЕРЕХОД  $\lambda$ » для установки нужной длины волны (см. п. 4.3.1);
- затем нажмите **[OK]** (F1) для выполнения обнуления.

Измерение оптической плотности стандартных растворов.

После обнуления система попросит вас вставить в кюветное отделение стандартные растворы. Используйте клавиши прокрутки «▲» и «▼» для введения количества стандартных образцов, которые будут использованы, затем нажмите **[OK]** (F1).

Примечание: количество стандартных растворов не должно превышать 9.

Ввод концентрации и измерение стандартных образцов.

Далее необходимо выполнить последовательное измерение оптической плотности стандартных образцов, при этом перед измерением каждого образца нужно ввести значение его концентрации. Процедура ввода значений аналогична процедуре ввода коэффициентов. Каждое измерение выполняется автоматически после ввода и подтверждения последней цифры концентрации текущего образца.

Построение градуировочного графика.

После завершения измерения последнего стандартного раствора на дисплее отобразится градуировочный график и будет выведено градуировочное уравнение (рис. 51).



Рис. 51. Построение графика градуировки

Эти данные будут автоматически сохранены в памяти прибора. В памяти спектрофотометра может быть сохранено до 200 наборов данных.

#### 4.7.2.5. Процедура измерения рабочих растворов.

Вставьте образец с неизвестной концентрацией в кюветодержатель, закройте кюветный отсек и поместите образец на путь светового пучка. Нажмите клавишу **Изм.** (F1) для проведения измерения. Результаты будут показаны на дисплее (рис. 52).



Рис. 52. Измерение рабочих растворов



#### 4.7.2.6. Печать.

Для того чтобы распечатать результаты измерений и градуировочный график, нажмите кнопку «ПЕЧАТЬ», на дисплее отобразится меню печати и удаления результатов измерения (см. п. 4.6.3).

#### 4.7.2.7. Извлечение нужной градуировки из памяти прибора.

Все градуировки, полученные в результате измерений, автоматически сохраняются в памяти прибора. Из главного меню перейдите в количественный режим (см. п. 4.7.1). Выберите пункт меню «Загрузить град.» и нажмите **[OK]** (F1). На дисплее появится список сохранённых градуировок (рис. 53).

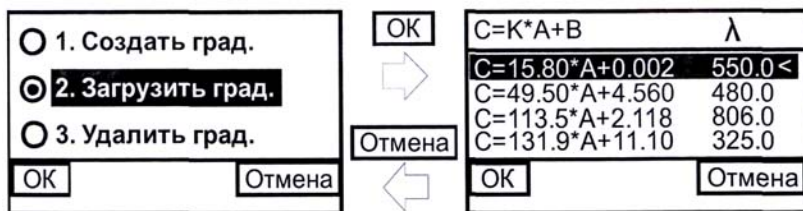


Рис. 53. Загрузка градуировки

Используя кнопки прокрутки «▲» и «▼», установите маркер на нужное уравнение, затем нажмите **[OK]** (F1) для подтверждения выбора. Прибор перейдёт в режим измерений по выбранной градуировке (рис. 54).

