

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Волинський національний університет імені Лесі Українки**  
**Факультет хімії та екології**  
**Кафедра неорганічної та фізичної хімії**

**Олександр Смітюх**  
**Олег Марчук**

# **Нанохімія**

**Методичні рекомендації до виконання практикуму**  
**для студентів другого кваліфікаційного рівня**  
**“Магістр” спеціальності 102 Хімія**

**Луцьк – 2024**

УДК 54-022.532(072)

С 50

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою  
Волинського національного університету імені Лесі Українки  
(протокол № 27 від березня 2024 року)*

Рецензенти:

**Мирончук Г.Л.** – д-р. фіз.-мат. наук, проф.; директор навчально-наукового фізико-технологічного інституту Волинського національного університету імені Лесі Українки

**Мороз І.А.** – канд. хім. наук, доц.; доцент кафедри харчових технологій та хімії Луцького національного технічного університету

**С 50** Смітюх О.В., Марчук О.В. Нанохімія. Методичні рекомендації до виконання практикуму для студентів другого кваліфікаційного рівня “Магістр” спеціальності 102 Хімія / Смітюх Олександр Вікторович, Марчук Олег Васильович. – Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2024. – 64 с.

Подано інструкції до виконання практичних занять навчальної дисципліни “Нанохімія”. Для студентів другого кваліфікаційного рівня “Магістр” спеціальності 102 Хімія, викладачів хімічних та фізико-хімічних спеціальностей.

**УДК 54-022.532(072)**

© Смітюх О.В., Марчук О.В., 2024

© ВНУ імені Лесі Українки, 2024

## ПЕРЕДМОВА

Методичні вказівки призначені для самостійної підготовки до практичних занять з курсу «Нанохімія» для студентів другого кваліфікаційного рівня. Їх зміст і структура базуються на програмі навчальної дисципліни «Нанохімія».

Методичні вказівки містять перелік питань для підготовки до занять, опис практичних робіт, задачі для самостійної роботи.

Для студентів другого кваліфікаційного рівня «Магістр» спеціальності 102 Хімія, викладачів хімічних та фізико-хімічних спеціальностей.

Упорядники будуть вдячні усім, хто висловить зауваження щодо цієї методичної праці на електронну адресу одного з авторів: [smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua](mailto:smitiukh.oleksandr@vnu.edu.ua) або [marchuk.oleg@vnu.edu.ua](mailto:marchuk.oleg@vnu.edu.ua).

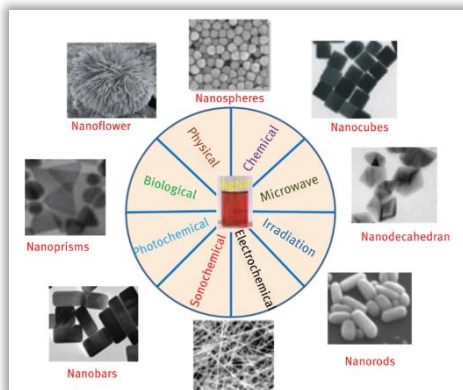
<b>ЗМІСТ</b>		<b>ст.</b>
<b>Практичне заняття № 1</b>		
Визначення просторової структури наночастинок .....		<b>5</b>
<b>Практичне заняття № 2</b>		
Фізико-хімічні закономірності утворення нанокластерів .....		<b>20</b>
<b>Практичне заняття № 3</b>		
Карбонові наноматеріали .....		<b>27</b>
<b>Практичне заняття № 4</b>		
Ознайомлення з методами обробки дифрактограм нанопорошків CdS .....		<b>40</b>
<b>Практичне заняття № 5</b>		
Обробка SEM-зображень нанопорошків CdS .....		<b>53</b>
<b>Рекомендована література .....</b>		<b>64</b>

## ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ № 1

### Визначення просторової структури наночастинок

**Тема:** Практичні аспекти нанорозмірних систем;

**Мета:** навчитися проводити аналіз нанорозмірних матеріалів, з'ясувати перспективу їх застосування у практичних вимірах.



### Запитання для підготовки:

1. Нанохімія: найдавніші згадки.
2. Поняття «нано». Річард Фейнман – пророк нанотехнологічної революції.
3. Машини творення Е. Дрекслера. Принцип невизначеності Гейзенберга і наномашини.
4. Теплові коливання молекул і наномашини.
5. Фотолітографія – дорога в наносвіт: зверху вниз.
6. Інструменти і методи наносвіту.
7. Скануючий зондовий мікроскоп.
8. Оптичний пінцет.

### Довідкові дані для обрахунків:

#### 1. Площі плоских фігур:

##### 1.1. Правильний трикутник зі стороною $l$ :

$$S = l^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$$

**1.2. Квадрат зі стороною  $l$ :**

$$S = l^2$$

**1.3. Правильний шестикутник зі стороною  $l$ :**

$$S = l^2 \frac{3\sqrt{3}}{2}$$

**1.4. Круг із радіусом  $r$ :**

$$S = \pi r^2$$

**2. Об'ємні фігури**

**2.1. Куб зі стороною  $l$ :**

$$\text{Площа поверхні: } S = 6l^2$$

$$\text{Об'єм: } V = l^3$$

**2.2. Куля з радіусом  $r$ :**

$$\text{Площа поверхні: } S = 4\pi r^2$$

$$\text{Об'єм: } V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

**2.3. Циліндр із радіусом  $r$  і висотою  $l$ :**

$$\text{Площа поверхні: } S = 2\pi r l$$

$$\text{Об'єм: } V = \pi r^2 l$$

В багатьох моделях структури речовини атоми вважаються сферичними частинками.

Основні характеристики наносистем:

1. Поперечний розмір частинок – діаметр ( $d$ ) для сферичних частинок, довжина ребра ( $l$ ) для кубічних частинок.
2. Дисперсність ( $D$ ) – величина, обернено пропорційна поперечному розміру частинок:

$$D = 1/d \text{ (м}^{-1}\text{)}$$

3. Питома поверхня ( $S_{\text{пит}}$ ) – це між фазна поверхня, що припадає на одиницю об'єму ( $V$ ) або одиницю маси ( $m$ ) дисперсної фази (д.ф.):

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{д.ф.}}}{V_{\text{д.ф.}}} \text{ (м}^{-1}\text{)} \text{ або}$$

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_{\text{д.ф.}}}{m_{\text{д.ф.}}} = \frac{S_{\text{д.ф.}}}{\rho_{\text{д.ф.}} \cdot V_{\text{д.ф.}}} \text{ (м}^2\text{/кг)}$$

Питому поверхню нанофази можна розрахувати, якщо відомі розмір і форма наночастинок. Наприклад:

1. Для сферичних частинок радіусом  $r$ :

$$S_{\text{кулі}} = 4\pi r^2$$

$$V_{\text{кулі}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$S_{\text{пит.}} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

2. Для кубічних частинок зі стороною  $l$ :

$$S_{\text{пит.}} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D$$

3. Для циліндричних частинок радіусом  $r$  і довжиною  $l$ :

$$S_{\text{цил}} = 2\pi r l$$

$$V_{\text{цил}} = \pi r^2 l$$

$$S_{\text{пит.}} = \frac{2\pi r l}{l \pi r^2} = \frac{2}{r} = 4D$$

Отже, в загальному  $S_{\text{пит.}} = k D$ , де  $k$  – коефіцієнт, який залежить від форми частинки. Таким чином, питома поверхня прямо пропорційна дисперсності і обернено пропорційна поперечному розміру частинок.

**Число сферичних частинок** ( $n$ ) в 1 м наносистеми дорівнює відношенню об'єму (1 м) системи ( $V_{\text{заг}}$ ) до об'єму однієї сферичної частинки ( $V_{\text{кулі}}$ ):

$$n = \frac{V_{\text{заг}}}{V_{\text{кулі}}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3}$$

Сумарна площа поверхні ( $S_{\text{заг}}$ ) сферичних частинок в 1 м наносистеми буде рівна добутку числа частинок на площу кожної частинки:

$$S_{\text{заг}} = n \cdot S_{\text{кулі}} = \frac{1}{4/3 \pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D$$

Число сферичних частинок ( $n$ ) в 1 кг наносистеми дорівнює відношенню маси всієї наносистеми (1 кг) до маси однієї частинки. Маса однієї сферичної наночастинки рівна добутку об'єму кулі на густину ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>):

$$m_{\text{кулі}} = V_{\text{кулі}} \cdot \rho = 4/3 \pi r^3 \rho$$

Тоді число частинок в 1 кг золю для сферичних наночастинок:

$$n = \frac{m(\text{заг})}{m(\text{кулі})} = \frac{1}{4/3 \rho \pi r^3}$$

Сумарна площа поверхні 1 кг золю буде рівна добутку числа частинок на площу кожної частинки:

$$S_{\text{заг.}} = n \cdot S_{\text{кулі}} = \frac{1}{4/3 \rho \pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}$$





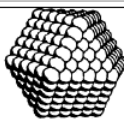
Питома площа поверхні наночастинок в даному випадку визначається за формулою:

$$S_{\text{заг}} = \frac{S(\text{заг})}{m(\text{заг})} = \frac{6D}{1 \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}$$

Цікавими об'єктами нанохімії, що мають задану упаковку

атомів і правильну геометричну форму є кластери металів. Кластерами називають нанооб'єкти, які складаються з порівняно невеликої кількості атомів, від одиниць до сотень тисяч. Кластери мають нанорозміри у всіх трьох напрямках. Нанокластери металів створюються шляхом послідовного упакування шарів або оболонок атомів навколо центрального атома.

Кластери з регулярною зовнішньою геометрією, в яких зовнішні шари повністю упаковані, називаються «магічними кластерами» або кластерами із заповненою оболонкою. Структури найпростіших кластерів із заповненою оболонкою при гексагональному найпростішому упакуванні атомів наведені в таблиці. (перший атом вважається нульовою оболонкою). Кожний атом металу має максимально можливе число ближніх сусідів, що надає додаткову стабільність кластерам.

<b>«Магічні кластери»</b>					
<b>Число оболонок</b>	1	2	3	4	5
<b>Число атомів у кластері</b>	1+12=13	13+42=55	55+92=147	147+162=309	309+252=561

Число атомів металу в  $i$ -му щільно упакованому шарі навколо центрального атома в металополіедрі ( $N_i$ ) і сумарне число атомів у металополіедрі ( $N_\Sigma$ ) розраховують за формулами:

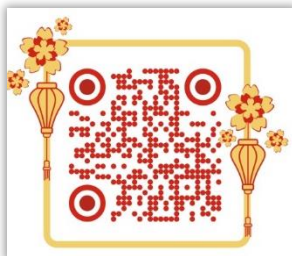
$$N_i = 10i^2 + 2$$

$$N_\Sigma = 1/3(10m^3 + 15m^2 + 11m + 3)$$

де  $i$  – номер шару,  $m$  – загальне число щільно упакованих шарів навколо центрального атома.



## Теоретичний матеріал і приклади розв'язку:



### Завдання для розв'язку:

- Завдання 1.1.1.** За якого мінімального  $n$  розмір частинки  $Fe_n$  може потрапити до нанодіапазону? Радіус атома феруму – 132 пм (піко =  $10^{-12}$ ).
- Завдання 1.1.2.** Оцініть число атомів у наночастинці золота діаметром 3 нм. Радіус атома Au складає 0,144 нм.
- Завдання 1.1.3.** Оцініть, яка частка (у %) атомів золота знаходиться на поверхні наночастинки золота.
- Завдання 1.1.4.** Скільки атомів карбону входить до складу наноалмазу діаметром 5,0 нм? Який відсоток від загального об'єму алмазу займають атоми карбону? Довідкова інформація: ковалентний радіус атома карбону становить 0,077 нм (половина довжини зв'язку C-C). Густина алмазу дорівнює  $3,52 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.1.5.** Є два наноматеріали одного і того ж хімічного складу, що складаються з наночастинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 200 нм, а другого – 40 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому площу поверхні і у скільки разів?
- Завдання 1.1.6.** Порошок титану оксиду має питому площу поверхні  $110 \text{ м}^2/\text{г}$ . Вважаючи, що порошок складається зі сферичних частинок одного і того ж розміру, розрахувати їх радіус. Скільки атомів титану та кисню входить до складу однієї наночастинки? Густина порошку  $TiO_2$   $3,6 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.1.7.** Питома площа поверхні відкритих одностінних вуглецевих нанотрубок дорівнює  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а густина становить  $1,3 \text{ г/см}^3$ . Вважаючи, що у всього матеріалу

відношення об'єму до поверхні таке ж, як і в однієї трубки, оцінити діаметр нанотрубки.

**Завдання 1.1.8.** Знайдіть відстань між центрами сусідніх молекул фулерену в його низькотемпературній модифікації (густина  $1,7 \text{ г/см}^3$ ), що має примітивну кубічну решітку, в якій молекули знаходяться тільки в вершинах кубічної елементарної комірки.

**Завдання 1.1.9.** Моношар графіту (двовимірна сітка правильних шестикутників із атомів карбону) називають графеном. У 2004 р. А. Гейм і К. Новосолов, які працювали в Англії, змогли виділити такий шар із монокристалу графіту і розмістити його у вигляді плівки на поверхні кремнієвої підкладки. У жовтні 2010 р. це досягнення було відзначено Нобелівською премією з фізики. Розрахуйте масу графенового квадрата розмірок  $10 \times 10 \text{ мм}$ . ( $d_{\text{C-C}} = 0,142 \text{ нм}$ ). Для насичених вільних валентностей карбону графен здатний утворювати зв'язки з газоподібними речовинами. Чому дорівнює максимальне число атомів водню, який може приєднати вказаний вище графеновий квадрат?

**Завдання 1.1.10.** Нанокластери Мо були отримані розкладом  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  за температури  $500 \text{ К}$  і тиску  $10^{-7} \text{ мбар}$ . Вони займають  $5,5 \%$  поверхні золота. Середній діаметр кластеру  $2 \text{ нм}$ . Густина Мо становить  $10,3 \text{ г/см}^3$ . Відносна атомна маса –  $96 \text{ а.о.м.}$  Розрахуйте число кластерів, яке можна отримати з  $1 \text{ л}$   $\text{Mo}(\text{CO})_6$  за вказаних умов.

**Завдання 1.1.11.** При відновленні  $\text{HAuCl}_4$  борогідридом натрію в присутності додецилтіолу утворюються наночастинки золота діаметром  $3,5 \text{ нм}$ , покриті моношаром тіолу. Під час стояння на повітрі цей розчин поступово «старіє» і діаметр наночастинок золота збільшується до  $5,8 \text{ нм}$ . Який відсоток молекул додецилтіолу при «старінні» перейде в розчин?

**Завдання 1.1.12.** Наночастинки золота мають кубічну форму з довжиною ребра  $20 \text{ нм}$ . Знайти сумарну площу поверхні наночастинок масою  $1 \text{ г}$ . Густина золота складає  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.1.13.** Наночастинки срібла мають сферичну форму з діаметром  $10 \text{ нм}$ . Якої довжини буде ланцюг, якщо  $1 \text{ г}$

сферичних наночастинок срібла розмістити один за одним?  
Густина срібла складає  $10,5 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.1.14.** Знайдіть питому поверхню  $10 \text{ г}$  сферичних наночастинок паладію діаметром  $50 \text{ нм}$ . Густина паладію рівна  $12,02 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.1.15.** Оцініть, скільки атомів металу входить до наночастинок срібла сферичної форми радіусом  $5 \text{ нм}$ . Густина срібла рівна  $10,5 \text{ г/см}^3$ .

