

9. **Yilammi M.** Monolayer thickness in atomic layer deposition // *Thin Solid Films*. 1996. V. 279. P. 124—130.

10. **Grigal I. P. e. a.** Correlation between bioactivity and structural properties of titanium dioxide coatings grown by atomic layer deposition // *Appl. Surf. Sci.* 2012. N 258. P. 3415—3419.

11. **Terranova U., Bowler D. R.** Effect of hydration of the TiO_2 anatase (101) substrate on the atomic layer deposition of alumina films // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 4197—4203.

12. **Mitchell D. e. a.** Atomic layer deposition (ALD) of TiO_2 and Al_2O_3 thin films on silicon // *Proc. SPIE*. 2004. V. 5276. P. 296—306.

13. **National Institute of Standards and Technology.** [Официальный сайт] <http://www.nist.gov> (дата обращения: 19.09.2012 г.).

14. **ГОСТ Р 8.630—2007.** ГСИ. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки.

15. **ГОСТ Р 8.629—2007.** ГСИ. Меры рельефные нанометрового диапазона с трапецеидальным профилем элементов. Методика поверки.

16. **МИ 2838—2003.** ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации.

17. **ГОСТ Р 8.563—2009.** ГСИ. Методики (методы) измерений.

18. **МИ 116ПВ/01.00317—2011/2011.** Средняя высота ступени. Методика измерений с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа.

19. **ГОСТ 8.531—2002.** ГСИ. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

20. **Р 50.2.031—2003.** ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

Дата принятия 19.11.2012 г.

543.08

Создание стандартных образцов сорбционных свойств нанопористых силикагелей

Е. П. СОБИНА*, И. С. ПУЗЫРЕВ, С. В. МЕДВЕДЕВСКИХ*,
М. Ю. МЕДВЕДЕВСКИХ*, М. П. КРАШЕНИНИНА*, Л. В. АДАМОВА***,
Л. К. НЕУДАЧИНА***, Ю. Г. ЯТЛУК****

* Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Екатеринбург, Россия,
e-mail: sobina_igor@uniim.ru

** Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия,
e-mail: igor.puzyrev@mail.ru

*** Институт естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Разработана методика синтеза нанопористых силикагелей. Созданы стандартные образцы и проведена оценка их метрологических характеристик.

Ключевые слова: нанопористые силикагели, стандартные образцы.

The procedure of synthesis is developed and the certified reference materials of nanoporous silica gels are created. The estimation of metrological characteristics of certified reference materials is carried out.

Key words: nanoporous silica gels, certified reference materials.

Развитие нанотехнологий, широкое внедрение их в науку, технику, производство, контроль качества продукции должны быть подкреплены усовершенствованными методами и средствами измерений. Одними из важнейших средств метрологического обеспечения являются стандартные образцы (СО). В настоящее время в России существует много предприятий, занимающихся выпуском нанопористых веществ и материалов (сорбентов, катализаторов, цеолитов и др.). Для контроля точности измерений на всех этапах технологического процесса необходимы СО сорбционных свойств со следующими аттестованными характеристиками: удельной пло-

щадью поверхности; удельным объемом пор; средним и преобладающим диаметрами пор.

Данная работа посвящена созданию СО сорбционных свойств нанопористых силикагелей и выполнена организациями, входящими в региональное отделение Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии в Уральском федеральном округе.

Для синтеза нанопористых силикагелей использовали темплатный золь—гель метод. В качестве темплатов брали ранее не исследовавшиеся этим методом органические ос-

нования, такие как полиэтиленимин (ПЭИ) производства фирмы Fluka со среднемассовой молекулярной массой $50 \cdot 10^3$ а. е. м., а также смесь первичных дистиллированных аминов. Средний состав, определенный потенциометрически, соответствует $C_{12}H_{25}NH_2$; по результатам газожидкостной хроматографии в смеси содержится 80 % додециламина. Смесь первичных дистиллированных аминов применяли без дополнительной очистки.

Синтез силикагелей (изготовление СО). Процедура синтеза заключалась в следующем: амин растворяли в этиловом спирте или водно-спиртовом растворе, затем в процессе перемешивания добавляли тетраэтилортосиликат (фирмы Fluka, массовая доля основного вещества 98 %) до образования геля. Полученный гель помещали в чашки Петри и сушили в сушильном шкафу в течение 24 ч при 70 °С до тех пор пока масса образца становилась неизменной. Затем образец помещали в кварцевые плоскодонные чашки и прокаливали в атмосфере. Условия синтеза обобщены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза СО сорбционных свойств нанопористых силикагелей

Индекс СО	Амин	Время выдерживания при температуре, мин		Объем реагента, см ³	
		500 °С	700 °С	C ₂ H ₅ ОН	H ₂ O
НМС-1	ПЭИ	180	5	236,0	72,7
НМС-2	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	—	60	257,3	—
НМС-3	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	180	5	257,3	—
НМС-4	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	180	5	257,3	51,5

Примечание: Все составляющие приведены из расчета на 200 см³ (877 ммоль) тетраэтоксисилана и 887 ммоль амина.