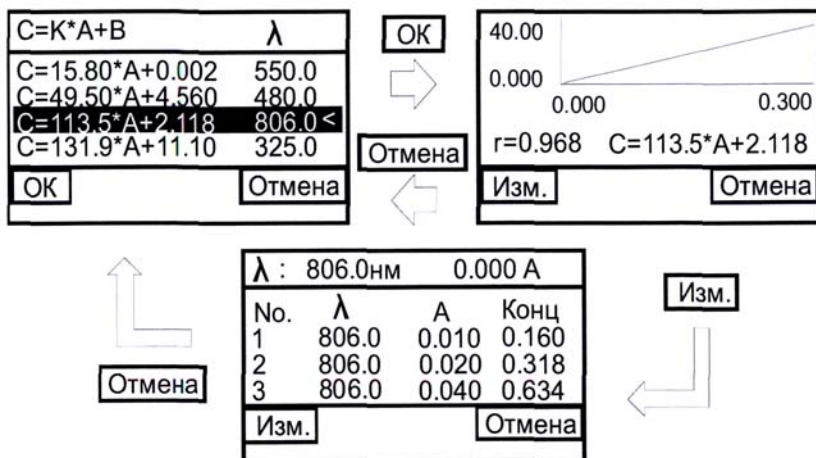


Рис. 54. Измерения по выбранной градуировке

#### 4.7.2.8. Удаление градуировки из памяти прибора.

Используя кнопки прокрутки «▲» и «▼», установите маркер на пункт меню «Удалить град.», затем нажмите ОК (F1) для подтверждения выбора, после чего появится список сохранённых градуировок. Установите маркер на уравнение градуировки, которую требуется удалить, и нажмите ОК (F1). Отмеченная градуировка будет удалена, также из памяти прибора будут удалены результаты измерений, произведённые по данной градуировке.

#### 4.8. Вывод и обработка данных.

Программное обеспечение реализует следующие аналитические методы:

- Количественный анализ: измерение концентрации на одной или нескольких (до 3-х) длинах волн из диапазона 325...1000 нм. Построение градуировочной кривой прямым вводом коэффициентов или автоматически путём измерения образцовых растворов (до 20 растворов). Возможны следующие варианты градуировочного уравнения: линейное, линейное через 0, квадратичное.

- Кинетика: измерение значений пропускания или оптической плотности раствора в течение задаваемого времени с задаваемым интервалом.

### Содержание отчёта

1. Краткое описание и принципиальная схема экспериментальной установки.
2. Краткое описание и основные характеристики исследуемого материала.
3. Распечатка результатов анализа, представляющих собой полученные графики и состав исследуемого материала.
4. Выводы по работе.

### Контрольные вопросы

1. Какие материалы относятся к классу наноматериал?
2. Какие материалы могут быть исследованы на анализаторе частиц?
3. Объясните назначение спектрофотометра.
4. Поясните область применения спектрофотометра.
5. Какая зависимость используется для определения концентрации?
6. Какова конструкция спектрофотометра?
7. Поясните функциональную схему работы спектрофотометра.
8. Каков спектральный диапазон анализатора?
9. Каково количество стандартных растворов, применяемых при анализе?
10. Каков порядок проведения измерения?

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО МЕТАЛЛОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

*Цель работы:* изучение кинетических закономерностей синтеза наноразмерного катализатора термическим методом; приобретение практических навыков тарировки простейших первичных преобразователей; определение убыли массы исходного прекурсора во времени по результатам видеосъёмки.

*Оборудование и материалы:* вертикальный трубчатый реактор; измерительное устройство в виде пружины с линейной жёсткостью в диапазоне измерений; видеокамера; набор разновесов класса точности М1; персональный компьютер с пакетом обработки табличных данных (Microsoft Excel) и программой обработки видео (VirtualDub); исходный катализаторный прекурсор.

### **Методические указания**

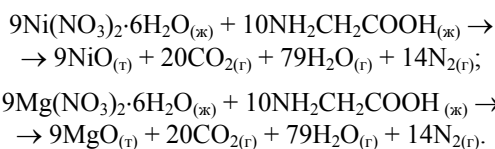
1. *Общие сведения по термическому методу получения наноразмерного металлоксидного катализатора.*

Синтез УНМ является трёхстадийным процессом, который включает этапы приготовления катализатора, газофазное химическое осаждение углерода в присутствии катализатора и очистку от катализатора и примесей.

Очевидно, что важнейшим условием, определяющим структуру и качество УНМ, является состав и способ получения катализатора. Для приготовления эффективного гетерогенного катализатора синтеза УНМ необходимо не только найти состав и количество активных компонентов, но и рационально разместить их в объёме носителя, т.е. обеспечить оптимальные условия химического осаждения, а также тепло- и массообмена при пиролизе углеродсодержащих газов. Для получения катализатора с наноразмерными активными центрами, оптимально размещёнными в пористом носителе, необходима разработка нового высокоэффективного оборудования.