### Завдання для перевірки отриманих знань

**Завдання 1.2.1.** Скільки наночастинок платини радіусом  $60 \text{ нм}$  може утворитися з  $3 \text{ г}$  платини? Густина платини становить  $21,45 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.2.** Розрахувати число наночастинок заліза радіусом  $25 \text{ нм}$ , яке можна отримати з  $2,5 \text{ мг}$  заліза. Густина заліза рівна  $7,87 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.3.** Скільки наночастинок міді радіусом  $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$  можна отримати з  $10 \text{ мг}$  міді. Густина міді рівна  $8,96 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**Завдання 1.2.4.** Скільки наночастинок паладію діаметром  $50 \cdot 10^{-9} \text{ м}$  можна отримати з  $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$  паладію. Густина паладію рівна  $12,02 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.5.** Знайти число наночастинок кремнію  $N$ , якщо відома їх маса  $m = 2 \text{ мг}$ , радіус  $r = 50 \text{ нм}$  і густина кремнію  $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.6.** Скільки наночастинок ртуті радіусом  $15 \text{ нм}$  можна отримати із  $30 \text{ см}^3$  ртуті?

**Завдання 1.2.7.** Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними з середнім діаметром  $25 \text{ нм}$ , обчислити кількість частинок, які утворюються з одного моля срібла. Густина срібла рівна  $10,5 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.8.** Якої довжини буде нитка золота, якщо  $50 \text{ г}$  кубиків золота розмістити один за одним? Довжина ребра кубика золота складає  $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ . Густина золота –  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.9.** Наночастинок золота мають кубічну форму з довжиною ребра  $20 \text{ нм}$ . Якої довжини буде ланцюг, якщо  $3 \text{ г}$  кубиків золота розмістити один за одним? Густина золота

складає  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.10.** Якої довжини буде нитка срібла, якщо  $48 \text{ г}$  сферичних наночастинок срібла розмістити один за одним? Радіус наночастинок срібла складає  $6 \text{ нм}$ . Густина срібла –  $10,5 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.11.** Якої довжини буде нанонитка із молібдену, якщо  $55 \text{ г}$  сферичних наночастинок молібдену розмістити один за одним? Радіус наночастинок молібдену складає  $6 \text{ нм}$ . Густина молібдену –  $10,22 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.12.** Якої довжини буде нанонитка міді, якщо  $18 \text{ г}$  кубиків міді розмістити один за одним? Довжина ребра кубика міді складає  $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . Густина міді –  $8,96 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.13.** Розрахуйте сумарну площу поверхні  $3 \text{ г}$  золота, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра  $5 \text{ нм}$ . Густина золота становить  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.14.** Розрахуйте сумарну площу поверхні  $2 \text{ г}$  платини, подрібненої на правильні кубики з довжиною ребра  $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ . Густина платини рівна  $21,4 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.15.** Золь ртуті складається із кульок діаметром  $60 \text{ нм}$ . Чому рівна сумарна поверхня наночастинок, які утворюються з  $0,5 \text{ см}^3$  ртуті?

**Завдання 1.2.16.** Довжина ребра наночастинок золота дорівнює  $10^{-8} \text{ м}$ . Приймаючи частинки золота у формі кубиків, визначте, яку поверхню  $S_{\text{заг}}$ . Вони можуть покрити, якщо їх щільно упакувати в один шар. Маса наночастинок золота  $1 \text{ г}$ . Густина золота становить  $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

**Завдання 1.2.17.** Довжина ребра наночастинок цинку дорівнює  $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ . Приймаючи частинки цинку у формі кубиків, визначте загальну площу поверхні, яку вони можуть покрити, якщо їх щільно упакувати в один шар. Маса наночастинок цинку складає  $5 \text{ г}$ . Густина цинку становить  $7,13 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.18.** Припускаючи, що в колоїдному розчині золота кожна частинка являє собою куб з довжиною ребра  $18 \text{ нм}$ , розрахуйте: а) число частинок в  $1 \text{ г}$  золю золота; б) загальну площу поверхні наночастинок золота. Густина золота складає  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.19.** Дисперсність золю ртуті складає  $16 \cdot 10^9 \text{ м}$ .

Розрахуйте: а) сумарну поверхню 1 г наночастинок ртуті; б) загальне число частинок в розчині при дробленні 0,1 г ртуті. Прийміть, що частинки ртуті мають сферичну форму. Густина ртуті рівна 13,56 г/см<sup>3</sup>.

**Завдання 1.2.20.** Приймаючи, що в золі срібла кожна наночастинка являє собою куб з довжиною ребра  $l = 4 \cdot 10^{-8}$  м, визначити, скільки наночастинок можна отримати з 0,1 г срібла. Знайдіть сумарну поверхню одержаних наночастинок і розрахуйте поверхню одного кубика срібла масою 0,1 г. Густина срібла рівна 10,5 г/см<sup>3</sup>.

**Завдання 1.2.21.** Знайти сумарну площу поверхні наночастинок нікелю, які містяться в 50 г нікель-карбонового нанокompозиту, вміст нікелю в якому складає 40 %. Наночастинок вважати сферичними з середнім діаметром 56 нм. Густина нікелю становить 8,9 г/см<sup>3</sup>.

**Завдання 1.2.22.** Знайти сумарну площу поверхні наночастинок срібла, які містяться в 150 г аргентум-карбонового нанокompозиту, в якому вміст срібла складає 83 %. Наночастинок вважати сферичними з радіусом 12 нм. Густина срібла рівна 10,5 г/см<sup>3</sup>.

**Завдання 1.2.23.** Загальна площа поверхні наночастинок срібла сферичної форми складає  $5 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>. Знайдіть питому площу поверхні 10 г наночастинок.

**Завдання 1.2.24.** Розрахуйте питому площу поверхні наночастинок гідрозолу As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, якщо середній діаметр частинок рівний 12 нм, а густина – 3,43 г/см<sup>3</sup>. Відповідь дайте в м<sup>-1</sup> і м<sup>2</sup>/кг.

**Завдання 1.2.25.** Розрахуйте питому площу поверхні 5 см<sup>3</sup> сферичних наночастинок золота з діаметром 7 нм. Густина золота становить 19,3 г/см<sup>3</sup>. Відповідь дайте в м<sup>-1</sup> і м<sup>2</sup>/кг.

**Завдання 1.2.26.** Знайдіть питому площу поверхні 20 г сферичних наночастинок паладію з діаметром 60 нм. Густина паладію складає 12,02 г/см<sup>3</sup>.

**Завдання 1.2.27.** Знайдіть питому площу поверхні 5 г сферичних наночастинок кадмію з діаметром 6 нм. Густина кадмію складає 8650 кг/м<sup>3</sup>.

**Завдання 1.2.28.** Золь паладію складається із кубічних наночастинок із ребром 6 нм. Чому рівна питома поверхня

наночастинок, одержаних з 5 г паладію? Густина паладію становить  $12,02 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.29.** Розрахуйте питому площу поверхні 8 г золота, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра 4 нм. Густина золота становить  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.30.** Розрахуйте питому площу поверхні 20 г нікелю, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра 20 нм. Густина нікелю становить  $8,91 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.31.** Гідрозоль золота містить сферичні частинки, причому 30 % маси припадає на частинки з радіусом 5 нм, а маса інших – на частинки радіусом 20 нм. Яка питома поверхня наночастинок золота? Густина золота становить  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.32.** Гідрозоль срібла містить сферичні частинки, причому 40 % маси припадає на частинки з радіусом 10 нм, а маса інших – на частинки радіусом 40 нм. Яка питома поверхня наночастинок срібла? Густина срібла становить  $10,5 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.33.** Знайти питому поверхню сферичних наночастинок паладію в гідрозолі, якщо 15 % маси припадає на частинки з радіусом 2 нм, а маса інших – на частинки радіусом 8 нм. Густина паладію складає  $12,02 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.34.** Розрахуйте середній діаметр наночастинок платини, якщо їх питома поверхня рівна  $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а густина платини –  $21,45 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.35.** Розрахуйте середній радіус наночастинок силікагелю, якщо їх питома поверхня дорівнює  $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а густина  $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$ .

**Завдання 1.2.36.** Питома площа поверхні наночастинок цинку складає  $8,05 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Розрахуйте середній діаметр наночастинок цинку, якщо їх густина рівна  $7,13 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.37.** Обчисліть середню довжину ребра наночастинок кобальту кубічної форми, якщо їх питома поверхня рівна  $3,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а густина кобальту –  $8900 \text{ кг/м}^3$ .

**Завдання 1.2.38.** Обчисліть середню довжину ребра наночастинок молібдену кубічної форми, якщо їх питома поверхня рівна  $10,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ , а густина молібдену –  $10,22 \text{ г/см}^3$ .

- Завдання 1.2.39.** Питома поверхня наночастинок золота кубічної форми рівна  $85 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/г. Обчисліть середню довжину ребра наночастинок золота, якщо їх густина рівна 19,3 г/см<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.40.** Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 20 нм, а другого – 100 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?
- Завдання 1.2.41.** Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 200 нм, а другого – 40 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?
- Завдання 1.2.42.** У скільки разів питома поверхня наночастинок срібла діаметром 10 нм більша за питому поверхню наночастинок срібла діаметром 100 нм.
- Завдання 1.2.43.** Скільки атомів металу входить до складу сферичної наночастинки нікелю діаметром 3 нм. Густина нікелю становить 8,91 г/см<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.44.** Оцініть число атомів металу, що входить до складу сферичної наночастинки міді радіусом 8,5 нм. Густина міді становить 8,96 г/см<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.45.** Скільки атомів металу міститься у сферичній наночастинці заліза радіусом 2,5 нм. Густина заліза становить 7,87 г/см<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.46.** Скільки атомів металу міститься у кубічній наночастинці кобальту з довжиною ребра 5 нм. Густина кобальту становить 8900 кг/м<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.47.** Оцініть, скільки атомів металу міститься у кубічній наночастинці срібла з довжиною ребра 10 нм. Густина срібла становить 10,5 г/см<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.48.** Оцініть, скільки атомів металу входить до складу нанострижня ZnO діаметром 20 нм і довжиною 1 мм, якщо відомо, що густина оксиду цинку рівна 5,75 г/см<sup>3</sup>.
- Завдання 1.2.49.** Оцініть, скільки атомів металу входить до складу нанострижня кобальту діаметром 10 нм і довжиною 2 мкм, якщо відомо, що густина кобальту рівна 8,9 г/см<sup>3</sup>.

- Завдання 1.2.50.** Який радіус має наночастинка срібла, що містить 12000 атомів? Густина срібла рівна  $10,5 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.51.** Обчисліть діаметр наночастинки нікелю, що містить  $10,2 \cdot 10^3$  атомів? Густина нікелю рівна  $8,91 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.52.** Обчисліть довжину ребра кубічної наночастинки міді, що містить  $1,5 \cdot 10^4$  атомів? Густина міді рівна  $8,96 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.53.** Скільки наночастинок  $\text{Au}_{55}$  теоретично можна отримати з  $1,0 \text{ нг AuCl}_3$ ?
- Завдання 1.2.54.** Скільки наночастинок складу  $\text{Au}_8$  можна одержати із  $2,5 \text{ см}^3$  металу? Густина золота складає  $19,3 \text{ г/см}^3$ ?
- Завдання 1.2.55.** Скільки наночастинок  $\text{Pt}_{100}$  теоретично можна отримати з  $1,0 \text{ нг}$  хлориду платини  $\text{PtCl}_4$ ?
- Завдання 1.2.56.** Скільки наночастинок  $(\text{TiO}_2)_{300}$  теоретично можна отримати з  $1,0 \text{ нг}$  титану?
- Завдання 1.2.57.** Наночастинка, що містить 55 атомів золота, має діаметр  $1,4 \text{ нм}$ . Оцініть радіус атома золота, вважаючи, що атоми в наночастинці займають  $70 \%$  її об'єму.
- Завдання 1.2.58.** Вважаючи наночастинки нікелю сферичними, обчислити середню кількість атомів нікелю в одній наночастинці та обчислити середню масу однієї наночастинки. Середній діаметр частинок складає  $18 \text{ нм}$ . Густина нікелю рівна  $8,91 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.59.** Розрахувати кількість речовини золота в одній наночастинці та кількість наночастинок в  $1 \text{ г}$  аурум-карбонowego нанокompозиту з масовою часткою золота  $20 \%$ . Наночастинки вважати сферичними з радіусом  $4,2 \text{ нм}$ . Густина золота рівна  $19,3 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.60.** Оцініть число атомів Ауруму в наночастинці золота діаметром  $3 \text{ нм}$ . Радіус атома Ауруму складає  $0,144 \text{ нм}$ .
- Завдання 1.2.61.** Скільки атомів міститься в наночастинці міді радіусом  $6,2 \text{ нм}$ . Радіус атома Купруму складає  $0,128 \text{ нм}$ .
- Завдання 1.2.62.** Оцініть, яка частка (в %) атомів Аргентуму знаходиться на поверхні сферичної наночастинки срібла діаметром  $5 \text{ нм}$ . Радіус атома Аргентуму складає  $0,145 \text{ нм}$ .
- Завдання 1.2.63.** Оцініть, яка частка (в %) атомів Феруму



знаходиться на поверхні сферичної наночастинки заліза діаметром 10 нм. Радіус атома Fe складає 0,124 нм.

**Завдання 1.2.64.** Яка частка (в %) атомів Цинку знаходиться на поверхні сферичної наночастинки цинку діаметром 2 нм. Радіус атома Zn складає 0,138 нм.

**Завдання 1.2.65.** Побудувати графічну залежність кількості атомів Аргентуму на поверхні наночастинок срібла (в %) від розміру частинок ( $d = 1-30$  нм). Радіус атома Аргентуму рівний 0,145 нм.

**Завдання 1.2.66.** Побудувати графічну залежність кількості атомів Аргентуму в об'ємі наночастинок срібла (в %) від розміру частинок ( $d = 1-30$  нм). Радіус атома Аргентуму рівний 0,145 нм.

**Завдання 1.2.67.** Визначте формулу наночастинок золота  $Au_n$ , яка в 344 рази важча атома Сульфуру.

**Завдання 1.2.68.** Визначте формулу наночастинки паладію  $Pd_n$ , яка в 133 рази важча за атом Оксигену.

**Завдання 1.2.69.** Визначте формулу наночастинки молібдену  $Mo_n$ , яка в 3 рази важча наночастинки титану  $Ti_{60}$ .

**Завдання 1.2.70.** Визначте формулу наночастинки платини  $Pt_n$ , яка в 26 разів важча молекули фулерену  $C_{70}$ .

**Завдання 1.2.71.** Розрахуйте число атомів Ауруму в 6 нмоль золота, число атомів Оксигену в 10 нмоль кремнезему  $SiO_2$ .

**Завдання 1.2.72.** При якому мінімальному  $n$  розмір частинки  $Au_n$  може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Ауруму – 136 пм (піко =  $10^{-12}$ ).

**Завдання 1.2.73.** При якому мінімальному  $n$  розмір частинки  $Fe_n$  може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Феруму – 132 пм.

**Завдання 1.2.74.** Оцініть, при якому мінімальному  $n$  розмір частинки  $Mo_n$  може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Молібдену – 154 пм.

**Завдання 1.2.75.** Оцініть, при якому мінімальному  $n$  розмір частинки  $Pt_n$  може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Платини – 136 пм.

