

---

---

## ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ТОЧНЫЕ НАУКИ

---

---

УДК 621.3.049

### СЕНСОРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И НАНОУСОВ

*Докт. техн. наук, проф. КОЛЕШКО В. М., аспиранты ЧАШИНСКИЙ А. С., ХМУРОВИЧ Н. В.*

*Белорусский национальный технический университет*

Важным элементом систем мониторинга окружающей среды и систем безопасности являются химические сенсоры. Их разработка основана на использовании чувствительных слоев, обладающих специфической реакцией к окружающей атмосфере [1, 2]. В настоящее время большой интерес вызывает использование наноструктурированных материалов в качестве таких чувствительных элементов [3].

Углеродные нанотрубки – структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах. Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллереном. Свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с одним из указанных материалов. Большая площадь поверхности, доступная для адсорбции различных газов и веществ, сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность при существующей пористости, высокая чувствительность свойств углеродного материала к сорбированным на их поверхности молекулам и радикалам дает возможность создания на основе углеродных нанотрубок высокочувствительных сверхминиатюрных сенсоров для контроля опасных веществ в атмосфере ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$  и т. д.).

**Применение молекулярных сит.** Молекулярные сита имеют огромную практическую важность как идентификаторы адсорбционных и каталитических процессов. При переходе от микро- к наноуровню возможно применение нанотрубок вместо других адсорбентов типа активированного угля, силикагеля и цеолитов.

Среди разнообразных примеров использования нанотрубок достаточно назвать: выделение и очистку нормальных парафиновых углеводородов, сушку хладагентов, разделение компонентов воздуха, получение носителей для катализаторов, извлечение радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, выделение двуокиси углерода и сернистых соединений из природного газа, отбор проб воздуха, выделение ферментов, удаление примесей загрязняющих атмосферу.

Молекулярные сита можно использовать в следующих направлениях: в качестве адсорбентов для осушки и очистки газовых потоков, для разделения веществ в зависимости от размера молекул, например разделение смесей углеводородов различного строения.

**Сенсорное молекулярное сито.** Сенсорное устройство состоит из системы ввода пробы и сенсорной системы (рис. 1). Сенсорная часть устройства представлена в виде тонкопленочной структуры для возбуждения поверхностных акустических волн [4], которая помещается в емкость сита. Структуры на поверхностных акустических волнах (ПАВ-структуры) находятся за нейтральными слоями, которые обеспечивают нормальное состояние адсорбента в колонне, предотвращают его изнашивание и равномерно распределяют поток газа. Поддерживающий слой расположен на решетке, над которой расположены последовательные слои шариков, обеспечивающих термодвижение. Выбор соответствующего типа нейтральных слоев зависит от сферы применения и используемого сенсора.

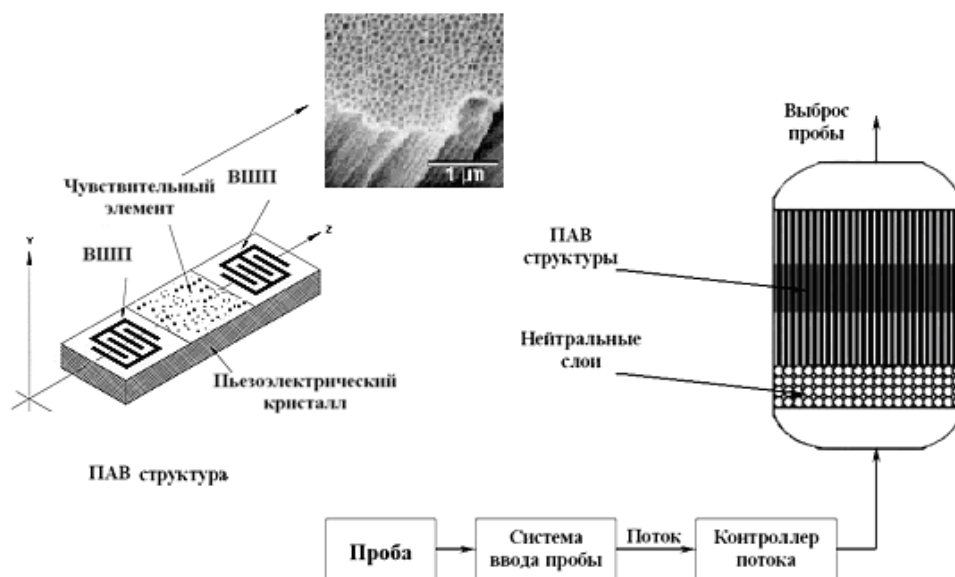


Рис. 1. Структурная схема молекулярных сит

В качестве чувствительного элемента предложено использовать нанотрубки и наносуы (табл. 1).