Одним из эффективных способов получения оксидных катализаторов синтеза УНМ с высокой удельной поверхностью и пористостью является термический метод. Он описан в работах Патила [32, 33] и с успехом используется для получения наноразмерных оксидов алюминия, иттрия, циркония, церия. Способ получения катализатора применительно к синтезу УНМ [34] заключается в приготовлении водного раствора нитратов металлов с различными органическими соединениями (азотнокислый аммоний, глицин, лимонная кислота и др.) с последующим термическим воздействием на смесь ( $t = 400 \dots 650$  °C). В результате подвода тепла смесь вскипает, вспенивается и подвергается бурному тлеющему горению

с выделением тепла и газообразных продуктов реакции. Описанный способ получения катализатора достаточно легко реализуется в лабораторных условиях с использованием муфельной печи. Например, для проведения газофазного химического осаждения углерода на катализаторе при получении УНМ в лаборатории синтеза углеродных наноструктурных материалов Тамбовского государственного технического университета с успехом применяется катализатор, получаемый термическим разложением смеси  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (55%),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10%),  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (35%) и  $\text{H}_2\text{O}$ . Ёмкость с приготовленным раствором вносится в печь, нагретую до  $650^\circ\text{C}$ , и выдерживается в течение 20 мин. В результате образуется катализатор  $\text{NiO}/\text{MgO}$  по реакциям:



В качестве активных центров катализатора выступают частицы оксида никеля, а носителем является оксид магния. После измельчения катализатор представляет собой полидисперсный порошок (рис. 55).

Недостатками такого способа получения катализатора для синтеза УНМ являются: периодичность процесса и малая производительность; высокое энергопотребление; сложность контроля и регулировки процесса термического разложения; неравномерный подвод тепла и, как следствие, потери катализатора в результате неравномерного вспенивания; необходимость измельчения и классификации катализатора.

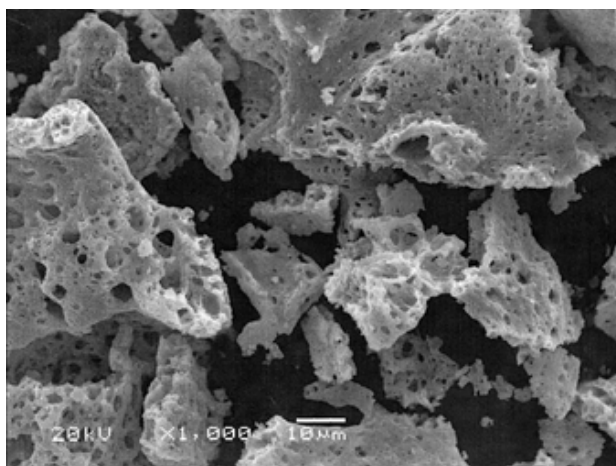
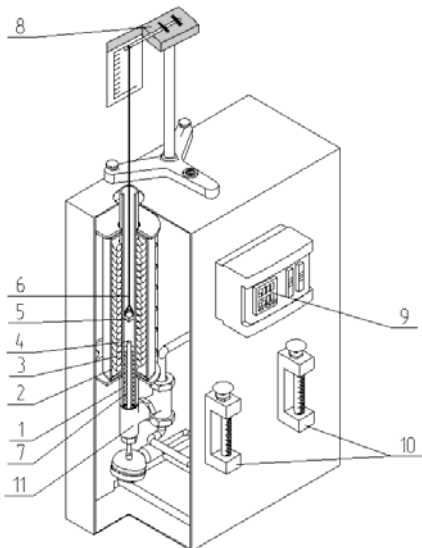


Рис. 55. Микроструктура катализатора

Указанные недостатки могут быть устранены при использовании для получения катализатора аэрозольных технологий, в которых реализуется воздействие высокоскоростного нагретого потока газа на мелкодисперсную фазу капель прекурсора. Однако для расчёта аэрозольных аппаратов и установления всех стадий происходящих процессов термического разложения исходного прекурсора, выделения лимитирующих из них и выбора рациональных режимов реализации метода необходимы кинетические исследования для различных рецептур катализатора и режимов проведения процесса.