**Завдання 1.2.76.** Скільки атомів Паладію міститься в 6-й оболонці ікосаедричного кластера?

- Завдання 1.2.77.** Визначте число атомів золота, що міститься в 5-й оболонці ікосаедричного кластера і загальне число атомів в «магічному» кластері, який складається з 5-ти оболонок.
- Завдання 1.2.78.** Скільки атомів міститься в ікосаедричному кластері, який складається з семи щільно упакованих оболонок?
- Завдання 1.2.79.** Скільки атомів міститься в ікосаедричному кластері, який складається з десяти щільно упакованих оболонок?
- Завдання 1.2.80.** Кластери срібла сферичної форми мають діаметр 2,64 нм. Розрахуйте число атомів срібла в кластері. Чи мають ці кластери повністю заповнену оболонку? Густина срібла рівна  $10,5 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.81.** Розрахуйте число атомів паладію в кластері, діаметром 2,05 нм. Чи мають ці кластери повністю заповнену оболонку? Густина паладію рівна  $12,02 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.82.** Середній діаметр кластерів золота сферичної форми, визначений методом тунельної електронної мікроскопії, становить 1,8 нм. Чи можна назвати ці кластери «магічними»? Густина золота рівна  $19,3 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.83.** Нанокластери Pd отримують прямою реакцією комплексу Pd(II)-полімер (1мМ водний розчин) з газоподібним воднем:  $n\text{Pd}^{2+} + n\text{H}_2 = \text{Pd}_n + 2n\text{H}^+$  Тунельна електронна мікроскопія показує, що ізольовані нанокластери Pd<sub>n</sub> являють собою сферичні частинки, захищені полімером, з середнім діаметром 2,05 нм. Розрахуйте число атомів паладію (N) в кластері. Чи мають ці кластери повністю заповнену оболонку? Розрахуйте число оболонок в нанокластерах. Густина паладію  $\rho(\text{Pd}) = 12,02 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.84.** Розрахувати число оболонок в кластерах нікелю діаметром 1,45 нм. Частинки вважати сферичними. Густина нікелю становить  $8,9 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.85.** Розрахувати число оболонок в сферичному кластері паладію радіусом 1,33 нм. Густина паладію рівна  $12,02 \text{ г/см}^3$ .
- Завдання 1.2.86.** Горіння наночастинок алюмінію супроводжується сильним вибухом. Визначте, яка кількість кисню (л, н.у.)

необхідна для повного згорання зразку наночастинок алюмінію сферичної форми діаметром 10 нм та сумарною площею поверхні  $100 \text{ м}^2$ . Яка кількість тепла виділиться в результаті вибуху, викликаного горінням цієї кількості наночастинок алюмінію, якщо при горінні 1 моль алюмінію виділяється енергія  $10,7 \text{ кДж}$ ? Густина алюмінію рівна  $2,7 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 1.2.87.** При зіткненні двох сферичних нанокластерів, які складаються із 1000 атомів, відбулося їх об'єднання (злиття). У скільки разів розмір утвореного кластера буде більшим розміру вихідних нанокластерів? Визначте у скільки разів зменшиться кількість атомів, які знаходяться на поверхні утвореного кластера, порівняно з вихідними кластерами.

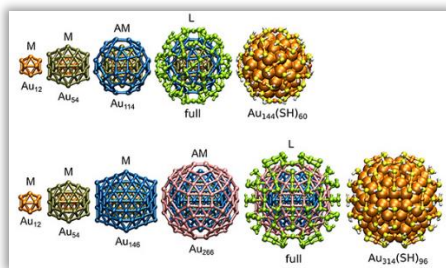
**Завдання 1.2.88.** Мильну бульбашку діаметром 5 см з невагомою оболонкою заповнили сумішшю вуглекислого газу і гелію, густина якого складає 0,99 від густини повітря. Бульбашку помістили в аерозоль золотих наночастинок діаметром 50 нм. Скільки наночастинок повинно прилипнути до поверхні бульбашки, щоб її «сумарна» густина зрівнялась з густиною повітря? Чи буде вона при цьому продовжувати літати у повітрі? Густина золота рівна  $19,3 \text{ г/см}^3$ .

## ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ № 2

### Фізико-хімічні закономірності утворення нанокластерів

**Тема:** Практичні аспекти фізико-хімічних закономірностей у нанорозмірних системах;

**Мета:** навчитися проводити аналіз нанорозмірних матеріалів, з'ясувати перспективу їх застосування у практичних вимірах.



### Запитання для підготовки:

1. Розмір і форма наночастинок.
2. Нанорозмірні ефекти в нанохімії.
3. Вплив розміру наночастинок на їхню відносну активність при різній температурі.
4. Каталітичні властивості наночастинок металів.
5. Вплив розміру наночастинок на температуру плавлення.
6. Нанотехнологічна здатність наночастинок до самоорганізації. Супрамолекулярна хімія.

### Довідкові дані для обрахунків:

Для пересиченого розчину і переохолодженої рідини застосовується рівняння Гіббса-Фольмера:

$$\Delta G = S \sigma + V/V_m \cdot \Delta \mu \quad (2.1)$$

де  $\Delta G$  – зміна енергії Гіббса або робота утворення одного зародка конденсованої фази при постійних температурі і тиску;  $S$  – площа поверхні утвореного зародка;  $\sigma$  – питома поверхнева енергія (поверхневий натяг) на межі розділу конденсованої та об'ємної фаз;  $V$  – об'єм конденсованої фази;  $V_m$  – мольний об'єм

конденсованої фази;  $\Delta\mu$  – зміна хімічного потенціалу при утворенні нової фази.

Для зародка сферичної форми радіусом  $r$  рівняння має вигляд:

$$\Delta G = 4\pi r^3 \sigma - 4\pi r^3 / 3V_M \cdot RT \ln \gamma_n \quad (2.2)$$

де  $\gamma = p / p_s$  – ступінь пересичення або  $\gamma = c / c_s$ , де  $c$  і  $c_s$  – концентрації пересиченого і насиченого розчинів.

Критичний радіус зародка, знайдений з умови рівності нулю похідної функції за  $r_{кр}$  виражається рівнянням:

$$r_{кр} = 2V_M \sigma / RT \ln \gamma_n \quad (2.3)$$

Підставивши вираз  $\Delta G$  в  $r_{кр}$ , одержимо рівняння для розрахунку роботи утворення зародка критичного розміру:

$$\Delta G_{кр} = 16\pi V_M^2 \sigma^3 / 3(RT \ln \gamma_n)^2 \quad (2.4)$$

Нанокластери і нанокристалічна структура можуть бути отримані шляхом кристалізації аморфних сплавів. При цьому пересичення у вихідній фазі досягається шляхом переохолодження розплаву. Застосовуючи рівняння Гіббса-Гельмгольца до процесу затвердіння розплаву, можна записати:

$$\Delta\mu = -\Delta H_m - T\Delta S \quad (2.5)$$

де  $\Delta H_m$  – питома теплота плавлення, віднесена до 1 моль речовини;  $\Delta\mu$  – різниця хімічних потенціалів твердої і рідкої фаз;  $\Delta S$  – зміна ентропії при фазовому переході.

Якщо припустити, що теплота плавлення і зміна ентропії не залежать від температури, то отримаємо:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( -\frac{\Delta\mu}{T} \right) = \frac{\Delta H_m}{T^2} \quad (2.6)$$

Інтегрування рівняння від температури плавлення, якій відповідає  $\Delta\mu = 0$ , до температури  $T$  дає наступний результат:

$$-\frac{\Delta\mu}{T} = \Delta H_m \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right) = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_{пл} T} \quad (2.7)$$

утворення зародка критичного розміру в розплаві:

$$\Delta G_{кр} = 16\pi V_M^2 \sigma^3 T_{пл}^2 / 3(\Delta H_m \cdot \Delta T)^2 \quad (2.8)$$

де  $V_m$  – молярний об'єм твердої фази.

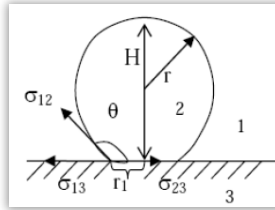
При встановленні рівноваги сил на межі розділу трьох фаз крайовий кут виражається рівнянням Юнга:

$$\cos \theta = \sigma_{13} - \sigma_{23} / \sigma_{12} \quad (2.9)$$

де  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{23}$  – питомі поверхневі енергії розділу відповідних фаз.

Висота  $H$  зародків і радіус  $r_1$  лінії контакту всіх трьох фаз пов'язані з радіусом зародка  $r$  і крайовим кутом  $\theta$  (рис. 2.1) співвідношеннями:

$$H = r(1 - \cos \theta) \quad r_1 = r \sin \theta \quad (2.10)$$



**Рис. 2.1.** Взаємозв'язок між крайовим кутом і питомими поверхневими енергіями.

Оскільки об'єм сферичного сегменту дорівнює:

$$V = 1/3\pi H^2 (3r - H) \quad (2.11)$$

Для об'єму гетерогенного зародка справедливий вираз:

$$V_{\text{гет}} = 1/3\pi r^2 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = 4/33\pi r^3 f(\theta), \quad (2.12)$$

$$df(\theta) = 1/4 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)$$

Зміна поверхневої складової енергії Гіббса при гетерогенному утворенні зародка з урахуванням рівняння Юнга дорівнює:

$$\Delta G_s = S_{12} \sigma_{12} + S_{23} (\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) \quad (2.13)$$

де  $S_{12}$  і  $S_{23}$  – площі поверхні розділу фаз зародок – газ і зародок – тверда поверхня відповідно.

Поверхня сферичного сегмента  $S_{12}$  рівна:

$$S_{12} = 2\pi r H = \pi(H^2 + r_1^2) \quad (2.14)$$

Площа контакту зародка з твердою поверхнею  $S_{23}$  складає  $\pi r_1^2$ . Звідси знаходимо:

$$\Delta G = \sigma_{12} (S_{12} - S_{23} \cos \theta) = \pi \sigma_{12} (H^2 + r_1^2 - r_1^2 \cos \theta) = \pi r^2 \sigma_{12} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = 4\pi r^2 \sigma_{12} f(\theta) \quad (2.15)$$

Тому зміна енергії Гіббса або робота утворення одного зародка конденсованої фази при гетерогенному формуванні можуть бути отримані множенням роботи гомогенного формування зародка того ж радіуса, яка визначається за рівнянням, на коефіцієнт  $f(\sigma)$ , який не залежить від радіусу:

$$\Delta G^{zem} = \Delta G_s^{гет} + \frac{V_{гет}}{v_m} \Delta \mu = f(\theta) \cdot \Delta G_s^{гом} \quad (2.16)$$

Термодинамічний підхід до процесу утворення нової фази показує, що існує енергетичний бар'єр, що перешкоджає появі зародків. Як і для інших подібних процесів, можна вважати, що частота виникнення зародків  $J$  повинна експоненційно залежати від висоти енергетичного бар'єру  $\Delta G_{кр}$ :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{kT}\right) \quad (2.17)$$

де  $J_0$  – передекспоненційний множник, визначається відношенням числа молекул в одиниці об'єму до часу життя зародків критичного розміру;  $k$  – стала Больцмана.

Передекспоненційний множник  $J_0$  визначається механізмом подолання зародками нової фази енергетичного бар'єру, і може бути знайдений як відношення кількості молекул в одиниці об'єму метастабільної фази  $n_0$  до часу життя зародків критичного розміру  $t_c$ . Останню величину можна представити у вигляді  $(S_c q)$ , де  $S_c$  – поверхня зародку критичного розміру;  $q$  – частота приєднання молекул до одиниці поверхні нової фази.

При конденсації з газової фази з тиском  $p$  частота приєднання молекул до одиниці поверхні зародка критичного розміру може вважатися рівною частоті зіткнення молекул з поверхнею, яка, у відповідності з молекулярно-кінетичної теорією, визначається виразом:

$$q = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (2.18)$$

де  $m$  – маса молекули. Відповідно, частота утворення зародків нової фази в цьому випадку становить:

$$J = \frac{n_0 S_c p}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{kT}\right) \quad (2.19)$$

При фазових перетвореннях в конденсованих фазах зародок контактує з великим числом молекул вихідної метастабільною фази. Час життя зародка критичного розміру визначається в цьому випадку числом молекул на його поверхні  $(S_c/b)$ , де  $b$  – міжмолекулярна відстань, частотою коливань  $v_m$  і енергетичним бар'єром «прилаштування» нової молекули до поверхні зародка  $U$ . Частота теплових коливань молекул може бути наближено оцінена зі співвідношення  $v_m = kT/h$ , де  $h$  – стала Планка. Це дозволяє записати передекспоненційний множник у вигляді:

$$J = n_0 \frac{S_c}{b^2} - \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2.20)$$

Величина  $U$  відповідає в цьому випадку за своїм змістом енергії активації дифузії молекули з об'єму фази до поверхні зародка.

### Завдання для розв'язку:

**Завдання 2.1.1.** Оцініть розміри зародків критичного розміру кластерів води і ртуті та визначте, які з них утворюються з більшою термодинамічною імовірністю при температурі 20 °С і тиску 5000 Па. Поверхневий натяг води і ртуті при заданій температурі рівний  $72,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> і  $470,9 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> відповідно; густина води і ртуті  $0,998$  г/см<sup>3</sup> і  $13,546$  г/см<sup>3</sup> відповідно; тиск насичених парів води і ртуті  $2336,8$  Па і  $162,66 \cdot 10^{-3}$  Па відповідно.

**Завдання 2.1.2.** У якому випадку робота утворення зародків рідкої фази з парів води при температурі 20 °С більша: на поверхні тefлону або поліпропілену, якщо крайові кути змочування відповідно рівні 115° і 92° С.

**Завдання 2.1.3.** Порівняйте швидкості утворення зародків води і ртуті. Критичні розміри зародків води і ртуті рівні  $1,41 \cdot 10^{-9}$  м і  $0,552 \cdot 10^{-9}$  м, відповідно. Енергія Гіббса утворення зародків води критичного розміру становить  $6,04 \cdot 10^{-19}$  Дж, а ртуті –  $6,01 \cdot 10^{-19}$  Дж.

### Завдання для перевірки отриманих знань

**Завдання 2.2.1.** Оцініть розміри зародків критичного розміру в процесі кластеризації металів нікелю та міді в парах при температурі 1600 °С і тиску 1 мм. рт. ст. та визначте, які з них утворюються з більшою термодинамічною ймовірністю. Густина рідких металів дорівнює: для нікелю – 7800 кг/м<sup>3</sup>; міді – 8030 кг/м<sup>3</sup>. Залежність тиску насичених парів металів від температури описується рівнянням:  $\lg p_s = A - B/T$  (мм рт. ст.), де  $T$  – абсолютна температура, коефіцієнти  $A$  дорівнюють 9,55 (для нікелю), 8,5 (для міді);  $B$  – 20600 (для нікелю), 16600 (для міді). Поверхневий натяг рідких металів: нікелю – 1,7 Н/м; міді – 11,2 Н/м.



**Завдання 2.2.2.** Побудуйте і проаналізуйте залежності зміни енергії Гіббса від радіусів зародків рідкої фази в процесі кластеризації металів нікелю і міді в порах при температурі 1600 °С і тиску 1 мм. рт. ст. Густина рідких металів дорівнює: для нікелю – 7800 кг/м<sup>3</sup>; для міді – 8030 кг/м<sup>3</sup>. Залежність тиску насичених парів металів від температури описується рівнянням:  $\lg p_s = A - B/T$  (мм. рт. ст.), де  $T$  – абсолютна температура, коефіцієнти  $A$  дорівнюють 9,55 (для нікелю), 8,5 (для міді);  $B$  – 20600 (для нікелю), 16600 (для міді). Поверхневий натяг рідких металів: нікелю – 1,7 Н/м; міді – 11,2 Н/м.

**Завдання 2.2.3.** Відомо, що при температурі повітря в нижньому шарі атмосфери Землі, рівної 30 °С, вологе повітря охолоджується в середньому на 0,44 °С при підйомі на кожні 100 м висоти. Користуючись залежностями поверхневого натягу води та її густини від температури, розрахуйте величини робіт утворення зародків рідкої фази критичного розміру і критичні радіуси зародків на висотах 1 км, 3 км, 8 км при ступені пересичення рівній двом. Залежностями зазначених фізичних величин від атмосферного тиску знехтувати.

**Завдання 2.2.4.** Розрахуйте роботи утворення зародків критичного розміру в розплаві нікелю та міді при охолодженні їх від температур плавлення до температури 800 °С. Температура плавлення міді 1083 °С, нікелю – 1455 °С. Питома теплота плавлення міді 2688 кал/моль, нікелю – 4200 кал/моль; густина розплаву міді 8030 кг/м<sup>3</sup>, нікелю – 7800 кг/м<sup>3</sup>, поверхневий натяг розплавів міді 11,2 Н/м, нікелю – 1,7 Н/м.