Исследование структуры СО. Характеристики пористости и сорбционные свойства (удельная площадь поверхности, удельный объем пор, размер пор, распределение пор по размерам) образцов мезопористых силикагелей измерены газодсорбционным методом при помощи анализатора TriStar 3020 [1]. Микроструктура этих образцов исследована сканирующим электронным микроскопом системы CrossBeam в составе рабочей станции Auriga. Результаты свидетельствуют о том, что указанные образцы представляют собой агломераты сферических частиц размерами 60—800 нм с порами 2—10 нм (табл. 2). Здесь и далее введены следующие обозначения: A_w — сорбционная емкость при относительном давлении p/p_0 , приведенная к нормальным условиям ($T_0 = 273,15$ К, $p_0 = 101,325$ кПа, p — текущее давление азота); A — аттестованное значение характеристики СО; δA — относительная погрешность A при доверительной вероятности 0,95; S_y — удельная площадь поверхности; V_y — удельный объем пор; d_{cp} — средний и преобладающий диаметры пор, соответственно.

Определение метрологических характеристик СО. Для определения сорбционных свойств нанопористых силикагелей разработана и аттестована методика измерений [2]. Методика измерений сорбционных свойств газодсорбционным методом обеспечивает получение результатов в диапазонах измерений и с характеристиками относительной погрешности, которые не превышают значений, указанных в табл. 3, где σ_r — относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости; δ_c , δ — относительная неисключенная систематическая и относительная суммарная погрешности при $P = 0,95$, соответственно. Прослеживаемость результатов измерений устанавливается при помощи внесенных в реестр СО утвержденных типов:

ГСО 9445—2009 (ERM-FD 107/ВАН-Р107): интервал аттестованного значения S_y 600—620 м²/г, абсолютная погрешность $\pm 14,5$ м²/г; интервал аттестованного значения V_y 0,200—0,300 см³/г, абсолютная погрешность $\pm 0,005$ см³/г; интервал аттестованного значения d_{cp} 0,80—0,90 нм, абсолютная погрешность $\pm 0,05$ нм;

Таблица 2

Метрологические характеристики СО (аттестация по азоту при $T = -196$ °С газодсорбционным методом)

Аттестованная характеристика	НМС-1		НМС-2		НМС-3		НМС-4	
	A	δA , %	A	δA , %	A	δA , %	A	δA , %
S_y , м ² /г	438,900	$\pm 1,4$	886,500	$\pm 1,7$	1055,000	$\pm 2,0$	1100,800	$\pm 1,6$
V_y , см ³ /г	0,354	$\pm 3,0$	0,814	$\pm 3,2$	0,823	$\pm 2,9$	1,043	$\pm 3,0$
d_{cp} , нм	3,270	$\pm 3,9$	3,680	$\pm 2,6$	3,110	$\pm 2,8$	3,800	$\pm 2,4$
D (по адсорбционной ветви изотермы), нм	1,850	$\pm 2,0$	1,740	$\pm 1,8$	2,210	$\pm 2,1$	1,860	$\pm 2,3$
D (по десорбционной ветви изотермы), нм	3,690	$\pm 2,4$	3,460	$\pm 1,8$	3,710	$\pm 2,0$	3,440	$\pm 1,8$
A_w ($p/p_0 = 0,05$), см ³ /г	127,100	$\pm 3,9$	185,600	$\pm 2,5$	165,000	$\pm 2,8$	207,000	$\pm 2,6$
A_w ($p/p_0 = 0,40$), см ³ /г	157,800	$\pm 4,0$	312,600	$\pm 1,8$	390,600	$\pm 2,1$	379,000	$\pm 2,4$
A_w ($p/p_0 = 0,99$), см ³ /г	415,900	$\pm 3,2$	784,600	$\pm 1,9$	539,400	$\pm 2,5$	1099,000	$\pm 2,9$

Таблица 3

Метрологические характеристики методики измерений сорбционных свойств газодсорбционным методом

Измеряемая величина	Диапазон измерения	σ_r , %	δ_c , %	δ , %
A_{w^*} , см ³ /г	10—2000	1,1	2,3	3,4
S_y , м ² /г	0,1—2000,0	1,4	1,0	3,0
V_y , см ³ /г	0,02—2,00	2,7	2,6	6,1
d_{cp} , нм	0,4—100,0	2,8	2,6	6,3
D , нм	2—100	2,5	1,8	5,4

ГСО 9446—2009 (CRM BAM PM-104): интервал аттестованного значения S_y 70—80 м²/г, абсолютная погрешность $\pm 1,0$ м²/г; интервал аттестованного значения V_y 0,150—0,300 см³/г, абсолютная погрешность $\pm 0,014$ см³/г; интервал аттестованного значения гидравлического радиуса пор 5,00—6,00 нм, абсолютная погрешность $\pm 0,21$ нм.