Необходимость проведения экспериментальных исследований объясняется сложностью происходящих тепловых процессов с участием химических реакций. Так, из стехиометрических уравнений следует, что на 1 моль твёрдого катализатора образуется 12,5 молей газообразных продуктов, а в ходе экспериментов для описанной рецептуры получено, что масса оксидного катализатора падает более чем в 7,7 раза по сравнению с массой исходного прекурсора.

Для кинетических исследований термического способа получения катализатора на базе вертикального трубчатого реактора синтеза УНМ была изготовлена экспериментальная установка (рис. 56), в которой торсионные весы из-за малого диапазона измерений были заменены измерительным устройством в виде пружины с линейной жёсткостью в диапазоне экспериментальных нагружений.



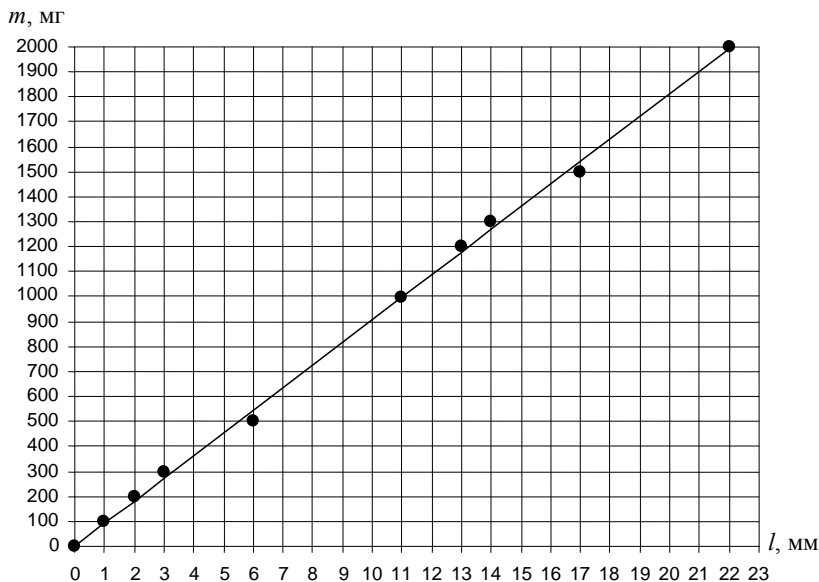
**Рис. 56. Установка для изучения кинетики процесса получения катализатора:**

1 – реактор; 2 – нагревательный элемент; 3 – теплоизоляция; 4 – термопара;  
5 – катализаторная ёмкость; 6 – нить подвеса; 7 – насадка; 8 – измерительное устройство; 9 – измеритель-регулятор; 10 – ротаметры; 11 – штуцер для подачи газов

Для измерительного устройства была снята зависимость нагрузка (масса) – изгиб пружины (перемещение указателя на конце пружины) для того, чтобы в дальнейшем имелась возможность пересчитать перемещение в убыль массы в процессе термического воздействия на катализаторный прекурсор (рис. 57).

Была проведена серия экспериментов по получению кинетических кривых. В ходе опытов подготавливалась ёмкость с заданной массой катализаторного прекурсора, включался обогрев реактора до 650 °С, настраивалась видеокамера для съёмки в режиме реального времени перемещения указателя пружины на фоне измерительной шкалы. После достижения заданной температуры катализаторная ёмкость помещалась в полость реактора и начиналась видеозапись. В результате раскадровки полученного видеоряда и обработки данных получены типичные кинетические кривые, представленные на рис. 58, 59.

Таким образом, в процессе термического получения оксидного NiO/MgO катализатора можно выделить три периода: прогрев, испарение влаги и собственно химическая реакция горения. При этом в случае малых объёмов загрузки катализаторного прекурсора лимитирующей стадией является период испарения влаги, а прогрев и химическая реакция горения соизмеримы по времени.