**Завдання 2.2.5.** Порівняйте об'єми зародків рідкої фази критичного розміру етанолу при їх гомогенному утворенні в газовій фазі і гетерогенному на поверхні поліетилену при температурі 20 °С і тиску 5333 Па. Поверхневий натяг спирту при заданій температурі рівній 22 мДж/м<sup>2</sup>; густина – 0,789 г/см<sup>3</sup>; тиск насиченої пари – 4000 Па; крайовий кут змочування становить 95°.

**Завдання 2.2.6.** Оцініть критичні розміри зародків твердої фази  $KCl$  і  $CaCl_2$  при їх утворенні з пересичених водних розчинів з концентрацією 90 мас. %, якщо концентрації їх насичених розчинів дорівнюють 73,5 мас. % і 54,5 мас. %. Поверхнева енергія твердих кристалів  $KCl$  і  $CaCl_2$  дорівнює 110 і 450 мН/м, а їх густина – 1,98 і 2,51 г/см<sup>3</sup> відповідно.

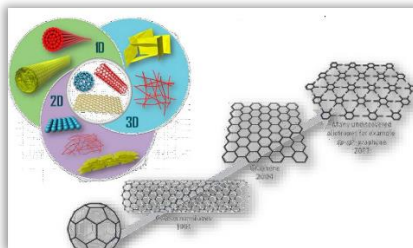
**Завдання 2.2.7.** Порівняйте швидкості утворення зародків критичного розміру  $KCl$  і  $CaCl_2$  при їх утворенні з пересичених водних розчинів з концентрацією 90 мас. %, якщо концентрації їх насичених розчинів дорівнюють 73,5 мас. % і 54,5 мас. %. Поверхнева енергія твердих кристалів  $KCl$  і  $CaCl_2$  дорівнює 110 і 450 мН/м, а їх густина – 1,98 і 2,51 г/см<sup>3</sup> відповідно.

## ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ № 3

### Карбонові наноматеріали

**Тема:** Практичні аспекти нанорозмірних карбонових матеріалів;

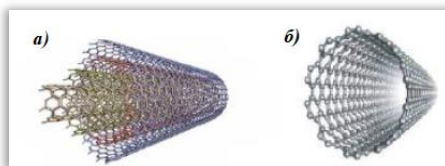
**Мета:** навчитися проводити аналіз нанорозмірних матеріалів, з'ясувати перспективу їх застосування у практичних вимірах.



#### Запитання для підготовки:

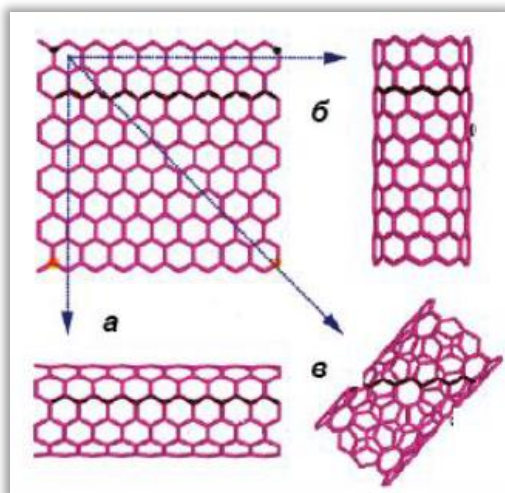
1. Назвіть основні методи синтезу наночастинок.
2. Які існують фізичні методи синтезу наночастинок.
3. У чому суть методу газозфазного синтезу наночастинок.
4. Як одержують наночастинок осадженням із колоїдних розчинів.
5. Опишіть одержання наночастинок Au-Pd сонохімічним методом.
6. Опишіть одержання наночастинок за допомогою темплатного синтезу.
7. Де використовується лазерна абляція.
8. Опишіть детонаційний синтез алмазів.

#### Довідкові дані для обрахунків:



**Рис. 3.1.** Схематичний вигляд багат шарових (а) і одношарових (б) карбонових нанотрубок

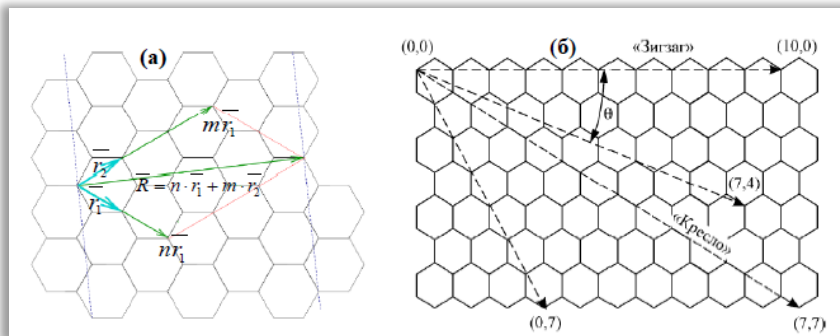
Залежно від способу згортання графенів існують три форми циліндричних карбонових нанотрубок:



**Рис. 3.2.** Схематичний вигляд утворення карбонових нанотрубок із графена: ахіральні типу «зиг-заг» (а) і типу «крісло» (б), хіральна (в)

- 1) ахіральні типу «крісло» (дві сторони кожного гексагону орієнтовані паралельно осі карбонових нанотрубок);
- 2) ахіральні типу «зиг-заг» (дві сторони кожного гексагона орієнтовані перпендикулярно осі карбонової нанотрубки);
- 3) хіральні (будь-яка пара сторін гексагону розміщена до осі карбонових нанотрубок під кутом, відмінним від  $0^\circ$  і  $90^\circ$ , які володіють гвинтовою віссю симетрії).

*Хіральність* – це важлива структурна особливість одношарових карбонових нанотрубок, яка визначається вектором згортання (величина  $\vec{R}$ ):  $\vec{R} = n \cdot \vec{r}_1 + m \cdot \vec{r}_2$ , де  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  – одиничні вектори гексагонної сітки,  $n$  і  $m$  – цілі числа (хіральні індекси). Позначення індексів ілюструє рис. 3.3.



**Рис. 3.3.** Нанотрубка як скручений лист графіту. Для отримання нанотрубки  $(n, m)$ , графітову площину потрібно розрізати по пунктирним лініям і звернути вздовж напрямку вектора  $R$ . В цьому прикладі  $n = 2, m = 3$ . (б) Індеси та вектори для означення різних типів одношарових карбонових нанотрубок.

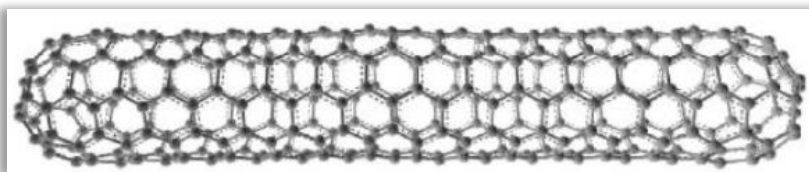
Індеси хіральності одношарової нанотрубки  $n$  і  $m$  визначають її діаметр  $d$ :

$$d = (a/\pi)\sqrt{3(n^2 + mn + m^2)} \quad (3.1)$$

де  $a$  – міжатомна відстань С – С в плоскій карбоновій сітці:  $a = 0,142$  нм. Хіральний кут  $\theta$  – це кут між вектором хіральності  $R$  і напрямком згортання зигзагоподібної трубки ( $\theta = 0^\circ$ ). Зв'язок між індесами хіральності та кутом згортання визначається співвідношенням:

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + m \cdot n}} \quad (3.2)$$

Ахіральні карбонові нанотрубки типу «крісло» мають індеси  $(n, n)$   $\theta = 30^\circ$ , типу «зиг-заг» –  $(n, 0)$  або, що повністю еквівалентно,  $(0, m)$  і  $\theta = 0^\circ$ , хіральні карбонові нанотрубки –  $(n, m)$ ,  $0 < \theta < 30^\circ$ .



**Рис. 3.4.** Молекула одношарової нанотрубки

За розрахунками радіуси трубок перших двох типів визначаються за формулами:

$$r_{\text{зиг-заг-зиг-заг}} = 0,173 \cdot n_{\text{»зиг-заг«}} + 0,878 \text{ нм}; \quad (3.3)$$

$$r_{\text{крісло-крісло}} = 0,0578 \cdot n_{\text{»крісло«}} + 0,507 \text{ нм}; \quad (3.4)$$

де  $n_{\text{»зиг-заг«}}$  і  $n_{\text{»крісло«}}$  – індекси хіральності внутрішньої нанотрубки.

Багаточарові карбонові нанотрубки характеризуються наступними основними параметрами: зовнішнім діаметром ( $D_{\text{зовн.}}$ ), внутрішнім діаметром ( $D_{\text{внутр.}}$ ), числом шарів ( $N$ ), відстанню між сусідніми шарами ( $d_{0,2}$ ), довжиною ( $l$ ).

Міжшарова відстань в бездефектних багаточарових карбових нанотрубках залежить від діаметру трубок  $D$  і зменшується з ростом  $D$  від 0,39 до 0,34 нм, згідно рівняння:

$$d_{0,2} = 0.344 + 0.1e^{-\frac{D}{2}} \quad (3.5)$$

$$D_{\text{зовн.}} = 0.8 D_{\text{кат.}} \quad (3.6)$$

Нанотрубка виявляється металічною, якщо  $(n-m)$ , поділене на 3, дає ціле число, в іншому випадку – напівпровідник. Зокрема, металічними є всі трубки типу «крісло».

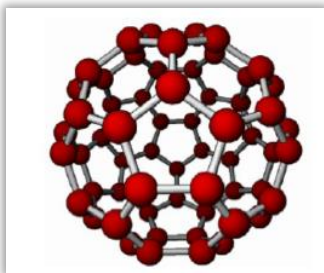


Рис. 3.5. Молекула фулерену  $C_{60}$

Існування такого замкненого багатогранника, побудованого з  $n$  вершин, що утворюють тільки п'яти- і шестикутні грані, відповідно до теореми Ейлера для багатогранників, яка стверджує справедливість рівності  $\Gamma - P + B = 2$ , де  $\Gamma$  – число граней,  $P$  – число ребер,  $B$  – число вершин, необхідною умовою є наявність 12 п'ятикутних граней і  $(n/2 - 10)$  шестикутних граней.

Між кількістю п'ятикутних ( $p$ ) і шестикутних граней ( $h$ ) та кількістю ребер і вершин існує ряд співвідношень:

$$\Gamma = p + h \quad (3.7)$$

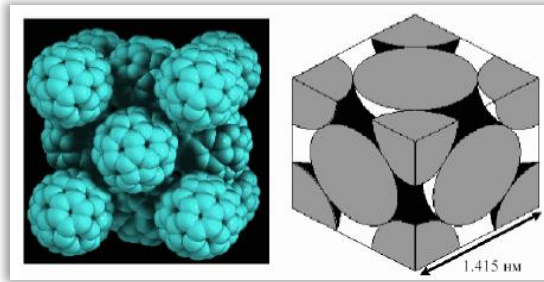
$$2P = 5p + 6h \quad (3.8)$$

$$3B = 5p + 6h \quad (3.9)$$

$$6(\Gamma - P + B) = p \quad (3.10)$$

Оскільки для фулеренів  $p = 12$ , то:

$$B = 20 + 2h = 2(10 + h) \quad (3.11)$$



**Рис. 3.6.** Кристал  $C_{60}$  (ГЦК)

Кількість атомів Карбону в  $i$ -й оболонці гіперфулерену можна розрахувати за формулою:

$$N_c = N_1 \cdot n^2 \quad (3.12)$$

де  $N_1$  – число атомів Карбону у першому шарі гіперфулерену,  $n$  – номер оболонки у гіперфулерені.

### **Завдання для розв'язку:**

**Завдання 3.1.1.** Визначити діаметр одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності  $n = 5$  і  $m = 2$ . Яка провідність такої нанотрубки?

**Завдання 3.1.2.** Розрахуйте зовнішній діаметр одностінної нанотрубки із атомів Аргентуму, якщо відомо, що її перпендикулярний переріз являє собою замкнений ланцюг із 15 атомів Аргентуму, що дотикаються; для срібла в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована ґратка; густина срібла  $\rho = 10,50 \text{ г/см}^3$ ; молярна маса срібла  $M = 108 \text{ г/моль}$ .

**Завдання 3.1.3.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з п'яти оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен  $C_{50}$ .

**Завдання 3.1.4.** Фулерен  $C_{60}$  за рахунок вбудовування калію в його кристалічну гратку утворює сполуку (інтеркалят) з масовою часткою калію 14 %. При співвипаровуванні фулерену з цезієм і рубідієм одержується аналогічна сполука, що містить 67,2 % (по масі) карбону. Встановіть формули інтеркалятів.

**Завдання 3.1.5.** Розрахувати масу графенового квадрату розміром  $20 \times 20$  мм. Довжину зв'язку C–C в графіті становить 0,142 нм.

**Завдання 3.1.6.** Скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників міститься у фулерені  $C_{52}$ .

### Завдання для перевірки отриманих знань

**Завдання 3.2.1.** Одношарові карбонові нанотрубки отримують розкладом метану на Ni-катализаторі. Розрахуйте, який об'єм метану (н.у.) необхідно для отримання 6 грамів нанотрубок.

**Завдання 3.2.2.** Визначити значення діаметрів одношарових карбонових нанотрубок з наступними значеннями індексів хіральності: а) (3; 3); б) (6; 0); в) (5; 5); г) (10; 0); д) (10; 10); е) (15; 0). Охарактеризувати провідність таких нанотрубок.

**Завдання 3.2.3.** Визначити діаметр одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності  $n = 10$  і  $m = 5$ . Відповідь округлити до сотих і записати в ангстремах. Яка провідність такої нанотрубки?

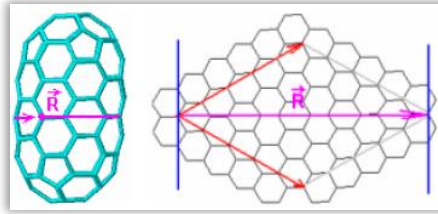
**Завдання 3.2.4.** Визначити діаметр одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності  $n = 3$  і  $m = 2$ . Яка провідність такої нанотрубки?

**Завдання 3.2.5.** Як і на скільки (%) радіус одношарової карбонової нанотрубки типу «zig-zag» відрізняється від радіусу одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло», якщо в обох випадках індекс хіральності рівний 10?

**Завдання 3.2.6.** У скільки разів радіус одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло» більший за радіус одношарової карбонової нанотрубки типу «zig-zag», якщо в обох випадках індекс хіральності рівний 14?



- Завдання 3.2.7.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло» ( $n = m$ ), якщо діаметр трубки становить 1,36 нм.
- Завдання 3.2.8.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло», якщо діаметр трубки становить 0,82 нм.
- Завдання 3.2.9.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «zig-zag» ( $n = 0$ , або  $m = 0$ ), якщо діаметр трубки становить 0,78 нм.
- Завдання 3.2.10.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «zig-zag», якщо діаметр трубки становить 0,39 нм.
- Завдання 3.2.11.** Знайти відстань між шарами двошарової карбонової нанотрубки, якщо індекси хіральності внутрішньої трубки становлять  $n = 15$  і  $m = 15$ , а зовнішньої –  $n = 20$  і  $m = 20$ .
- Завдання 3.2.12.** Знайти відстань між шарами двошарової карбонової нанотрубки, якщо індекси хіральності внутрішньої трубки становлять  $n = 10$  і  $m = 10$ , а зовнішньої –  $n = 15$  і  $m = 15$ .
- Завдання 3.2.13.** Розрахувати хіральний кут карбонової нанотрубки з індексами хіральності  $n = 12$  і  $m = 6$ . До якого типу відноситься така нанотрубка?
- Завдання 3.2.14.** Розрахувати хіральний кут карбонової нанотрубки з індексами хіральності  $n = 15$  і  $m = 10$ . До якого типу відносяться такі нанотрубки?
- Завдання 3.2.15.** Знайти індекси хіральності карбонової нанотрубки діаметром 0,4 нм з кутом скручування  $30^\circ$ .
- Завдання 3.2.16.** Знайти індекси хіральності карбонової нанотрубки радіусом 0,475 нм з кутом скручування  $30^\circ$ .
- Завдання 3.2.17.** Знайти індекс  $n$  карбонової нанотрубки хіральності  $(n, 2)$ , якщо її діаметр рівний 0,342 нм.
- Завдання 3.2.18.** Знайти індекс  $m$  карбонової нанотрубки хіральності  $(3, m)$ , якщо її діаметр рівний 0,4068 нм. Яка провідність такої нанотрубки?
- Завдання 3.2.19.** Знайдіть  $(n, m)$  і визначте тип нанотрубки зображеної нижче. Якою буде її провідність?