Таблица 1

**Основные материалы для создания нанотрубок и наносуов**

Нано-материал	Исходные соединения	Температура кристаллизации, °С	Прочность трубок $\sigma_m$ , кгс/мм <sup>2</sup>	Длина трубок, мкм
Cu	CuI, H <sub>2</sub>	590–800	360	1–60
	CuCl, H <sub>2</sub>	430–800	450	1–10
	CuBr, H <sub>2</sub>	600	360	1–10
Ag	AgCl, H <sub>2</sub>	460–925	176	1–10
Pt	PtCl <sub>x</sub> , H <sub>2</sub>	800	430	1–10
Pd	PdCl <sub>2</sub> , Ar	860–1000	270	1–6
Co	CoBr <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	690–730	330	1–18
	CoCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	600	330	1–15
C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Ar	600–800	2450	0,1–5

Сенсорная часть устройства представлена в виде ПАВ-структур (рис. 1). Встречно-штырьевые преобразователи (ВШП) расположены на пьезоэлектрической подложке и создают на подложке ПАВ. Зная изменение скорости волны или резонансной частоты, можно с помощью (1) определить изменение массы чувствительного слоя, что является результатом адсорбции вещества на чувствительный элемент, расположенный на пьезоэлектрическом кристалле:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = k \frac{\Delta v}{v_0} = -kc_m f_0 m n, \quad (1)$$

где  $k$  – длина пробега волны между ВШП, располагающимися на пьезоэлектрическом кристалле;  $c_m$  – массовая чувствительность устройства ( $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>);  $n$  – концентрация адсорбированных молекул;  $m$  – масса адсорбированных молекул.

В табл. 2 представлена масса адсорбционных молекул, предназначенных для расчета концентрации адсорбента.

Таблица 2

**Виды адсорбируемых веществ**

Вещество	Молекулярная масса, а. е. м.
Октоген (HMX) (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	296
Нитроглицерин (NG) (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH)(ONO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	227
Гексоген (RDX) (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	208
Пентаэритриттетранитрат (PETN) C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (ONO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	316
Тротил (TNT) C <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )	225
Этиленгликольдинитрат (EGDN) (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	152
Водород H <sub>2</sub>	2
Диоксид азота NO <sub>2</sub>	46
Оксид углерода CO	13

Данное устройство может применяться в качестве молекулярного сита. Нанотрубки, используемые в качестве чувствительного элемента, способны пропускать через себя химические вещества, имеющие размеры меньше расстояния между нанотрубками, исключая проход веществ, размеры которых больше эффективного расстояния между нанотрубками, т. е. две ПАВ-структуры позволяют установить диапазон с отобранными заранее верхним и нижним ограничениями эффективного расстояния для определения химических элементов. Эффективное расстояние нанотрубок может варьироваться в пределах 0,34–1,5 нм.

**Результаты моделирования.** Было изучено сорбционное взаимодействие одностенных нанотрубок с  $H_2$ ,  $NO_2$  и  $CO$  (рис. 2). Показано, что в зависимости от вида адсорбированного газа на углеродный материал энергия связи для  $NO_2$  меньше, чем для  $CO$  и  $H_2$  (разность глубины потенциальной ямы для  $H_2$  и пучка нанотрубок  $10 \times 10$  ( $D \approx 1,36$  нм) составляет  $\approx -0,73$  ккал/моль, для  $NO_2 \approx -2,77$  ккал/моль,  $CO \approx -1,81$  ккал/моль).

Можно ожидать, что нанотрубный материал будет обладать большей специфичностью по отношению к  $NO_2$  в сравнении с  $CO$  и  $H_2$ , что существенно, с точки зрения разработки сенсорных элементов химических датчиков.

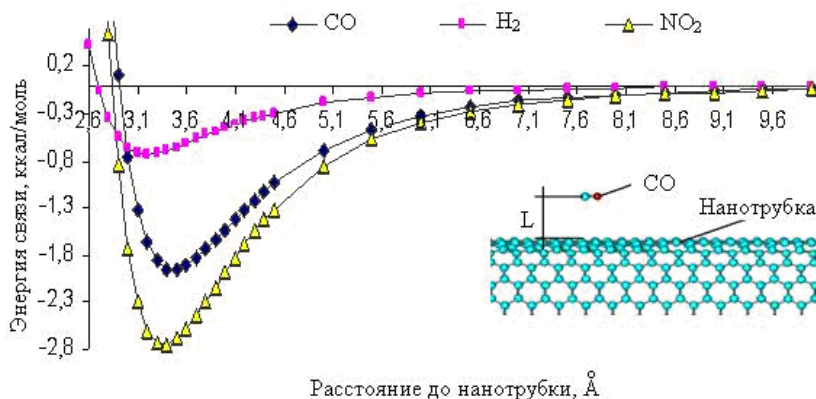


Рис. 2. Энергия связи при адсорбции на пучке нанотрубок  $10 \times 10$  для различных газов

Также были получены зависимости глубины потенциальных ям от размера эффективного расстояния между углеродными нанотрубками. Анализируя их, можно сделать вывод о том, при каких значениях  $r$  молекулы  $H_2$ ,  $NO_2$  и  $CO$

не смогут проникнуть через пучок одностенных углеродных нанотрубок, т. е. будут отсеяны. Например, при  $r(E_{max}) \sim 0,52$  нм водород может проходить через пучок нанотрубок и адсорбироваться в нем, диоксид азота в свою очередь – при  $r(E_{max}) \sim 0,54$  нм, а оксид углерода – при  $r(E_{max}) \sim 0,56$  нм. Значение  $r(E_{max})$  зависит от вида и размера электронных оболочек адсорбированных газов.