**Рис. 57. Результаты тарировки измерительного устройства:**

● – экспериментальные точки;

— — аппроксимирующая зависимость  $m = 90,68l$  ( $\sigma = 7,934$ )

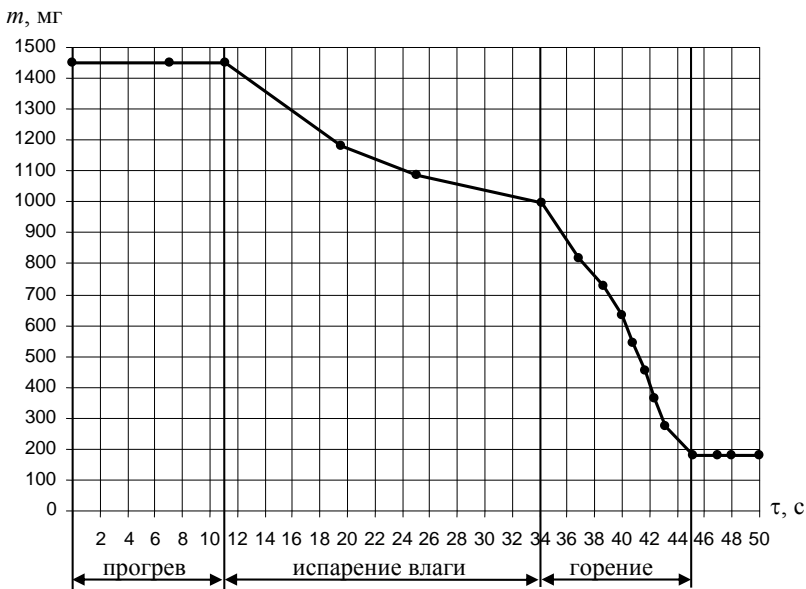


Рис. 58. Кривая убыли массы в процессе термического получения катализатора ( $m_0 = 1,451$  г)

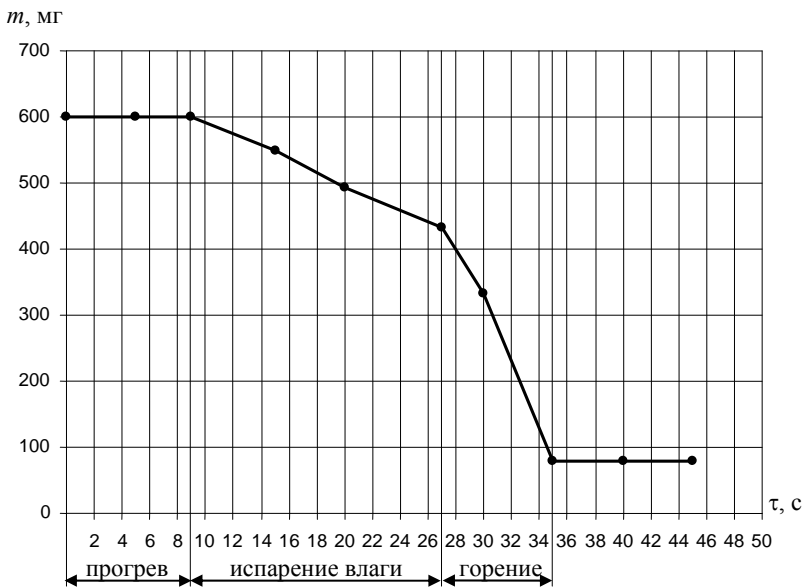


Рис. 59. Кривая убыли массы в процессе термического получения катализатора ( $m_0 = 0,6$  г)

Предложенный метод термогравиметрического анализа позволяет простыми и доступными средствами определить необходимые характеристики наноразмерных металлоксидных систем и создать предпосылки для расчёта оборудования синтеза катализатора.