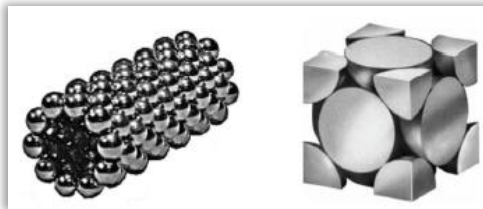
**Завдання 3.2.20.** Визначте діаметр двошарової карбонової нанотрубки типу «zig-заг» – «zig-заг», якщо індекс хіральності внутрішньої нанотрубки рівний: а) 3; б) 5; в) 7; г) 9; д) 12.

**Завдання 3.2.21.** Визначте діаметр двошарової карбонової нанотрубки типу «крісло» – «крісло», якщо індекс хіральності внутрішньої нанотрубки  $n$  рівний: а) 4; б) 5; в) 8; г) 12; д) 15.

**Завдання 3.2.22.** Як і на скільки (%) радіус двошарової карбонової нанотрубки типу «zig-заг» – «zig-заг» відрізняється від радіусу двошарової карбонової нанотрубки типу «крісло» – «крісло», якщо в обох випадках індекс хіральності  $n = 6$ ?

**Завдання 3.2.23.** Знайти відстань між шарами в бездефектній багатошаровій карбоновій нанотрубці, якщо її внутрішній радіус становить: а) 7,2 нм; б) 12,1 нм; в) 15,6 нм.

**Завдання 3.2.24.** Розрахуйте зовнішній діаметр одношарової нанотрубки із атомів Платини, якщо відомо, що її перпендикулярний переріз являє собою замкнений ланцюг із 20, атомів платини, що дотикаються; для платини в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована ґратка; густина платини  $\rho = 21,45 \text{ г/см}^3$ ; молярна маса платини  $M = 195,09 \text{ г/моль}$ .

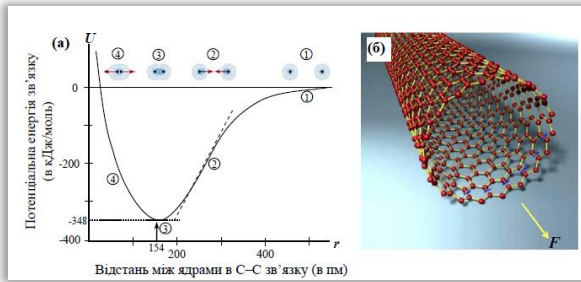


**Завдання 3.2.25.** Розрахуйте зовнішній діаметр одношарової нанотрубки із атомів Нікелю, якщо її перпендикулярний

переріз являє собою замкнений ланцюг із 15 атомів Нікелю, що дотикаються. Для нікелю в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована ґратка. Густина нікелю  $\rho = 8,91 \text{ г/см}^3$ .

**Завдання 3.2.26.** У 27 г нанотрубок невідомої бінарної речовини складу XY міститься стільки ж атомів, скільки їх міститься у 8 г карбонових нанотрубок. Про нанотрубки якої речовини йде мова? Відповідь підтвердіть розрахунками.

**Завдання 3.2.27.** До одного кінця одношарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг» діаметром 1,5 нм прикладено розтягувальну силу  $F$  (рис. б). Залежність потенціальної енергії зв'язку С-С від відстані між атомами зображено на (рис. а). Визначити міцність одношарової нанотрубки. Кількість зв'язків, орієнтованих вздовж осі нанотрубки рівна 18.



**Завдання 3.2.28.** Питома поверхня одношарових карбонових нанотрубок рівна  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а густина складає  $1,3 \text{ г/см}^3$ . Вважаючи, що у всього матеріалу відношення об'єму до поверхні – таке ж, як і у однієї нанотрубки, оцініть діаметр нанотрубки.

**Завдання 3.2.29.** Питома поверхня одношарових карбонових нанотрубок рівна  $1200 \text{ м}^2/\text{г}$ , а густина складає  $1,3 \text{ г/см}^3$ . Вважаючи, що у всього матеріалу відношення об'єму до поверхні – таке ж, як і у однієї нанотрубки, оцініть діаметр нанотрубки.

**Завдання 3.2.30.** Яке максимальне число моль фулерену  $\text{C}_{84}$  можна отримати із одного грама карбонових нанотрубок?

- Завдання 3.2.31.** Знайти максимальне число моль фулерену  $C_{60}$ , яке можна отримати із трьох грамів карбонових нанотрубок?
- Завдання 3.2.32.** якій речовині зв'язок C–C міцніший: у фулерені чи графіті? Відповідь обґрунтуйте.
- Завдання 3.2.33.** В якій речовині зв'язок C–C міцніший: у графіті чи алмазі? Відповідь обґрунтуйте.
- Завдання 3.2.34.** Скільки шестикутників і ребер міститься у фулерені  $C_{78}$ ?
- Завдання 3.2.35.** Скільки п'ятикутників, шестикутників та ребер міститься у фулерені  $C_{90}$ ?
- Завдання 3.2.36.** Скільки п'ятикутників, шестикутників та ребер міститься у фулерені  $C_{96}$ ?
- Завдання 3.2.37.** Скільки вершин та ребер міститься у фулерені  $C_{60}$ ?
- Завдання 3.2.38.** Скільки вершин та ребер міститься у фулерені  $C_{70}$ ?
- Завдання 3.2.39.** Скільки п'ятикутників та шестикутників міститься у фулерені  $C_{58}$ ?
- Завдання 3.2.40.** Розрахувати, скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників міститься у фулерені  $C_{84}$ .
- Завдання 3.2.41.** Розрахувати, скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників і п'ятикутників міститься у фулерені  $C_{80}$ .
- Завдання 3.2.42.** Скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників і п'ятикутників міститься у фулерені  $C_{74}$ .
- Завдання 3.2.43.** Скільки одинарних і подвійних зв'язків міститься у фулерені  $C_{96}$ ?
- Завдання 3.2.44.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з шести оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен  $C_{70}$ ?
- Завдання 3.2.45.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з п'яти оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен  $C_{60}$ ?
- Завдання 3.2.46.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з семи оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен  $C_{84}$ ?

- Завдання 3.2.47.** На скільки атомів Карбону менше у гіперфулерені, що складається з п'яти оболонок, в якому перша оболонка утворена з фулерену  $C_{72}$ , порівняно з подібним гіперфулереном, але в якому перша оболонка утворена з фулерену  $C_{78}$ ?
- Завдання 3.2.48.** У скільки разів більше атомів Карбону у гіперфулерені, що складається з десяти оболонок, в якому перша оболонка утворена з фулерену  $C_{84}$ , порівняно з подібним гіперфулереном, але в якому перша оболонка утворена з фулерену  $C_{60}$ ?
- Завдання 3.2.49.** При повному згоранні 0,01 моль фулерену отримали 18,82 л карбон(IV) оксиду при нормальних умовах. Знайти формулу фулерену.
- Завдання 3.2.50.** При повному згоранні 0,04 моля фулерену отримали 69,89 л карбон(IV) оксиду при нормальних умовах. Знайти формулу фулерену.
- Завдання 3.2.51.** Фулерен  $C_{60}$  масою 12 г помістили в чистий бром при температурі  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  на декілька днів, в результаті чого утворилася речовина яскраво-оранжевого кольору масою 49,3 г. Скільки атомів бромю приєднала молекула фулерену?
- Завдання 3.2.52.** При кімнатній температурі фулерени  $C_{40}$  –  $C_{60}$  не реагують з такими активними молекулами, як оксид нітрогену, кисень, галогени. Але можливе хлорування, бромовання і фторування при високих температурах. Розрахуйте об'єм хлору, який поглинеться в порожнинах 1 моль фулерену при  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  і тиску 745 мм. рт. ст.  $C_{60} + 12Cl_2 \rightarrow C_{60}Cl_{24}$
- Завдання 3.2.53.** Реакція заміщення хлору у фулерені протікає за рівнянням:  $C_{60}Cl_{24} + 24C_6H_6 \rightarrow C_{60}(C_6H_5)_{24} + 24 HCl$ . Розрахуйте масу хлороводню, який при цьому виділиться, якщо в реакцію вступило 1,872 г бензену.
- Завдання 3.2.54.** Відомо, що при хлоруванні фулерену  $C_{60}$  може приєднатися 24 атоми Хлору. Напишіть рівняння реакції і визначте об'єм хлору, необхідний для хлорування 7,2 г фулерену.
- Завдання 3.2.55.** При фторуванні фулерену  $C_{60}$  утворюються продукти складу  $C_{60}F_{20}$ ,  $C_{60}F_{30}$ ,  $C_{60}F_{60}$  у мольному

співвідношенні 100 : 8 : 0,1. Визначте масові частки продуктів реакції у кінцевій суміші.

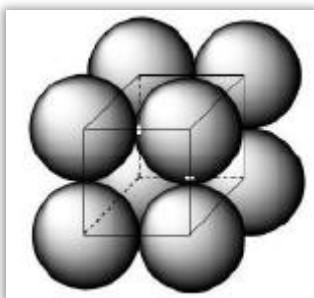
**Завдання 3.2.56.** При проникненні у фулерен  $C_{60}$  лантану утворюється аддукт фулерену складу  $C_{60}La_5$ . Розрахуйте число атомів лантану, яке може проникнути в 3 моля фулерену. Яка маса утвореного продукту реакції?

**Завдання 3.2.57.** Фулерен  $C_{60}$  за рахунок вбудовування Калію в його кристалічну гратку утворює сполуку (інтеркалят) з масовою часткою Калію 14 %. При співвипаровуванні фулерену з цезієм і рубідієм одержується аналогічна сполука, що містить 67,2 % (по масі) Карбону. Встановіть формули інтеркалятів.

**Завдання 3.2.58.** Розрахуйте тиск (в атм.) при температурі 25 °С в деякому сферичному фулерені радіусом 1,5 нм, який містить у внутрішній площині 4 атоми гелію.

**Завдання 3.2.59.** Об'єм газу (при н.у., в перерахунку на один грам фулеренів) складає  $2,09 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>. Розрахуйте середню концентрацію гелію (моль/м<sup>3</sup>) у внутрішніх площинах фулерену. Діаметр фулерену прийняти рівним 0,7 нм, розмірами атомів знехтувати.

**Завдання 3.2.60.** Знайти відстань між центрами сусідніх молекул фулерену в його низькотемпературній модифікації ( $\rho = 1,7$  г/см<sup>3</sup>), яка має примітивну кубічну решітку, де молекули знаходяться тільки у вершинах кубічної елементарної комірки.



**Завдання 3.2.61.** Розрахуйте гіпотетичний тиск гелію (в атмосфера) при 25°С у внутрішній площині фулерену в

ендоедральному комплексі  $\text{He}@C_{60}$ . Діаметр фулерену прийняти рівним 0,7 нм, розмірами атомів знехтувати.

**Завдання 3.2.62.** Умови синтезу фулерену вимагають високої температури (1000 °С) та пониженого тиску інертного газу (100 мм. рт. ст. He). Розрахуйте на скільки молекул  $C_{60}$  у продукті синтезу припадає одна молекула  $\text{He}@C_{60}$ .

**Завдання 3.2.63.** При відновленні графену воднем отримали матеріал, який містить 1,64 мас. % Гідрогену. Скільки процентів атомів Карбону з'єднано з атомами Гідрогену в цьому матеріалі?

**Завдання 3.2.64.** Яка маса графенового квадрату розміром  $10 \times 10$  мм? Довжина зв'язку С–С в графені становить 0,142 нм. Для насичення вільних валентностей Карбон в графені здатний утворювати зв'язки з газоподібними речовинами. Чому дорівнює максимальне число атомів Гідрогену, які може приєднати вказаний вище графеновий квадрат?

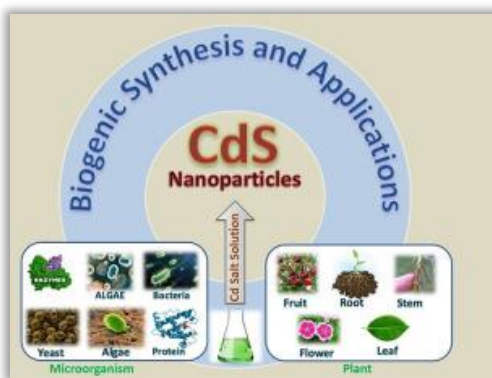
**Завдання 3.2.65.** Скільки атомів Карбону входить до складу наноалмазу діаметром 5,0 нм? Який відсоток від загального об'єму алмазу займають атоми Карбону? Ковалентний радіус атома Карбону складає 0,077 нм (половина довжини зв'язку С–С). Густина алмазу – 3,52 г/см<sup>3</sup>.

## ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ № 4

### Ознайомлення з методами обробки дифрактограм нанопорошків CdS

**Тема:** Аналіз нанопорошків CdS

**Мета:** навчитися проводити аналіз нанорозмірних матеріалів, з'ясувати перспективу їх застосування у практичних вимірах.



#### Запитання для підготовки:

1. Які методи використовують для визначення розміру й деяких властивостей наночастинок у газовій фазі.
2. Які методи використовують для визначення розміру й деяких властивостей наночастинок в об'ємі і матриці.
3. Які основні напрямки розвитку електронної мікроскопії.
4. Поясніть сутність трансмісійної електронної мікроскопії.
5. Які існують модифікації зондових мікроскопів.
6. Які методи належать до дифракційних.
7. На чому заснований метод рентгено-флуоресцентної спектроскопії.

#### Довідкові дані для обрахунків:

Нанорозмірні осад кадмій сульфід одержуються шляхом електролізу водного розчину, що містить натрій хлорид, тіосечовину і Atlas, за постійного струму з двома циліндричними



електродами – сталевим катодом з площею поверхні  $5 \text{ см}^2$  та цинковим анодом за температури  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Під час експерименту відстань між електродами залишається постійною –  $5 \text{ см}$ . Як джерело живлення постійного струму використовувалися прилади Б5-46 і Б5-49.

Крізь розчин електроліту  $20 \text{ хв}$  пропускали постійний струм. Наважку натрій хлориду кваліфікації «ч.д.а.» ( $58,44 \text{ г}$ ), тіосечовини кваліфікації «х.ч.» ( $15,22 \text{ г}$ ),  $1 \text{ г}$  Atlas – висипають у мірну колбу на  $1 \text{ л}$  та доводять дистильованою водою до мітки, нагріваючи до температури досліду ( $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Отримується розчин натрій хлориду з концентрацією  $1,00 \text{ М}$ , тіосечовини –  $0,20 \text{ М}$ , Atlas –  $0,0025 \text{ М}$ . Приблизно  $160 \text{ мл}$  отриманого розчину переливають в стакан місткістю  $400 \text{ мл}$ . Зважують кадмієвий електрод і занурюють в стакан разом зі сталевим електродом.