Из результатов исследования взаимодействия опасных веществ с пучком нанотрубок (рис. 3) следует, что нанотрубки обладают высокой чувствительностью к взрывчатым веществам (минимальная энергия взаимодействия одной молекулы  $\approx 17,8$  ккал/моль) и, в отношении RDX, TNT и NG, селективной избирательностью (при примерно одинаковой молекулярной массе  $\approx 230$  а.е.м. энергия системы отличается  $\approx 1,5$ – $2$  ккал/моль).

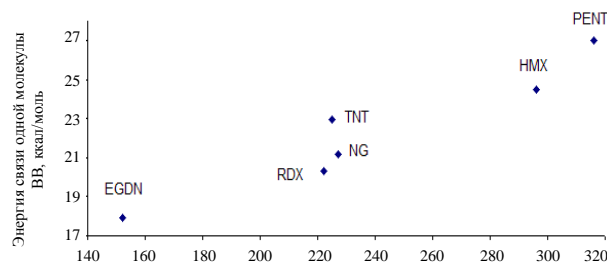


Рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия опасных веществ с пучком нанотрубок от эффективного расстояния между нанотрубками

### ВЫВОД

Установлено, что нанотрубки обладают определенной специфичностью по отношению к адсорбции опасных газов и взрывчатых веществ и могут служить каналами в устройствах селективной диагностики, транспортировки, разделения и очистки газовых сред. Также углеродный наноматериал может служить основой сенсорных молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Способ контроля параметров газовой среды и устройство для его осуществления: а. с. 1262317 СССР / В. М. Колешко, А. В. Гулай // Бюл. изобр. – 1983. – № 17.

2. Колешко, В. М. Мультипроцессорная микросистема дистанционного обнаружения взрывчатых и наркотических веществ / В. М. Колешко, Ю. Д. Карякин // Теоретическая и прикладная механика. – 2005. – № 18. – С. 79–83.

3. Колешко, В. М. Сенсорные микросистемы на основе углеродных и алмазоподобных пленок / В. М. Колешко, В. В. Баркалин, Е. В. Польшкова // Технологические системы информации в инженерии продукции. – 2001. – № 2. – С. 276–279.

4. Колешко, В. М. Формирование эпитаксиальных пленок кремния на тонких пленках дисилицида кобальта / В. М. Колешко, В. Ф. Белицкий, Г. Н. Троянова // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1990. – № 10. – С. 93–102.

Поступила 30.03.2006

УДК 620.130

## ЗАКОНЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАПРЯЖЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Инж. ПАВЛЮЧЕНКО В. В.*

*Белорусский национальный технический университет*

Распространение электромагнитных волн в проводящих средах и их отражение от металлических поверхностей рассматриваются в ряде теоретических работ [1–4]. Так, в [1] представлено совместное решение уравнений Максвелла при комплексном выражении синусоидально изменяющихся напряженностей электрического и магнитного полей для плоских электромагнитных волн, распространяющихся в комплексной изотропной среде для проводящего полупространства.

В [4] распространение магнитного поля в электропроводящем полупространстве рассматривается как диффузия магнитного поля вглубь материала. Эта задача решается так же, как и задача распространения тепла в теории теплопроводности [5–6].

Решение уравнений Максвелла для одномерного случая приводит к следующим выражениям: величина напряженности магнитного поля  $H_z$  зависит от расстояния  $x$  вглубь материала с эффективной глубиной проникновения  $\delta$  и от времени  $t$  в случае стационарного процесса в соответствии с формулой

$$H_z(x, t) = H_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \sin\left(\omega t - \frac{x}{\delta}\right), \quad (1)$$

где  $H_0$  – амплитуда напряженности магнитного поля на поверхности материала, а для величины плотности индукционного тока  $j_y$  выполняется аналогичная зависимость

$$j_y(x, t) = j_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \sin\left(\omega t - \frac{x}{\delta} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (2)$$

где  $j_0$  – амплитуда плотности поверхностного тока.

В случае переходных процессов зависимости  $H_z(x, t)$  и  $j_y(x, t)$  носят сложный характер и могут быть найдены только численными методами.

Несмотря на имеющиеся теоретические решения задачи распространения импульсного магнитного поля в электропроводящую пластину [1, 4], закономерности распределения напряженности магнитного поля в ней по глубине и над пластиной точно не определены, так как решения получены при известных допущениях и конечные результаты не представлены точными аналитическими функциями.

Кроме того, при всех указанных теоретических расчетах остается открытым вопрос о максимальных величинах плотности тока и напряженности магнитного поля на поверхности ма-