## 2. Порядок выполнения работы.

2.1. Построение тарировочной зависимости для измерительного устройства:

1) отсоединить измерительное устройство 8 (рис. 56), состоящее из стойки, пружины, измерительной шкалы, нити подвеса 6 и катализаторной ёмкости 5, от установки и переместить его на стол так, чтобы нить с ёмкостью свободно свисала;

2) подготовить набор разновесов, обеспечив возможность нагружения измерительного устройства массами: 100, 200, 300, 500, 1000, 1200, 1300, 1500 и 2000 мг;

3) последовательно помещая различные разновесы в катализаторную ёмкость, зафиксировать перемещение конца пружины на измерительной шкале. Результаты измерений для заданных фиксированных масс свести в табл. 3;

### 3. Результаты тарировки

Масса $m$ , мг	100	200	300	500	1000	1200	1300	1500	2000
Перемещение указателя $l$ , мм									

4) с использованием персонального компьютера и табличного процессора Microsoft Excel по опытным данным построить расположение экспериментальных точек и найти аппроксимацию в виде линейной зависимости. Поместить на диаграмме уравнение прямой  $m = f(l)$  и величину достоверности аппроксимации.

## 2.2. Построение кинетических кривых:

1) поместить в катализаторную ёмкость заданную массу катализаторного прекурсора  $m_0$ ;

2) включить обогрев реактора и подачу воздуха с заданным расходом;

3) подготовить видеокамеру для съёмки в режиме реального времени перемещения указателя пружины на фоне измерительной шкалы;

4) после достижения заданной температуры (650 °С) установить измерительное устройство с катализаторной ёмкостью на установку, обес-



печивая размещение катализаторной ёмкости и нити подвеса строго по оси реактора;

5) включить запись видео;

6) провести визуальное наблюдение перемещения указателя до момента времени, когда пружина зафиксируется в устойчивом положении, характеризующем окончание процесса синтеза металлоксидного наноразмерного катализатора;

7) отключить нагрев реактора и прекратить видеосъёмку;

8) охладить реактор потоком воздуха до 40...60 °С;

9) отключить подачу воздуха и обесточить установку;

10) перенести запись видеофайла на персональный компьютер;

11) с использованием персонального компьютера и программы VirtualDub открыть видеофайл с записью эксперимента;

12) снять показания положения указателя на фоне измерительной шкалы с интервалом 4 – 5 с путём установки регулятора поиска программы VirtualDub в нужное положение (контроль осуществлять по Frame Indicator). Результаты свести в табл. 4;

#### 4. Результаты эксперимента

Время $\tau$ , с	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$\tau_4$	...	...	$\tau_n$
Положение указателя на измерительной шкале $l$ , мм							
Масса $m = f(l)$ , мг							

13) с использованием тарировочной зависимости рассчитать массу материала в катализаторной ёмкости для каждого  $l_i$  и заполнить третью строку табл. 4;

14) табличные данные в формате время ( $\tau$ ) – масса ( $m$ ) перенести в программу Microsoft Excel и построить кривую убыли массы в процессе термического получения катализатора;

15) на графике выделить зоны прогрева, испарения влаги и горения и определить лимитирующую стадию процесса (самую длительную по времени);

16) составить отчёт, содержащий необходимые таблицы, расчёты, графические данные и выводы.

## Контрольные вопросы

1. Стадии синтеза УНМ.
2. Сущность термического метода получения металлоксидных наноразмерных катализаторов.
3. Исходные компоненты катализаторного прекурсора и состав продукта.
4. Какие газообразные компоненты образуются в процессе синтеза катализатора?
5. Зачем строятся тарировочные прямые для измерительного устройства?
6. Назначение видеосъёмки в процессе исследования кинетических закономерностей термического метода получения катализатора.
7. Какие основные стадии проходят при термическом воздействии на катализаторный прекурсор?
8. Конструкция установки и измерительного устройства.
9. Какие программные продукты можно использовать для автоматизации процесса построения кинетических кривых?
10. Порядок проведения измерений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

В заключение необходимо ещё раз подчеркнуть, что развитие науки о наноматериалах и, прежде всего, об углеродных даст возможность получения инновационной продукции и решения проблемы создания материалов и устройств с новыми качественными характеристиками, основанными на наноразмерных эффектах.