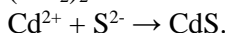
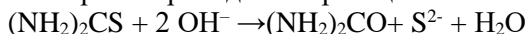
Електроди за допомогою мідних дротів під'єднують до джерела живлення – випрямляча Б5-46 або Б5-49, на якому встановлюється потрібна сила струму. Електролізер (стакан з розчином електроліту і зануреними в розчин електродами та контактним і звичайним термометрами та магнітиком) занурюють у термостат. Після цього вмикається магнітна мішалка, 00випрямляч та секундомір. Біля катода виділяється газ (водень), анод розчиняється, і біля нього зразу ж починають утворюватися частинки помаранчевого кольору, які осідають на дно. Після синтезу вміст реакційного стакана переносять в інший, більший за розміром стакан з дистильованою водою та залишають на наступний день до повного осідання частинок осаду. Через добу розчин зі стакана зливають і ще раз заливають дистильованою водою. Цю процедуру повторюють доти, поки розчин перестане пінитися. Так завжди є за наявності в електроліті поверхнево-активної речовини.

Процедура промивання може тривати до  $15$  разів (діб). Потім осад на дні стакана переносять у чашку Петрі і залишають на добу сушитися за температури  $50,^\circ\text{C}$  у сушильній шафі. Висушений продукт зважують та розраховують його практичний вихід. Електроди після електролізу від'єднують від джерела живлення, висушують на повітрі і зважують. Маса анода зменшується.

Процеси, які відбуваються на електродах:

**Катод:**  $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ . **Анод:**  $\text{Cd} - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$

Електроліз проходить за реакцією:



З 1,0 М натрій хлоридом, 0,20 М тіосечовиною та 0,0025 М Atlas G3300 проводилося 12 дослідів, які відрізнялися силою струму: 0,19; 0,37; 0,56; 0,74; 0,93; 1,16; 1,40; 1,60; 1,80; 2,00; 2,20; 2,40 А. Характер зміни умов синтезу видно з таблиці 4.1.

*Таблиця 4.1*

**Умови електрохімічного синтезу кадмій сульфід  
з Atlas G3300 зі зміною густини струму**

№ досліду	D 1	D 2	D 3	D 4	D 5	D 6
Густина струму, А/см <sup>2</sup>	0,038	0,074	0,112	0,148	0,186	0,23
Напруга, В	1,18	1,8	2,2	3,2	3,8	4,6

№ досліду	D 7	D 8	D 9	D 10	D 11	D 12
Густина струму, А/см <sup>2</sup>	0,28	0,32	0,36	0,4	0,44	0,48
Напруга, В	5,7	5,8	6,4	7,0	8,2	8,6

*Таблиця 4.2*

**Умови електрохімічного синтезу кадмій сульфід  
без Atlas G3300 зі зміною густини струму**

№ досліду	C 20	C 18	C 16	C 14	C 12	B 1
Густина струму, А/см <sup>2</sup>	0,038	0,074	0,112	0,148	0,186	0,23
Напруга, В	0,8	1,6	1,9	2,6	3,1	3,2
№ досліду	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7
Густина струму, А/см <sup>2</sup>	0,28	0,32	0,36	0,4	0,44	0,48
Напруга, В	3,7	5,4	5,3	7,3	6,3	8,6

Таблиця 4.3

**Умови електрохімічного синтезу кадмій сульфід  
з Atlas G3300 зі зміною тривалості електролізу**

№ досліду	М 1	М 2	М 3	М 4	М 5	М 6
Тривалість, хв	5	10	15	20	25	30
Напруга, В	3,5	3,6	3,6	3,8	3,4	3,8

№ досліду	М 7	М 8	М 9	М 10	М 11	М 12
Тривалість, хв	35	40	45	50	55	60
Напруга, В	3,8	3,5	3,5	3,4	3,5	3,4

Таблиця 4.4

**Умови електрохімічного синтезу кадмій сульфід  
без Atlas G3300 зі зміною тривалості електролізу**

№ досліду	В 11	В 12	В 13	В 14	В 15	В 16
Тривалість, хв	10	20	30	40	50	60
Напруга, В	3,4	3,4	3,8	3,9	3,9	3,6

**Дослідження порошкоподібних осадів методом  
рентгенофазового аналізу  
(теоретичні відомості)**

Порошкоподібні осадки досліджувалися методом рентгенофазового аналізу на предмет встановлення структури та розмірів частинок.

В основі рентгенівських методів аналізу лежать дві особливості рентгенівських променів: здатність проникати в речовину та здатність дифрагувати від частинок, із яких складається речовина. Дифракцію рентгенівських променів можна розглядати як відбиття цих променів від атомних площин кристалу і описати рівнянням Вульфа-Брегга, згідно з яким максимуми інтенсивності дифракційної картини повинні задовольняти умови:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

де  $n$  - ціле число (1, 2, 3...), яке називається порядком відбиття,  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $d$  - мінімальна міжплощинна віддаль,  $\theta$  - кут відбиття. Знаючи довжину хвилі монохроматичного (характеристичного) рентгенівського випромінювання і кути відбиття, обчислюють

міжплощинні віддалі, параметри елементарної комірки, встановлюють структуру і просторове розташування атомів у кристалічній ґратці.

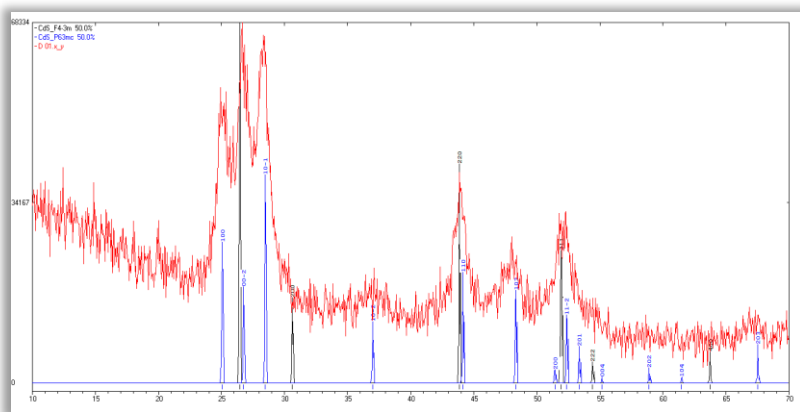
За отриманою дифракційною картиною ідентифікують структуру порошкоподібних осадів.

З отриманих дифрактограм, крім ідентифікації структури речовини, можна визначати середні розміри частинок.

В своїй першій роботі зі знаходження розмірів частинок Пауль Шеррер у 1918 році запропонував таку формулу:

$$D = k\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (4.2)$$

де  $D$  – середній розмір частинок у нм;  $k$  – константа, значення якої залежить від форми частинки, у нашому випадку вона дорівнює 0,941;  $\beta$  визначається як півширина максимального піку, виміряна в радіанах;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, що дорівнює 0,15418 нм;  $\theta$  – кут дифракції для максимуму.



**Рис. 4.1.** Типова дифрактограма об'ємного осаду для зразка D1 та теоретична дифрактограма для кадмій сульфїду сфалеритної та вюрцитної модифікації.

**Завдання 4.1.** Використовуючи дані таблиці 4.5. побудуйте залежність вмісту сфалериту та вюрциту в кадмій сульфіді від густини струму ( $A/cm^2$ ) в присутності Atlasu G3300.

**Таблиця 4.5**

**Вміст сфалериту (CdS\_F4-3m) та вюрциту (CdS\_P6-3m) в кадмій сульфіді, одержаному в присутності Atlasu G3300**

№ дослідю	$A/cm^2$	Вміст сфалериту, %	Вміст вюрциту, %
D1	0,038	25	75
D2	0,074	25	75
D3	0,112	25	75
D4	0,148	23	77
D5	0,186	24	76
D6	0,232	26	74
D7	0,28	26	74
D8	0,32	27	73
D9	0,36	26	74
D10	0,40	25	75
D11	0,44	28	72
D12	0,48	27	73

**Завдання 4.2.** Використовуючи дані таблиці 4.6 побудуйте залежність вмісту сфалериту та вюрциту в кадмій сульфіді від густини струму ( $A/cm^2$ ) за відсутності Atlasu G3300.

**Таблиця 4.6**

**Вміст сфалериту(CdS\_F4-3m) та вюрциту(CdS\_P6-3m) в кадмій сульфіді, синтезованому без Atlasu G3300**

№ дослідю	$A/cm^2$	Вміст сфалериту, %	Вміст вюрциту, %
C20	0,04	23	77
C18	0,08	22	78
C16	0,12	12	88
C14	0,16	14	86

№ досліду	A/cm <sup>2</sup>	Вміст сфалериту, %	Вміст вюрциту, %
C12	0,2	16	84
B1	0,24	23	77
B2	0,28	24	76
B3	0,32	16	84
B4	0,36	15	85
B5	0,4	20	80
B6	0,44	17	83
B7	0,48	25	75

**Завдання 4.3.** Використовуючи дані таблиці 4.7 побудуйте залежність вмісту сфалериту та вюрциту у зразках порошків кадмій сульфід, отриманого в умовах різної тривалості електролізу без Atlasu G3300.

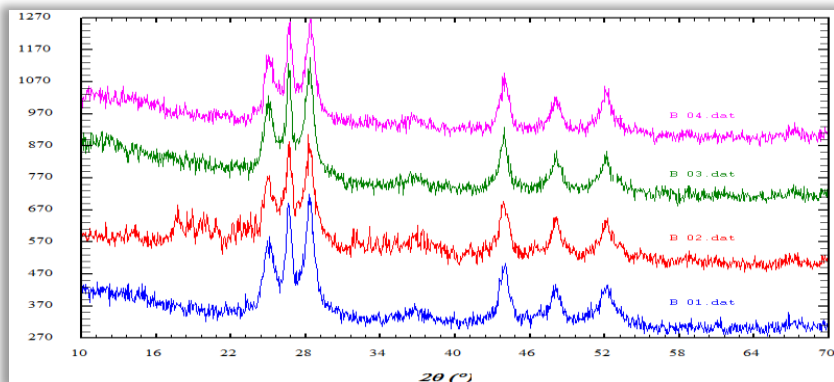
*Таблиця 4.7*  
Вміст сфалериту(CdS\_F4-3m) та вюрциту(CdS\_P6-3m) в кадмій сульфіді

№ досліду	Тривалість, хв	Вміст сфалериту, %	Вміст вюрциту, %
B11	10	11	89
B12	20	15	85
B13	30	15	85
B14	40	15	85
B15	50	15	85
B16	60	16	84

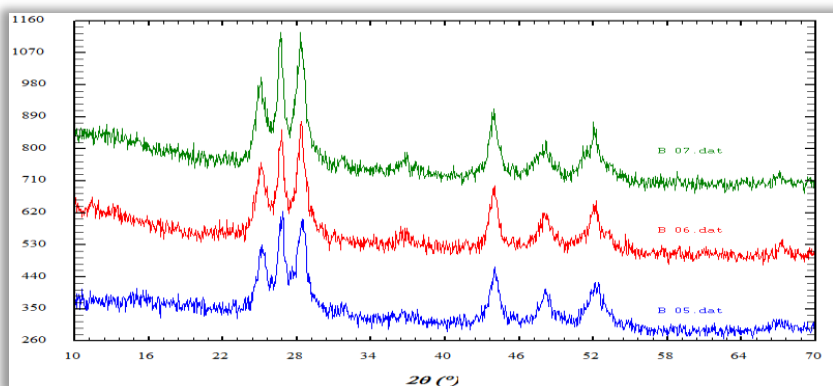
**Визначення розмірів частинок порошків кадмій сульфід  
методом Шеррера  
(теоретичні відомості)**

Користуючись формулою Шеррера, з дифрактограм обчислено: 1) значення мінімумів зліва і справа для максимального піка; 2) півсуму цих мінімумів; 3) значення максимуму найвищого піка; 4) середнє арифметичне між значенням максимуму і півсумою мінімумів; 5) різницю значень (п.3 – п.4). Оскільки в

дифрактограмах отриманих 12-ти зразків максимальний пік чергується (або  $26^\circ$  або  $28^\circ$ , див. рис. 4.2 і рис. 4.3), то товщину частинок кадмій сульфід визначали за обидвома піками, а також її середнє значення. Отримані значення наведені в табл. 4.6.



**Рис. 4.2.** Дифрактограми об'ємних осадів, одержаних для зразків В1-В4 за температури  $90^\circ\text{C}$ , часу електролізу 20 хв, сили струму, А: В1 – 0,19; В2 – 0,37; В3 – 0,56; В4 – 0,74 без стабілізатора Atlas G3300.



**Рис. 4.3.** Дифрактограми об'ємних осадів, одержаних для зразків В5-В7 за температури  $90^\circ\text{C}$ , часу електролізу 20 хв, сили струму, А: В5 – 0,93; В6 – 1,16; В7 – 1,40 без стабілізатора Atlas G3300.

Таблиця 4.8

Розрахунок параметрів піка  $26^\circ$  з дифрактограм для частинок порошоків кадмій сульфід у присутності AtlasG G3300, синтезованих з різними густинами струму

№ досліджу	D 1	D 2	D 3	D 4	D 5	D 6
Мінімум зліва	203,01	334,51	168,96	200,97	208,01	210,80
Мінімум справа	221,94	378,41	186,11	199,65	229,60	202,12
Півсума мінімумів	212,48	356,46	177,54	200,31	218,81	206,46
Максимум	370,11	595,84	299,47	353,19	370,89	354,02
Сер. ариф.	78,818	119,69	60,968	76,44	76,043	73,78
Півширина	291,29	476,15	238,50	276,75	294,85	280,24
$\Theta_1$	27,08	27,05	27,05	27,03	27,02	27,06
$\Theta_2$	26,41	26,37	26,33	26,36	26,34	26,22
$\Theta_1 - \Theta_2$	0,67	0,68	0,72	0,67	0,68	0,84
$2\Theta$	26,65	26,74	26,70	26,70	26,70	26,75

№ досліджу	D 7	D 8	D 9	D 10	D 11	D 12
Мінімум зліва	232,79	236,54	260,57	244,57	235	215,39
Мінімум справа	250,04	250,32	265,06	247,70	263,24	237,90
Півсума мінімумів	241,42	243,43	262,82	246,14	249,12	226,65
Максимум	421,04	454,71	486,31	452,72	456,89	407,28
Сер. ариф.	89,813	105,64	111,75	103,29	103,89	90,318
Півширина	331,23	349,07	374,56	349,43	353,01	316,96
$\Theta_1$	27,09	26,97	26,91	26,97	26,98	27,01
$\Theta_2$	26,28	26,30	26,26	26,23	26,24	26,28
$\Theta_1 - \Theta_2$	0,81	0,67	0,65	0,74	0,74	0,73
$2\Theta$	26,80	26,65	26,80	26,70	26,75	26,60



**Завдання 4.4.** Використовуючи дані таблиці 4.9 побудуйте залежність середньої товщини частинок CdS від густини струму в присутності Atlasu G3300.