Исследование однородности материала СО проводили согласно [3—6]. Случайным образом брали $N = 6$ проб материала СО и выполняли $j = 3$ измерений каждой аттестуемой характеристики в соответствии с аттестованной методикой. Измеренные значения каждой такой характеристики оценивали с учетом [6, 7].

Исследование стабильности СО, выражающуюся в неизменности аттестованной характеристики во времени при соблюдении условий хранения и применения, проводили изохронным методом (искусственного (ускоренного) старения) согласно рекомендациям [7, 8]. Стандартные образцы выдерживали при повышенной температуре 115 °С, затем измеряли значения характеристик и сравнивали с исходными. Обработка результатов показала, что они статистически незначительно отличаются между собой до и после старения.

Для определения границ абсолютных погрешностей аттестованных значений СО, а также расширенной неопределенности использованы алгоритмы, предложенные в [7, 8]. По результатам выполненной работы подготовлены материалы для утверждения типа данных СО в соответствии с требованиями [9, 10]. В табл. 2 представлены значения и границы их абсолютных погрешностей для первой партии СО (в настоящее время выпущены две партии).

Для оценки пригодности СО и исследования его коммутативности проведены измерения в лабораториях: ассоциации «Аспект» (Москва) при помощи анализатора ASAP 2020; метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ с использованием анализатора ASAP 2020 MP; сорбции УрФУ с применением анализатора TriStar 3020.

Результаты измерений характеристик пористости сорбционных свойств, полученные в различных лабораториях и на разном оборудовании, удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями сорбционных характеристик разработанных СО в пределах аттестованных значений погрешности измерений. Исследования показали пригодность разработанного СО для поверки и калибровки различных типов газодсорбционных анализаторов.

По итогам исследований создан ГСО 9735—2011 сорбционных свойств нанопористых силикагелей (комплект СО НМС УНИИМ), который не имеет аналогов и зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов СО РФ.

Указанный СО — нанопористый дисперсный порошок силикагелей, который расфасован в герметичные банки по 5 г. Срок годности 5 лет. Разработанный СО предназначен для калибровки средств измерений и обеспечения прослеживаемости измерений сорбционных характеристик газодсорбционным методом, контроля погрешности методик измерений, а также для поверки и других видов метрологического контроля при соответствии его метрологических характеристик требованиям процедур контроля. Сведения о СО представлены в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

В настоящее время ГСО 9735—2011 признан в качестве межгосударственного стандартного образца (МСО) решением Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации от 24.05.2012 г., протокол № 41—2012, внесен в реестр МСО № 1783:2012 и допущен к применению без ограничений в Азербайджане, Армении, Белоруссии, Казахстане, Киргизии, Таджикистане, Туркменистане, Узбекистане, Украине.

В настоящее время работы по выпуску новых партий и новых типов СО сорбционных свойств продолжаются в лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ.

Работа проведена в рамках государственного контракта 120-150 «Развитие методической составляющей регионального отделения Центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции nanoиндустрии в Уральском федеральном округе». Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 12-П-234—2003.

Л и т е р а т у р а

1. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
2. ФР.1.27.2011.10971. ГСИ. Методика измерений удельной площади поверхности, удельного объема пор и размера пор методом физической сорбции нанопористых модифицированных силикагелей.
3. Казанцев В. В. и др. Разработка методик оценки неоднородности при создании стандартных образцов химического состава и свойств наноматериалов // Стандартные образцы. 2011. № 1. С. 29—43.
4. Казанцев В. В. и др. Разработка методик оценки неоднородности при создании стандартных образцов химического состава и свойств наноматериалов // Стандартные образцы. 2011. № 2. С. 37—48.
5. Казанцев В. В. и др. Разработка методик оценки неоднородности при создании стандартных образцов химического состава и свойств наноматериалов // Стандартные образцы. 2011. № 3. С. 61—70.
6. РМГ 53—2002. ГСИ. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений.
7. РМГ 93—2009. ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.
8. Р 50.2.058—2007. ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов.
9. МИ 3300—2010. ГСИ. Рекомендации по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа.
10. ГОСТ 8.315—97. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

Дата принятия 04.02.2013 г.