Успех в развитии наноиндустрии определится, по сути, решением двух основных проблем. Это разработка надёжных способов получения наноматериалов и нанообъектов с требуемыми свойствами и создание новых и развитие существующих методов нанодиагностики. Данное пособие позволяет решить часть обозначенных проблем и стимулировать научную деятельность студентов, аспирантов и молодых учёных в области нанотехнологий и смежных дисциплин, а также способствует формированию следующих компетенций:

- способности к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов;

- способности планировать и проводить эксперименты в области нанотехнологии, обрабатывать и анализировать их результаты;

- готовности к работе на современном исследовательском оборудовании диагностики материалов и компонентов нано- и микросистемной техники;

- готовности организовывать производство, метрологическое обеспечение технологического процесса, использовать типовые и разрабатываемые методы контроля качества и сертификации изделий в области нанотехнологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. **Руководство** пользователя по работе с программой «Сорбтометр». КНГУ 101.00.00.00 РП. – Новосибирск : Изд-во ЗАО «Катакон», 2007. – 55 с.
2. **ГОСТ 23401–90**. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности.
3. **ГОСТ 13144–79**. Графит. Методы определения удельной поверхности.
4. **Лазерные** анализаторы частиц «Микросайзер» модели 201А и 201С. Руководство по эксплуатации С 201.001.РЭ. – Санкт-Петербург, 2008. – 27 с.
5. **Анализатор** частиц «NICOMP 380 ZLS». Руководство по эксплуатации.
6. **Паспорт** и руководство по эксплуатации спектроферометра ПЭ 5400В. – Санкт-Петербург : ЗАО «НПО Экрос», 2008. – 40 с.
7. **Золотухин, И. В.** Новые направления материаловедения : учебное пособие / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж : ВГУ, 2000. – 360 с.
8. **Фуллерены** / Л.Н. Сидоров, М. А. Юровская, А. Я. Борщевский и др. – Москва : Экзамен, 2005. – 688 с.
9. **Харрис, П.** Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. / П. Харрис. – Москва : Техносфера, 2003. – 336 с.
10. **Мищенко, С. В.** Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – Москва : Машиностроение, 2008. – 320 с.
11. **Ткачев А. Г.** Технология аппаратостроения / А. Г. Ткачев. – Москва : Машиностроение-1, 2003. – 188 с.
12. **Ткачев, А. Г.** Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин. – Москва : Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
13. **Ткачев, А. Г.** Промышленные технологии и инновации. Оборудование для nanoиндустрии и технология его изготовления : учебное пособие / А. Г. Ткачев, И. Н. Шубин, А. И. Попов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 132 с.
14. **Ткачев, А. Г.** Технология изготовления деталей технологических машин и оборудования : учебное пособие / А. Г. Ткачев, В. А. Богуш, И. Н. Шубин. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 112 с.

15. **Головин, Ю. И.** Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – Москва : Машиностроение-1, 2003. – 112 с.
16. **Головин, Ю. И.** Введение в нанотехнику / Ю. В. Головин. – Москва : Машиностроение, 2007. – 496 с.
17. **Раков, Э. Г.** Нанотрубки и фуллерены : учебное пособие / Э. Г. Раков. – Москва : Логос, 2006. – 376 с.
18. **Елецкий, А. В.** Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401 – 438.
19. **Елецкий, А. В.** Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А. В. Елецкий // Успехи химии. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
20. **Кортов, В. С.** Экзоэмиссионный контроль поверхности деталей после обработки / В. С. Кортов, А. И. Слесарев, В. В. Рогов. – Киев : Наук. думка, 1986. – 176 с.
21. **Слесарев, А. И.** Аппаратно-программное обеспечение термостимулированных измерений для экзоэмиссионного дефектоскопа / А. И. Слесарев // Вестник УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2006. – Вып. 5(76). – С. 174 – 179.
22. **Некоторые** свойства твердотельных фрактальных структур углеродных нановолокон / И. В. Золотухин, И. М. Голев, А. Е. Маркова и др. // Письма в журнал технической физики. – 2006. – Т. 32, вып. 5. – С. 28 – 32.
23. **Определение** размера частиц углеродных наноструктурированных материалов, полученных пиролизом пропан-бутановой смеси на металлическом катализаторе / А. И. Букатин, Ю. А. Феропонтов, М. А. Ульчнова и др. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2007. – Т. 13, № 1А. – С. 94 – 100.
24. **Слуцкер, Е. М.** Адсорбционные свойства наноструктурированных углеродных материалов фуллероидного типа : дис. ... канд. хим. наук / Е. М. Слуцкер ; РГБ ОД 61:05-2/677. – Санкт-Петербург, 2005. – 118 с.
25. **Меметов, Н. Р.** Конструкция и методика расчёта реактора для получения углеродных наноструктурных материалов в виброожигенном слое : дис. ... канд. техн. наук / Н. Р. Меметов. – Тамбов, 2006. – 146 с.
26. **Черемской, П. Г.** Методы исследования пористости твёрдых тел / П. Г. Черемской. – Москва : Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
27. **Кадлец, О.** Адсорбенты, их получение, свойства и применение / О. Кадлец, М. М. Дубинин. – Ленинград : Наука, 1985. – 158 с.
28. **Ильинский, Г. А.** Определение плотности минералов / Г. А. Ильинский. – Ленинград : Недра, 1975. – 190 с.