*Таблиця 4.9*

**Результати визначення товщини частинок кадмій сульфід, обчислених методом Шеррера за піком з кутом  $2\Theta$  біля  $26,7^\circ$  ( $K = 0,941$ ;  $\lambda = 0,154178$  нм)**

№	$\Theta_1 - \Theta_2$ , град	$\beta$ , радіан	$2\Theta$ , град	$\cos \Theta$	A/cm <sup>2</sup>	D, нм
<b>D 1</b>	0,67	0,0117	26,65	0,9731	0,038	12,8
<b>D 2</b>	0,68	0,0119	26,74	0,9729	0,074	12,6
<b>D 3</b>	0,72	0,0126	26,70	0,9730	0,112	11,9
<b>D 4</b>	0,67	0,0117	26,70	0,9730	0,148	12,8
<b>D 5</b>	0,68	0,0119	26,70	0,9730	0,186	12,6
<b>D 6</b>	0,84	0,0147	26,75	0,9729	0,232	10,2
<b>D 7</b>	0,81	0,0141	26,80	0,9728	0,28	10,5
<b>D 8</b>	0,67	0,0117	26,65	0,9731	0,32	12,8
<b>D 9</b>	0,65	0,0113	26,80	0,9728	0,36	13,1
<b>D 10</b>	0,74	0,0129	26,70	0,9730	0,4	11,5
<b>D 11</b>	0,74	0,0129	26,75	0,9729	0,44	11,5
<b>D 12</b>	0,73	0,0127	26,60	0,9732	0,48	11,7

Таблиця 4.10

Розрахунок параметрів піка 26,7 °з дифрактограм для частинок порошків кадмій сульфід у без Atlasu G3300, синтезованих з різними густинами струму

№ досліду	С 20	С 18	С 16	С 14	С 12	В 1
Мінімум зліва	112,5	103,3	102,4	96,72	96,92	433,44
Мінімум справа	116,5	97,38	94,59	95,52	87,58	409,36
Півсума мінімумів	114,5	100,38	98,51	96,12	92,25	421,4
Максимум	287	254,77	203,07	213,11	184,15	691,1
Сер. ариф.	86,25	77,195	52,28	58,495	45,95	134,85
Півширина	200,75	177,57	150,79	154,62	138,2	556,25
$\Theta_1$	26,79	26,88	26,83	27,01	26,93	26,89
$\Theta_2$	26,45	26,39	26,35	26,33	26,22	26,41
$\Theta_1 - \Theta_2$	0,34	0,49	0,48	0,68	0,71	0,48
$2\Theta$	26,77	26,65	26,65	26,69	26,74	26,62

№ досліду	В 2	В 3	В 4	В 5	В 6	В 7
Мінімум зліва	451,51	456,58	433,45	415,41	415,68	431,48
Мінімум справа	453,91	460,52	425,44	403,91	413,7	444,31
Півсума мінімумів	452,71	458,55	429,40	409,29	414,69	437,90
Максимум	683,88	758,54	660,43	624,79	653,72	726,61
Сер. ариф.	115,59	149,99	115,52	107,75	119,52	144,35
Півширина	568,30	608,54	544,91	517,04	534,21	582,25
$\Theta_1$	26,96	26,83	26,92	26,95	26,93	26,9
$\Theta_2$	26,44	26,43	26,51	26,50	26,49	26,47
$\Theta_1 - \Theta_2$	0,52	0,39	0,41	0,45	0,440	0,43
$2\Theta$	26,74	26,65	26,79	26,84	26,80	26,70

**Завдання 4.5.** Використовуючи дані таблиці 4.11 побудуйте залежність середньої товщини частинок CdS, синтезованих без Atlasu G3300 від густини струму.

**Таблиця 4.11**

**Результати визначення товщини частинок кадмій сульфід, синтезованих без Atlas методом Шеррера за піком з кутом  $2\theta$  біля  $26,7^\circ$  ( $K = 0,941$ ;  $\lambda = 0,154178$  нм)**

№	$\Theta_1 - \Theta_2$ , град	$\beta$ , радіан	$2\Theta$ , град	$\cos \Theta$	A/cm <sup>2</sup>	D, нм
<b>C 20</b>	0,34	0,00593	26,77	0,97284	0,038	25,1
<b>C 18</b>	0,49	0,00855	26,65	0,97308	0,074	17,4
<b>C 16</b>	0,48	0,00838	26,65	0,97308	0,112	17,8
<b>C 14</b>	0,68	0,01187	26,69	0,973	0,148	12,6
<b>C 12</b>	0,71	0,01239	26,74	0,9729	0,186	12,0
<b>B 1</b>	0,48	0,0083	26,62	0,9731	0,24	17,8
<b>B 2</b>	0,52	0,0090	26,74	0,9728	0,28	16,4
<b>B 3</b>	0,399	0,0069	26,65	0,9730	0,32	21,4
<b>B 4</b>	0,41	0,0071	26,79	0,9727	0,36	20,8
<b>B 5</b>	0,449	0,0078	26,84	0,9726	0,4	19,9
<b>B 6</b>	0,440	0,0076	26,80	0,9727	0,44	19,4
<b>B 7</b>	0,43	0,0075	26,70	0,9729	0,48	19,9

**Таблиця 4.12**

**Розрахунок параметрів максимального піка з дифрактограм для частинок порошків кадмій сульфід, синтезованих з різною тривалістю електролізу без Atlasu G3300 з піком  $26,7^\circ$**

№ дослідю	<b>B 11</b>	<b>B 12</b>	<b>B 13</b>	<b>B 14</b>	<b>B 15</b>	<b>B 16</b>
<b>I<sub>1</sub></b>	361,93	504,72	415,46	328,4	478,97	329,43
<b>I<sub>2</sub></b>	382,12	431,91	168,77	365,34	465,94	337,56
<b>I<sub>мін</sub></b>	372,025	468,315	292,115	346,87	472,455	333,495
<b>I<sub>макс</sub></b>	372,025	468,315	292,115	346,87	472,455	333,495
<b>I<sub>сер</sub></b>	235,038	250,708	338,093	230,22	244,373	233,858
<b>I<sub>0,5</sub></b>	607,063	719,023	630,208	577,09	716,828	567,353
<b><math>\Theta_1</math></b>	26,94	26,88	26,87	26,95	26,80	26,89
<b><math>\Theta_2</math></b>	26,49	26,38	26,39	26,44	26,39	26,49
<b><math>\Theta_1 - \Theta_2</math></b>	0,45	0,50	0,48	0,51	0,41	0,40
<b><math>2\Theta</math></b>	26,72	26,65	26,7	26,75	26,65	26,70

**Завдання 4.6.** Використовуючи дані таблиці 4.13 побудуйте залежність середньої товщини (нм) синтезованих електролізом частинок кадмій сульфідів від тривалості електролізу без Atlasu G3300.

*Таблиця 4.13*

**Результати визначення товщин частинок кадмій сульфідів, синтезованих без Atlasu G3300 з різною тривалістю електролізу методом Шеррера за піком 26,7°C ( $K = 0,941$ ;  $\lambda = 0,154178$  нм)**

№	$\Theta_1 - \Theta_2$ , град	$\beta$ , радіан	$2\Theta$ , град	$\cos \Theta$	$\tau$ , хв	D, нм
<b>В 11</b>	0,45	0,00785	26,72	0,97294	10	19,0
<b>В 12</b>	0,50	0,00873	26,65	0,97308	20	17,1
<b>В 13</b>	0,48	0,00838	26,70	0,97298	30	17,8
<b>В 14</b>	0,51	0,00890	26,75	0,97288	40	16,8
<b>В 15</b>	0,41	0,00716	26,65	0,97308	50	20,8
<b>В 16</b>	0,40	0,00698	26,70	0,97298	60	21,4

## ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ № 5

### Обробка SEM-зображень нанопорошків CdS

**Тема:** Аналіз нанопорошків CdS, використовуючи результати скануючої електронної мікроскопії;

**Мета:** навчитися проводити аналіз нанорозмірних матеріалів, з'ясувати перспективу їх застосування у практичних вимірах.

#### Запитання для підготовки:

1. Які основні напрями використання нанохімії в медицині.
2. Яким чином нанооб'єкти забезпечують доставку лікувального препарату в організм людини.
3. Що таке нанотерапія.
4. Що таке геотрибологія.
5. Які існують основні розробки нанотехнологій у галузі будівництва.
6. Що таке «закон Мура»?
7. Назвіть основні напрями використання нанотехнологій і наноматеріалів в сільському господарстві.

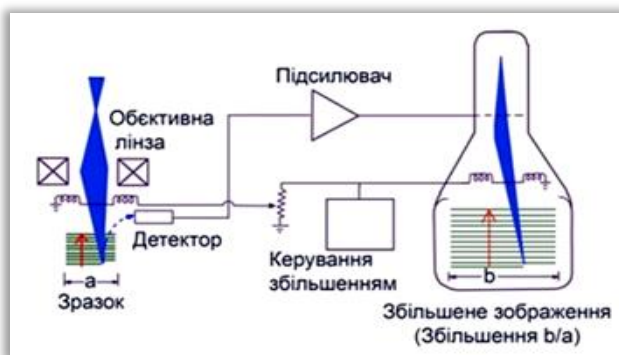
#### Довідкові дані для обрахунків:

Скануюча електронна мікроскопія (англ. Scanning Electron Microscopy, SEM) – метод дослідження поверхневої структури мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення». Цей метод, винайдений в 1950-х роках, дозволяє отримувати зображення поверхні зразка з роздільною здатністю до кількох нм. Зображення, які отримують в скануючому електронному мікроскопі, виглядають трьохмірними і зручними для вивчення структури поверхні.

Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа показано на **рис. 5.1**.

Сфокусований електронний промінь пробігає прямокутну ділянку зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Сигнали цих променів детектуються і направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні в різних режимах променів.

Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення. У нашому випадку використано вторинні електрони (secondary electrons, SE), які за своєю природою є низькоенергетичними (<50 eV), виходять з приповерхневого шару зразка товщиною до 10 нм під дією падаючого високоенергетичного електронного променя (2-30 кеВ). Інтенсивність емітованих вторинних електронів залежить від хімічного складу поверхні і від морфології (будови і структури) поверхні.



**Рис. 5.1.** Принцип роботи скануючого електронного мікроскопа.

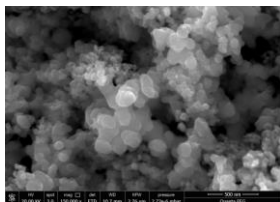
Для вивчення топографії поверхні плівок і зламів досліджуваного матеріалу застосовують скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) і атомно-силовий мікроскоп. У випадку скануючої тунельної мікроскопії властивості поверхні зразків вивчаються шляхом прикладання невеликої напруги (0,01 - 10 В) і реєстрації тунельного струму в зазорі (приблизно декілька атомних діаметрів) між електропровідним вістрям (зондом) і досліджуваною поверхнею металів, напівпровідників, наноматеріалів. Тунельний струм залежить від хімічного складу і особливостей рельєфу. Ця інформація доповнюється даними спектроскопічних вимірювань.

Отримані результати характеризують топографію, хімічні і електронні властивості поверхні. За допомогою скануючого тунельного мікроскопа можна власне не тільки здійснювати мікроскопічні дослідження, але і зондом переміщати окремі атоми по поверхні, тобто проводити модифікацію поверхні.

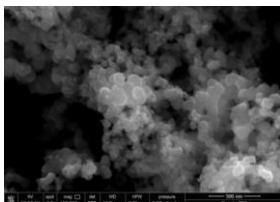
Скануванням за допомогою зонда, реєструють варіації силової взаємодії кінчика голки з досліджуваною поверхнею. Голка розташована на кінці спеціальної консольної балки (кантилівера), здатної згинатися під дією невеликих сил взаємодії Ван-дер-ваальсового типу, що виникають між вершиною голки і досліджуваною поверхнею. Деформація кантилівера реєструється за допомогою чутливих датчиків, що дає можливість після відповідних перетворень відтворити з високою точністю топографію досліджуваної поверхні.

Було знято СЕМ-фотографії для зразків D1-D12, C12-C20, B1-B7, B11-B16, M1-M12. Зразки C12-C20, B1-B7 синтезовані без стабілізатора, а зразки D1-D12 з вмістом Atlas G3300 1 г/л за різної густини струму. Зразки B11-B16, синтезовані без стабілізатора, а зразки M1-M12 синтезовані з вмістом стабілізатора Atlas G3300 1 г/л.

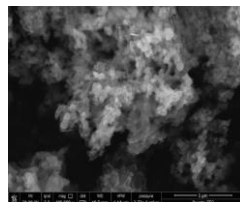
### SEM-зображення зразків кадмій сульфід, синтезованих з різною густиною струму за наявності Atlas G3300



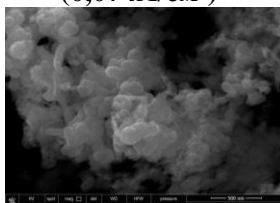
**Зразок D2**  
**(0,074 A/cm<sup>2</sup>)**



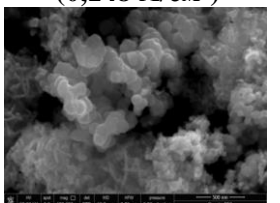
**Зразок D4**  
**(0,148 A/cm<sup>2</sup>)**



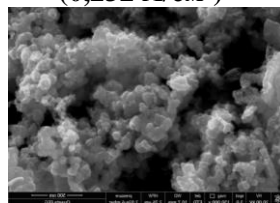
**Зразок D6**  
**(0,232 A/cm<sup>2</sup>)**



**Зразок D8**  
**(0,32 A/cm<sup>2</sup>)**

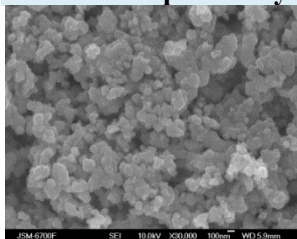


**Зразок D10**  
**(0,4 A/cm<sup>2</sup>)**

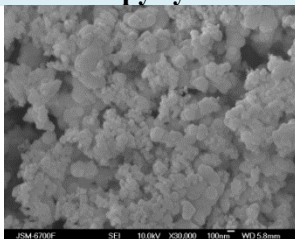


**Зразок D12**  
**(0,48 A/cm<sup>2</sup>)**

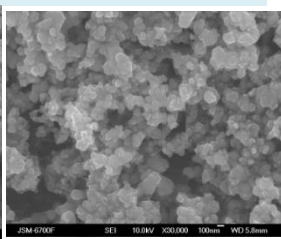
**SEM-зображення зразків кадмій сульфід, синтезованих з різною густиною струму без Atlas G3300**



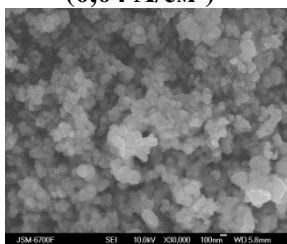
**Зразок C20  
(0,04 A/cm<sup>2</sup>)**



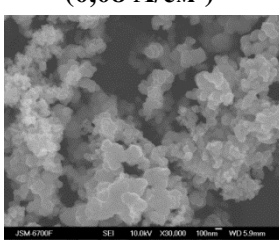
**Зразок 18  
(0,08 A/cm<sup>2</sup>)**



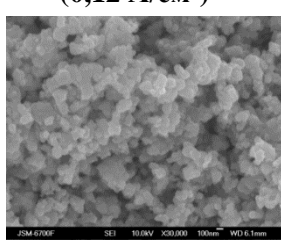
**Зразок C16  
(0,12 A/cm<sup>2</sup>)**



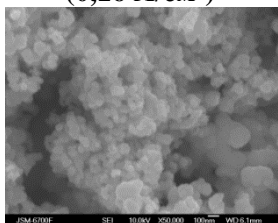
**Зразок C14  
(0,16 A/cm<sup>2</sup>)**



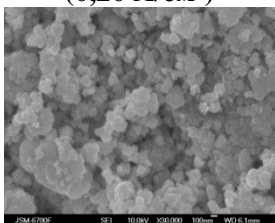
**Зразок C12  
(0,20 A/cm<sup>2</sup>)**



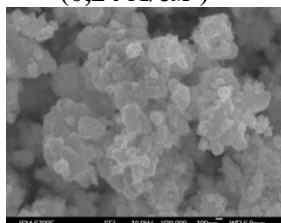
**Зразок B1  
(0,24 A/cm<sup>2</sup>)**



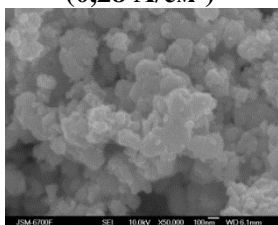
**Зразок B2  
(0,28 A/cm<sup>2</sup>)**



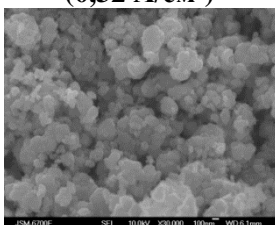
**Зразок B3  
(0,32 A/cm<sup>2</sup>)**



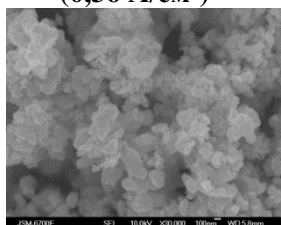
**Зразок B4  
(0,36 A/cm<sup>2</sup>)**



**Зразок B5  
(0,4 A/cm<sup>2</sup>)**



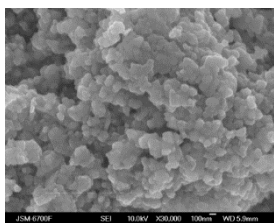
**Зразок B6  
(0,44 A/cm<sup>2</sup>)**



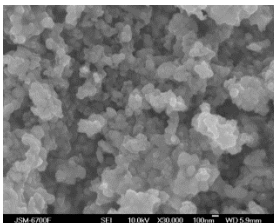
**Зразок D7  
(0,48 A/cm<sup>2</sup>)**



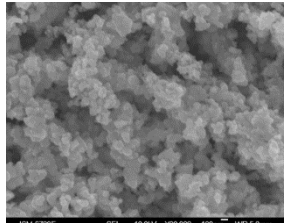
**SEM-зображення зразків кадмій сульфід, синтезованих з різним часом електролізу за наявності Atlas G3300**



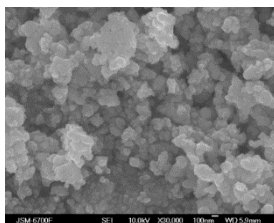
**Зразок M1 (5 хв.)**



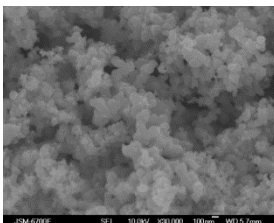
**Зразок M2 (10 хв.)**



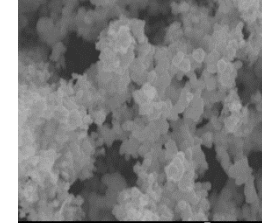
**Зразок M3 (15 хв.)**



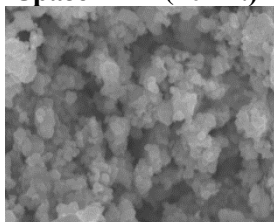
**Зразок M4 (20 хв.)**



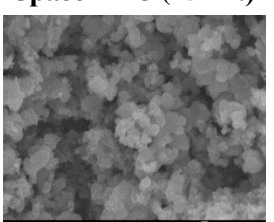
**Зразок M5 (25 хв.)**



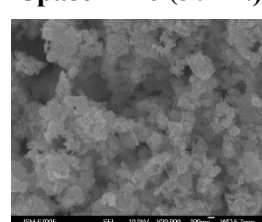
**Зразок M6 (30 хв.)**



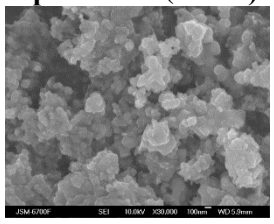
**Зразок M7 (35 хв.)**



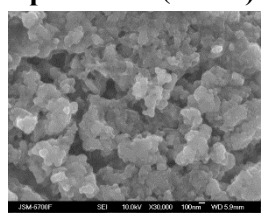
**Зразок M8 (40 хв.)**



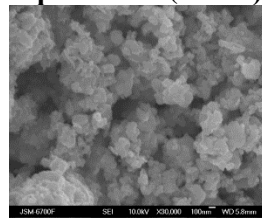
**Зразок M9 (45 хв.)**



**Зразок M10 (50 хв.)**

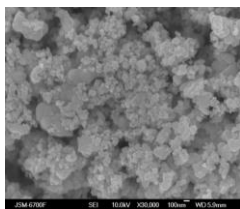


**Зразок M11 (55 хв.)**

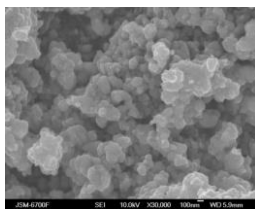


**Зразок M12 (60 хв.)**

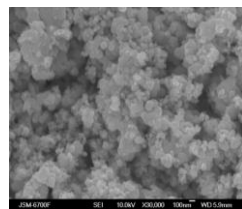
## SEM-зображення зразків кадмій сульфід, синтезованих з різним часом електролізу без Atlas G3300



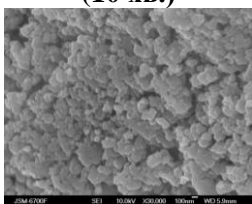
**Зразок B11  
(10 хв.)**



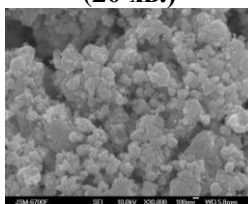
**Зразок B12  
(20 хв.)**



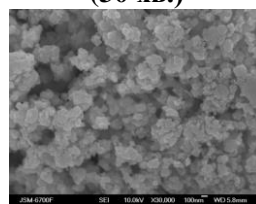
**Зразок B13  
(30 хв.)**



**Зразок B14  
(40 хв.)**



**Зразок B15  
(50 хв.)**



**Зразок B16  
(60 хв.)**

Видно, що усі частинки мають форму паралелепіпедів, шайб або пластівців з шириною та довжиною від 11 до 40 нм, товщиною 5- 20 нм у випадку зразків, синтезованих з атласом. За відсутності стабілізатора розміри частинок становлять від 10 до 110 нм за шириною та довжиною, 5-35 нм за товщиною. Додавання до електроліту стабілізатора сприяє значному зменшенню розмірів частинок та зменшенню ступеня їх полідисперсності, що чітко прослідковується з фотографій, які є в додатку Г. Звідси можна зробити висновок, що методом Шеррера розраховується саме середня товщина частинок. За товщиною всі синтезовані частинки є нанорозмірними. Врешті решт і за середнім діаметром частинки також є нанорозмірними.

Проаналізовано всі зображення з метою виявлення найдрібніших, найкрупніших та середніх за діаметрами частинок. Для цього позначали частинки на знімках та вимірювали їх діаметри. Знаходили мінімальні та максимальні розміри, а також кількість частинок в певному діапазоні. Для визначення розподілу

частинок за товщиною пороховано кількість частинок, їх діаметри, середню кількість та середні розміри частинок у діапазонах 11-20; 21-30; 31-40, 41-50, 51-60; і т.д. до останнього діапазону 90-100 нм.

*Таблиця 5.1*

**Результати визначення кількостей частинок CdS, синтезованих за різної густини струму, синтезованих за присутності Atlas G3300.**

нм	11-20	21-30	31-40	41-50	51-60	61-70
<b>D 1</b>	13	82	94	10	-	1
<b>D 2</b>	72	86	41	1	-	-
<b>D 3</b>	30	93	67	6	4	-
<b>D 4</b>	49	102	46	3	-	-
<b>D 5</b>	34	111	44	11	-	-
<b>D 6</b>	32	88	76	3	1	-
<b>D 7</b>	67	97	44	1	1	-
<b>D 8</b>	50	111	38	1	-	-
<b>D 9</b>	70	96	44	-	-	-
<b>D 10</b>	48	108	43	3	-	-
<b>D 11</b>	25	115	51	6	3	-

**Завдання 5.1.** Побудуйте гістограму кількості частинок у кожному з діапазонів (нм) для зразків з різною густиною струму в присутності Atlas G3300 та зробіть її аналіз.

*Таблиця 5.2*

**Результати визначення середнього розміру частинок**

Зразок	D 1	D 2	D 3	D 4	D 5	D 6
i, A/cm <sup>2</sup>	0,038	0,074	0,112	0,148	0,186	0,232
d, нм	29,1	23,6	27,0	24,7	25,6	26,6
Зразок	D 7	D 8	D 9	D 10	D 11	D 12
i, A/cm <sup>2</sup>	0,28	0,32	0,36	0,40	0,44	0,48
d, нм	23,2	24,0	23,1	24,2	26,3	24,9

**Завдання 5.2.** Побудуйте гістограму кількості частинок у кожному з діапазонів (нм) для зразків, синтезованих з різною густиною

струму без Atlas G3300 та зробіть її аналіз

**Таблиця 5.3**

**Результати визначення кількостей частинок CdS, синтезованих за різної густини струму, синтезованих без Atlas G3300.**

<b>нм</b>	<b>11-20</b>	<b>21-30</b>	<b>31-40</b>	<b>41-50</b>	<b>51-60</b>	<b>61-70</b>	<b>71-80</b>	<b>81-90</b>	<b>91-100</b>
<b>C12</b>	5	20	70	62	34	8	1	-	-
<b>C14</b>	2	3	53	80	59	3	-	-	-
<b>C16</b>	8	44	87	35	23	3	-	1	-
<b>C18</b>	16	53	114	15	1	-	-	-	-
<b>C20</b>	12	81	102	5	-	-	-	-	-
<b>B1</b>	-	3	25	34	89	17	24	5	3
<b>B2</b>	-	2	29	39	94	16	19	1	0
<b>B3</b>	-	29	31	39	56	13	22	6	4
<b>B4</b>	-	18	54	48	63	8	3	4	2
<b>B5</b>	-	40	64	49	37	7	3	-	-
<b>B6</b>	-	19	37	44	78	11	8	3	-
<b>B7</b>	18	18	57	91	4	6	-	3	2

**Завдання 5.3.** Побудуйте гістограму кількості частинок у кожному з діапазонів (нм) для зразків з різною тривалістю електролізу в присутності Atlas G3300 та зробіть її аналіз.

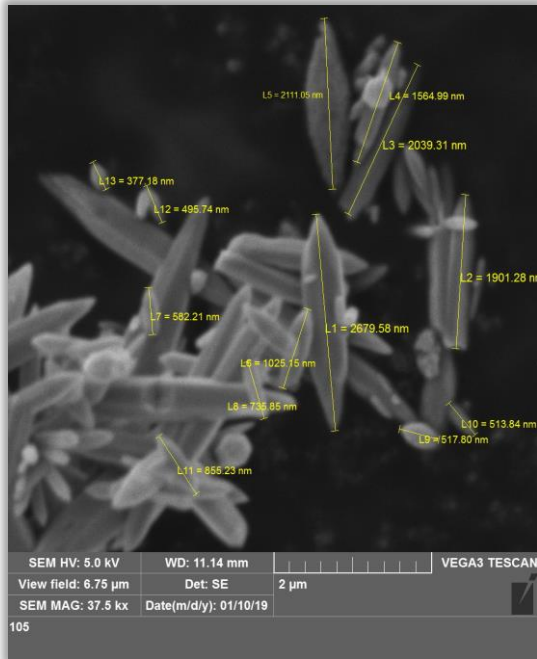
**Таблиця 5.4**

**Результати визначення кількостей частинок CdS, синтезованих за різної тривалості електролізу, синтезованих з Atlas G3300**

<b>нм</b>	<b>11-20</b>	<b>21-30</b>	<b>31-40</b>	<b>41-50</b>	<b>51-60</b>
<b>M1</b>	28	123	43	5	1
<b>M2</b>	18	117	61	2	2
<b>M3</b>	8	140	50	2	-
<b>M4</b>	34	111	44	11	-
<b>M5</b>	15	136	47	2	-
<b>M6</b>	21	137	40		2
<b>M7</b>	16	153	30	1	-
<b>M8</b>	37	133	28	2	-
<b>M9</b>	12	119	59	8	2
<b>M10</b>	18	112	55	15	-
<b>M11</b>	11	108	73	8	-
<b>M12</b>	9	120	61	10	-

**Завдання 5.4.** Побудуйте гістограму кількості частинок у кожному з діапазонів (нм) для зразків з різною тривалістю електролізу в присутності Atlas G3300 та зробіть її аналіз.

**Завдання 5.5.** Проаналізуйте SEM-зображення (рис. 5.2.) і побудуйте гістограму розподілу частинок за розмірами.



**Рис. 5.2.** SEM-зображення наночастинок ZnO

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Завражна О.М., Пасько О.О., Салтикова А.І. Основи нанотехнологій. Суми Вид-во СумДПУ імені А.С.Макаренка, 2016. 284 с.
2. Нанохімія і нанотехнології [Електронний ресурс] / НТУУ «КПІ»; укл. І.В.Коваленко, В.І.Лисін, О.О.Андрійко. – Київ: НТУУ «КПІ», 2014 – 63 с.
3. Заячук Д.М., Нанотехнології і наноструктури. Нац. Ун-т «Львів. політехніка». Львів, 2009. 580 с.
4. Хорошилова Т.І., Хромишев В.О., Рябов С.В., Хромишева О.О. Нанохімія. Мелітополь: В-цтво МДПУ ім. Б. Хмельницького, 2014. 206 с.
5. Литвин В.А. Наноструктурні системи і матеріали: збірник задач – Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2014. 152 с.
6. Reshak A.H., Yanchuk O.M., Prots D.I., Tsurkova L.V., Marchuk O.V., Urubkov I.V., Pekhnyo V.A., Fedorchuk A.O., Alahmed Z.A., Kamarudin H. (2014). Optically stimulated piezoelectric effects in the electrochemically synthesized ZnO nanoparticles. *Int. J. El. Sci.* 9(11), 6378-6386.
7. Alzayed N.S., Ebothé J., Michel J., Kityk I.V., Yanchuk O.M., Prots D.I., Marchuk O.V. (2014). Influence of the ZnO nanoparticle sizes and morphology on the photoinduced light reflectivity. *Physica E.* 60, 220-223.
8. Yanchuk O.M., Tsurkova L.V., Marchuk O.V., Urubkov I.V., Kolcun M., Rusek K.M., El-Naggar A.M., Albassam A.A. (2016). Second-order non-linear optical effects in ZnS nanocrystallites incorporated into different polymer matrices. *Materials Letters.* 169. 131-134.
9. Yanchuk O.M., Ebothé J., El-Naggar A.M., Albassam A., Tsurkova L.V., Marchuk O.V., Lakshminarayana G., Tkaczyk S., Kityk I.V., Fedorchuk A.O., Vykhryst O.M., Urubkov I.V. (2017). Photo-induced anisotropy in ZnO/PVA nanocomposites prepared by modified electrochemical method in PMA matrix. *Physica E.* 86, 184-189.
10. Jean Ebothé, Jean Michel, Kityk I.V., Lakshminarayana G.,

- Yanchuk O.M., Marchuk O.V. (2018). Influence of CdS nanoparticles grain morphology on laser-induced absorption. *Physica E*. 100, 69-72.
11. Ozga K., Yanchuk O.M., Tsurkova L.V., Marchuk O. V., Urubkov I.V., Romanyuk Y.E., Fedorchuk O., Lakshminarayana G., Kityk I.V. (2018). Operation by optoelectronic features of cadmium sulfide nanocrystallites embedded into the photopolymer polyvinyl alcohol matrices. *Appl. Sur. Sc.* 446, 209-214.
  12. Yanchuk O.M., Marchuk O.V., Moroz I.A., Vyshnevskiy O.A., El Naggari A.M., Albassam A.A., Kityk I.V., Czaja P. (2019). Femtosecond laser stimulated anisotropy of electrolytically produced CdS polymer nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30, 17741-17746.
  13. Korol R., Yanchuk O.M., Marchuk O.V., Orlov V., Moroz I.A., Vyshnevskiy O.A. (2021). Size Stabilizers in Two-electrode Synthesis of ZnO Nanorods. *Phys. Chem. solid state*. 22(2), 380-387.

Навчально-методичне видання

Смітюх Олександр Вікторович  
Марчук Олег Васильович

# **Нанохімія**

**ДЛЯ СТУДЕНТІВ ДРУГОГО КВАЛІФІКАЦІЙНОГО РІВНЯ  
“МАГІСТР”**

**Друкується в авторській редакції**

**Верстка О.В. Смітюх**

Підписано до друку 27.03.2024. Формат 60x84 1/16  
Ум. друк. арк. 2,00. Зам. № xxx. Тираж 50  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Друк офсетний

Друк ПП Іванюк В. П. 43021, м. Луцьк, вул. Винниченка, 63  
Свідоцтво Держкомінформу  
ВЛН № 31 від 04.02.2004 р.