29. **Пыль** промышленная. Лабораторные методы исследования физико-химических свойств : копия отчёта о НИР СФ НИИОГАЗ ; ВНИИЦ. – Тамбов, 1986. – 134 с.

30. **Технология** катализаторов / под ред. И. П. Мухленова. – Ленинград : Химия, 1979. – 310 с.

31. **Булатов, М. И.** Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. Л. Калинин. – Ленинград : Химия, 1968. – 125 с.

32. **Kingsley, J. J.** A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle  $\alpha$ -alumina and Related Oxide Materials / J. J. Kingsley, K. C. Patil // Materials Letters. – July 1988. – V. 6, Issues 11–12. – P. 427 – 432.

33. **Mimani, M.** Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites / M. Mimani, K. C. Patil // Mater. Phys. Mech. – 2001. – № 4. – 134 – 137.

34. **Ткачев, А. Г.** Получение катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов в аппарате пульсирующего горения / А. Г. Ткачев, А. А. Баранов // Химическая технология. – 2007. – Т. 9, № 1. – С. 12 – 16.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. СТРОЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР .....	4
1.1. Классификация наноматериалов .....	6
1.2. Свойства углеродных наноматериалов .....	10
2. ДИАГНОСТИКА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ «ТАУНИТ» .....	13
2.1. Морфологический и структурный анализ .....	13
2.2. Эмиссионные свойства .....	20
2.3. Свойства фрактальных образований .....	22
2.4. Определение характеристик пористой структуры, дисперсности и сорбционной ёмкости УНМ .....	25
3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ .....	33
<b>Лабораторная работа 1.</b> Определение удельной поверхности наноразмерных материалов с помощью анализатора удельной поверхности «СОРЕТОМЕТР-М» ....	33
<b>Лабораторная работа 2.</b> Определение весового распределения наноразмерного материала по размерам с помощью лазерного анализатора частиц «МИКРО- САЙЗЕР 201С» .....	50
<b>Лабораторная работа 3.</b> Определение характера распределения наночастиц по размерам методом динамического рассеяния света на анализаторе частиц «NICOMP 380 ZLS» .....	59
<b>Лабораторная работа 4.</b> Определение состава наноразмерных материалов фотометрическим методом на спектрофотометре ПЭ 5400 В .....	69
<b>Лабораторная работа 5.</b> Исследование кинетических закономерностей термического метода получения наноразмерного металлоксидного катализатора .....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	92

Учебное издание

ТКАЧЕВ Алексей Григорьевич  
ШУБИН Игорь Николаевич  
ПАСЬКО Александр Анатольевич и др.

# ДИАГНОСТИКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ

Часть 1

Учебное пособие

Редактор Л. В. Комбарова  
Инженер по компьютерному макетированию Т. Ю. Зотова

ISBN 978-5-8265-1264-7



Подписано в печать 03.04.2014.  
Формат 60×84 / 16. 5,58 усл. печ. л.  
Тираж 50 экз. Заказ № 176

Издательско-полиграфический центр  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14  
Тел. 8(4752) 63-81-08;  
E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru