

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання самостійних робіт

з навчальної дисципліни

**«ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ
В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ»**

*(для студентів I курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020**

Методичні рекомендації до виконання самостійних робіт з навчальної дисципліни «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії» (для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 49 с.

Укладачі : д-р техн. наук, доц. **О. В. Саввова**,
канд. техн. наук, доц. **Г. К. Воронов**,
канд. техн. наук, асист. **О. І. Фесенко**,
канд. техн. наук, ст. викл. **Ю. О. Смирнова**

Рецензент

Т. Д. Понайотова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства ім. О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 28.08.2019.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1 Квантові точки.....	6
1.1 Поняття квантові точки. Розмірний ефект.....	6
1.2 Зонна структура металів, діелектриків, напівпровідників.....	7
1.3 Оптичні властивості наностистем.....	8
1.4 Кристалічна структура і будова енергетичних зон сульфїду кадмію.....	13
1.5 Питання для самоконтролю.....	16
2 Методи одержання наноматеріалів.....	17
2.1 Загальний огляд сучасних методів отримання оптичних наноматеріалів.....	17
2.2 Рідинні методи отримання наноматеріалів.....	18
2.3 Золь-гель технологія.....	20
2.3.1 Історія розвитку.....	21
2.3.2 Класифікація золь-гель процесів і матеріалів.....	23
2.3.3 Темплатний синтез.....	25
2.3.4 Цитратний золь-гель синтез.....	28
2.4 Питання для самоконтролю.....	29
3 Хімія формування структурованих рідин (золей) і тривимірного кластера (геля).....	30
3.1 Хімія формування коагуляційних структур. Прекурсори.....	29
3.2 Основні стадії формування золь-гель матеріалу.....	32
3.2.1 Утворення колоїдного розчину (золю).....	34
3.2.2 Формування гелю.....	35
3.2.3 Сушка гелю.....	38
3.2.4 Термообробка гелю і його спікання.....	39
3.3 Методи отримання золів.....	40
3.3.1 Органічна схема золь-гель синтезу.....	41

3.3.2 Неорганічна схема золь-гель синтезу.....	43
3.3.3 Органо-неорганічні гібридні матеріали.....	44
3.4 Питання для самоконтролю.....	48
Список рекомендованої літератури.....	49

ВСТУП

Дані методичні вказівки призначені для виконання самостійних робіт магістрів та є невіддільною частиною курсу «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії».

Вони спрямовані на поглиблення знань студентів в напрямках встановлення перспективних шляхів еволюції матеріалів та технологій, розробки нових матеріалів і речовин в хімічній технології та ефективного керування процесами структуро та фазоутворення.

Розширення та вдосконалення підготовки магістрантів у напрямку вивчення інноваційних матеріалів та речовин в хімічній інженерії може не тільки забезпечити створення якісної світоглядної бази, але водночас стати чинником успішного виконання інженерних розробок та вирішення технологічних «ноу-хау» в хімічній галузі.

З метою полегшення сприйняття матеріалу методичні рекомендації розділений на три розділи, які відповідають модулям дисципліни «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії» за освітньо-професійною програмою 161 – Хімічні технології та інженерія, другий (магістерський) рівень.

1 КВАНТОВІ ТОЧКИ

1.1 Поняття квантові точки. Розмірний ефект

При переході речовини від макро розмірів до розмірів, всього на один чи два порядки більше молекулярних, різко змінюються її властивості – зі збільшенням поверхневої енергії змінюється її поверхневий натяг, температура плавлення і структурні переходи, може змінитися сама структура, електронні та оптичні характеристики – тобто весь спектр фізико-хімічних властивостей.

Напівпровідникові нанокристали, або квантові точки – яскравий приклад подібних об'єктів. У них спостерігається розмірний ефект, що виражається в залежності електронних і оптичних властивостей, а точніше, ширини забороненої зони та форми енергетичного спектру, від лінійних розмірів наночастинок.

Квантові точки завдяки своїм унікальним властивостям мають велике значення як для науки, так і в практичному сенсі. Наприклад, вже зараз їх застосовують як ефективні мітки в біохімії, існують роботи по створенню електролюмінесцентних дисплеїв та лазерів на основних квантових точках, також їх використовують як джерела одиночних фотонів і елементи квантової логіки. Основна причина лавиноподібного наростання кількості робіт в цій галузі – поява унікальних методів хімічного синтезу наночастинок з надзвичайно вузьким розподілом за розмірами, наприклад, синтез в міцелах, колоїдних нанореакторах, в полімерних матрицях та ін.

Вважається, що ця величина повинна бути порівнянна з кореляційним радіусом того чи іншого фізичного явища (наприклад, з довжиною вільного пробігу електронів, фононів, довжиною когерентності в надпровіднику, розмірами магнітного домена або зародка твердої фази та ін.).

В цьому випадку частинки характеризуються вже квантово розмірними ефектами, тобто класичні фізичні закони замінюються правилами квантової механіки. Однак значення цієї величини може значно відрізнятись як для різних речовин, так і при розгляді різних властивостей однієї й тієї ж речовини. Як

правило, це значення не перевищує 100 нм, і в даний час більшість дослідників використовують цю величину як кордон максимального розміру наночастинок. Необхідно відзначити, що для деяких речовин багато властивостей зазнають найбільших змін при зменшенні розмірів частинок до 5–10 нм. Крім того, очевидно, що властивості нанокластерів, що складаються з декількох атомів, будуть відрізнятися від властивостей утворень з декількох тисяч атомів, і тоді йде мова не про верхню, а про нижчу межу «нанообласті». Зрозуміло, всі ці величини є чисто умовними і необхідні тільки для формальної класифікації. Для того щоб пояснити таку відмінність властивостей напівпровідників, було вивчено вплив розміру частинок на зонну структуру твердого тіла.

1.2 Зонна структура металів, діелектриків, напівпровідників

Заповненість дозволених енергетичних зон електронами визначає електрофізичні властивості твердих тіл. На рисунку 1.1 схематично зображено зонну структуру різних за властивостями твердих тіл поблизу зони провідності.

Зоні провідності на рисунку 1.1 відповідають значення енергії більше E_c , валентній зоні значення енергії менше E_v , розділені вони забороненою зоною шириною E_g .

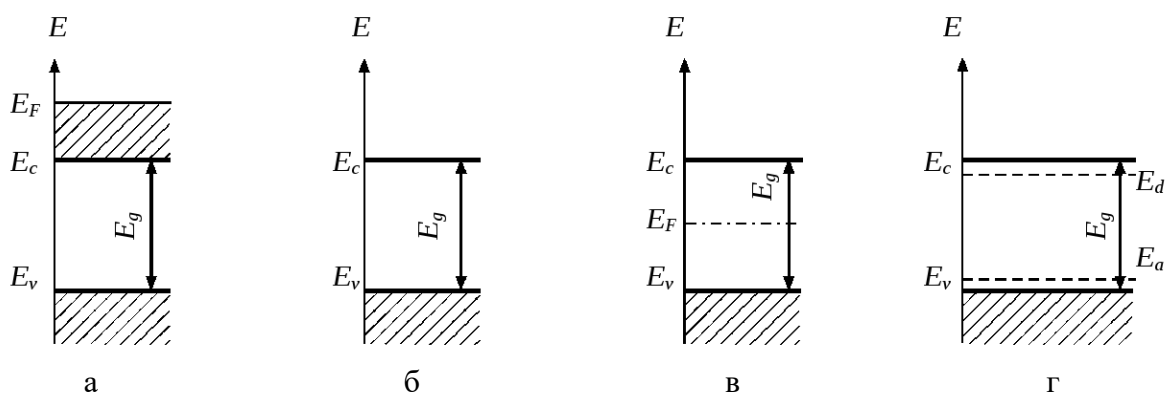


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення зонних структур та їх заповнення при $T = 0$ К: металу (а), діелектрику (б), власного напівпровіднику (в) та розташування домішкових енергетичних рівнів у напівпровіднику (г)

За характером заповнення валентної зони електронами всі тверді тіла можна розділити на дві основні групи.

До першої групи відносяться тіла, у яких над повністю заповненою валентною зоною знаходиться частково заповнена зона провідності (рис. 1.1, а). При температурі нуль кельвінів вільні всі рівні вище деякої енергії E_F , яка має назву *енергія Фермі* (рівень Фермі). Нижче E_F всі можливі енергетичні стани зайняті, отже при даній температурі всі явища, пов'язані з рухом електронів, відсутні.

Якщо прикласти електричне поле, або нагріти тверде тіло, то електрони, набуваючи енергію, матимуть можливість переходити на вільні енергетичні рівні та зможуть приймати участь в явищах теплопровідності, електропровідності, тощо. Тверде тіло, яке має таку верхню частково заповнену зону, виявлятиме властивості *металу*.

Частково заповнена зона виникає, коли атомний рівень, з якого вона утворилась, заповнений лише частково, що має місце, наприклад, у лужних металів. Також частково заповнена зона може виникати внаслідок накладання повністю заповнених зон на порожні, як у лужноземельних елементів.

Інакше поведуть себе елементи або хімічні сполуки, у яких є тільки повністю заповнені і вільні від електронів зони (рис. 1.1, б), причому ширина забороненої зони набагато більша за величину добутку RT ($R = 38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана), тобто за середню енергію теплового руху. В цьому випадку нагрівання або прикладання зовнішнього електричного поля не приведе до появи електронів у зоні провідності, речовина буде *ізолятором (діелектриком)*.

Електропровідність у діелектрику може виникнути тільки тоді, коли до кристалу підводиться енергія, достатня для збудження електронів із валентної зони у вільну зону провідності. Цю енергію можна надавати, наприклад, опромінюючи кристал ультрафіолетовими або рентгенівськими променями, квант енергії яких $h \cdot \nu$ ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка, ν – частота) більший за E_g , яка зазвичай у діелектриках вища за 3 еВ. При цьому у вільній зоні провідності з'являються електрони, здатні під впливом зовнішнього

електричного поля створити струм. Одночасно в заповненій валентній зоні з'являються вакансії, так звані «дірки». В результаті електрони валентної зони можуть переміщуватися, заповнюючи ці вакантні місця, та приймати участь у переносі струму. Відтак виникає фотопровідність діелектрика.

Проміжний стан між металами і діелектриками займає клас речовин, в яких при температурі нуль кельвінів є тільки повністю заповнені та повністю вільні від електронів зони, але ширина забороненої зони співрозмірна з добутком $R \cdot T$ (рис. 1.1, в). В таких речовинах можливе термічне збудження електронів в зону провідності. Являючись ізоляторами при температурі нуль кельвінів, ці речовини набувають електропровідності з найменшим збільшенням температури. Такі речовини одержали назву *напівпровідники*. Велику роль в їх електропровідності відіграють домішки.

1.3 Оптичні властивості наностистем

При утворенні частки з окремих атомів атомарні рівні формують узагальнені молекулярні орбіталі, які потім делокалізуються в зонну структуру, властиву твердому тілу. При цьому делокалізація завжди починається з центру енергетичної зони, і при малому розмірі часток тільки центри зон мають безперервну електронну щільність, в той час як їхні краї складаються з дискретних рівнів. Таким чином, зменшення розмірів частинок металів (рівень Фермі яких лежить в центрі зони) аж до 3–5 нм при температурі вище декількох градусів Кельвіна не призводить до зміни їх електричних і оптичних властивостей в порівнянні з об'ємними металами. З іншого боку, у напівпровідників рівень Фермі лежить між енергетичними зонами, і саме краї зон визначають оптичні та електричні властивості. Таким чином, оптичні переходи між зонами значно залежать від розмірів частинок напівпровідників аж до 20–30 нм, після чого зони мають вже повністю безперервний енергетичний спектр. Цим же пояснюється і значна анізотропія властивостей напівпровідникових частинок, коли зонна структура виявляється анізотропною. В цьому випадку виникає ефект

квантової розмірності, при якому електричні та оптичні властивості наночастинок різної геометрії значно відрізняються один від одного.

На рисунку 1.2 представлена схематична діаграма, що ілюструє відмінність в густині станів для напівпровідників і металів та вплив розмірності напівпровідникових наночастинок на щільність стану електронів.

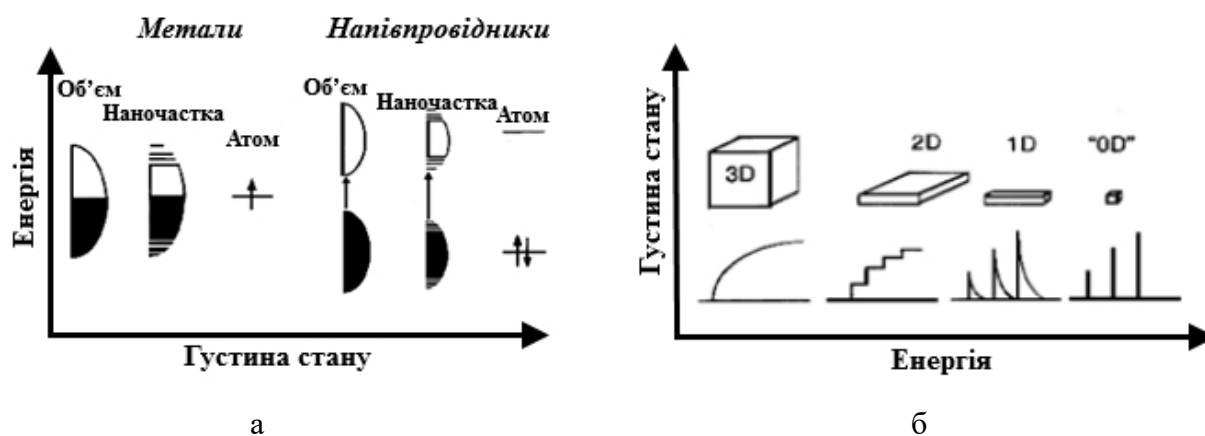


Рисунок 1.2 – Схематична ілюстрація густини станів електронів в металевому провіднику (а) та станів напівпровідника як функція розмірності (б)

Ширина електронних і доручених зон зменшується зі зменшенням розміру нанокристалів, що приводить до зростання загальної енергії оптичних переходів. У цьому полягає один з основних проявів квантово розмірного ефекту для напівпровідників – так званий «синій зсув», зсув краю смуги поглинання і піку люмінесценції в короткохвильову область при зменшенні розміру часток.

Збільшення ширини забороненої зони у наночастинок в порівнянні з об'ємним матеріалом може досягати дуже великих значень. Наприклад, для нанокристалів CdS ця величина складає 1,3 еВ. Змінюючи розмір часток від 200 нм до 2 мкм, ми може варіювати ширину забороненої зони сульфїду кадмію від 1,7 еВ (об'ємний матеріал) до 3 еВ, тобто фактично в межах всього оптичного спектру. Крім того, кулонівської взаємодії між парою електрон-дірка (екситоном), що виникла в результаті оптичного переходу, досить значно впливає на оптичний спектр наночастинок. Цю взаємодію не можна випускати з узагальнення, так як обидві частки обмежені невеликим об'ємом нанокристалів.

Екситон – квазічастинка, електронне збудження в напівпровіднику чи діелектрику, яке не переносить електричного заряду чи маси. Нейтральна квазічастинка, поняття про яку введено для того, щоб описати переміщення електронного збудження окремих молекул по усьому кристалу. Тобто, це збуджений електронний стан у кристалах, який може переміщатись у сфері останнього, переносячи енергію, але не переносячи заряд. Цей стан полягає в утворенні пари електрон – дірка в йонному або ковалентному кристалі, перенесенні електрона в молекулі на вищий квантовий рівень у молекулярному кристалі.

Така пара електрон-дірка в напівпровідниках та ізоляторах, здатна переміщатись та віддавати свою енергію кристалічній ґратці (вільний екситон). Екситон, захоплений дефектом кристалічної ґратки (локалізований екситон), є ідентичним з електронно-збудженим станом дефекту. В органічних матеріалах використовуються дві його моделі. При низьких температурах та високій кристалічності – хвильова модель, а при високих температурах, низькій кристалічності та в аморфному стані – скачкова модель.

Кулонівська енергія електрон-діркової взаємодії є величиною порядку e^2 / ka , де k – діелектрична константа напівпровідника. Оскільки енергія квантування зростає зі зменшенням розміру як $1 / a^2$, а кулонівська енергія зростає тільки як $1 / a$, в малих кристалах виникає лише невелика поправка до енергії квантування електронів і дірок, що призводить до незначного зменшення енергії оптичних переходів. З іншого боку, у великих нанокристалах внесок кулонівської енергії більш значний, ніж вклад енергії квантування. Теоретичний аналіз показав, що оптичні властивості нанокристалів значно залежать від відношення їх радіусу до Боровського радіусу екситону об'ємного матеріалу $a_B = \hbar^2 \cdot k / \mu \cdot e^2$, де μ – приведена маса екситона.

При аналізі експериментальних даних необхідно розглядати три випадки:

1. Розмір кристалітів на багато більше ефективного Боровського радіуса ($a \gg a_B$).

2. Розмір нанокристалів співвідносний ефективному Борівському радіусу ($a \sim a_B$).

3. Розмір кристалітів на багато менший ефективного Борівського радіуса ($a \ll a_B$).

Якщо розмір кристалітів на багато більше ефективного Борівського радіуса a_B , то енергія зв'язку екситона E_{ex} більше енергії квантування електронів і дірок, внаслідок чого оптичні спектри таких нанокристалів визначаються розмірним квантуванням центру мас екситону. Тобто в цьому випадку поведінка електронно-діркової пари аналогічна поведінці екситону в потенційній ямі.

В третьому випадку рух і електрона, і дірки буде квантований, а їх поведінка буде аналогічно поведінці невзаємодіючих частинок в потенційній ямі. Необхідно відзначити, що внесок кулонівського електрон-діркової взаємодії буде досить малий, але іноді і його треба враховувати.

Цей випадок реалізується для матеріалів з порівняно низькою ефективною масою і достатньо великим радіусом Борівський орбіти, таких як CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe і т.д. Збільшення ширини забороненої зони в цих матеріалах призводить до такого явища, як зсув краю смуги поглинання в бік більших довжин хвиль при зменшенні розмірів частинок (рис. 1.3).

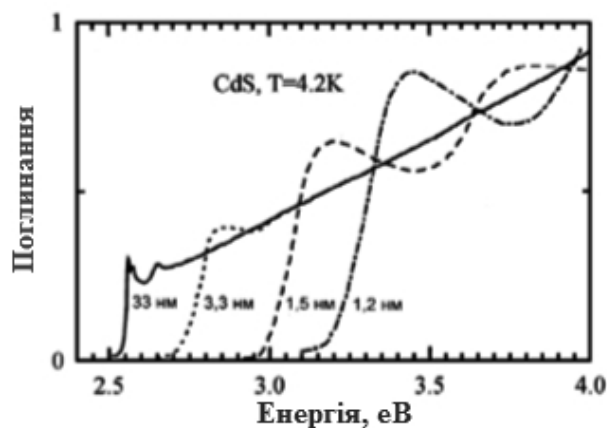


Рисунок 1.3 – Спектр поглинання наночастинок CdS різного радіуса

Борівський радіус екситону мають напівпровідники типу A^4B^2 . Наприклад, для сульфідів і селенідів свинцю ця величина складає 2 нм та 4,6 нм відповідно (для порівняння, у CdS $a_B = 0,6$ нм). Такі напівпровідникові

наночастинки представляють найбільший інтерес для досліджень, так як для них вдається спостерігати максимальний квантово розмірний ефект, і вони проявляють високі нелінійно-оптичні властивості.

Необхідно відзначити, що оптичні властивості напівпровідникових наночастинок залежать не тільки від їх складу, структури і розміру, але й від стану поверхні. Багато дефектів на поверхні наночастинок (наприклад, сторонні адсорбовані атоми або точкові дефекти структури) можуть виступати в ролі потенційних ям або бар'єрів для дірок і електронів. Як правило, це призводить до зміни зонної структури та деградації оптичних властивостей наносистеми, причому ці зміни тим помітніші, чим менший розмір частинок. Для запобігання цьому явищу зазвичай використовують процес пасивації, при якому поверхневі атоми є зв'язаними атомами іншої речовини, у якої ширина забороненої зони повинна бути більше.

Іншими словами, частинки покривають шаром іншої сполуки і отримують так звані «core-shell» (ядро в оболонці) наночастинки. Наприклад, частинки сульфід кадмію покривають шаром селеніда кадмію, який є напівпровідником з більшою шириною забороненої зони, або їх впроваджують в діелектричну полімерну органічну матрицю. Це значно покращує оптичні властивості наночастинок, наближаючи їх до властивостей ізольованих нанокластерів. Особливо яскраво цей ефект проявляється при вивченні люмінесцентних властивостей наносистем. Так, для покритих оболонкою наночастинок сульфід кадмію або селенід кадмію вдається значно (майже на порядок) збільшити квантовий вихід люмінесценції в порівнянні з вільними наночастинками.

1.4 Кристалічна структура та будова енергетичних зон сульфід кадмію

Для сульфід кадмію основною структурною модифікацією є гексагональна форма – типу вюрциту. Однак, як і для більшості інших напівпровідникових сполук групи A^2B^6 , можливе існування й кубічної форми – типу сфалериту. Як відомо, сфалерит і вюрцит відрізняються лише дальнім порядком. Точка фазового переходу кубічного CdS у гексагональний при

атмосферному тиску відповідає температурі 520–530 °С. При температурі плавлення, яка становить 1 410 °С, сульфід кадмію кристалізується в гексагональній решітці. Істотна різниця між точками плавлення і алотропія фазового переходу характерна для сполук з великим ступенем іонної зв'язку. Ступінь іонності в CdS за різними джерелами становить від 0,6 до 0,8, що перевищує ступінь іонності ZnS на 5–10 %. У результаті цього гексагональна модифікація є основною стабільною модифікацією CdS. Отримання ж кристалів CdS кубічної модифікації вкрай утруднено.

Проміжною стадією при фазовому переході сфалерит-вюрцит є дефекти упаковки. При малій енергії утворення цих дефектів фазовий перехід повинен бути полегшений. Енергія утворення дефектів упаковки в сульфіді кадмію становить 8,5 мДж/м², що виявляється вище, ніж в ZnS, у якого аналогічний показник має значення менше 6 мДж/м². Під тиском решітка CdS перебудовується в структуру типу NaCl. Такий фазовий перехід починається при значеннях тиску 1,8 МПа, а закінчується при 3,5 МПа. При цьому незначна кількість гексагональної фази може зберігатися до значень тиску у 6 МПа. Незважаючи на те, що фаза високого тиску метастабільна, певна кількість цієї фази може існувати при нормальних умовах в тих частинах гексагонального кристалу CdS, де зосереджені деформаційні напруги. Значення постійних гексагональної решітки монокристалів CdS, склад яких найбільш близький до стехіометричної, складають $a = 41,354\ 4$ нм та $c = 67,156\ 5$ нм. Зонна структура сульфиду кадмію наведена на рисунку 1.4.

Структура країв головних зон для кубічного і гексагонального CdS представлені на рисунку 1.5. Краї головних зон CdS визначаються s - і p -орбіталями кадмію і s -орбіталями сірки. Нижча зона провідності CdS утворена s - і p -орбіталями кадмію. Верхня валентна зона CdS утворена s -орбіталями сірки. Нижча зона провідності представлена $\Gamma_{(6,7)}$ станами і не вироджена.

Верхній стан валентної зони в разі сфалериту розщеплюється спінорбітальною взаємодією в чотири рази виродженим станом Γ_8 і двократно виродженим Γ_7 (рис. 1.5) В решітці валентна зона сфалериту Γ_8 додатково

розщеплюється на дворазово вироджені стани Γ_8 і Γ_7 , причому частково зміщуються хвильові функції цих зон Γ_7 , в результаті чого змінюється ширина забороненої зони і спін-орбітальний розщеплення в вюрцит (рис. 1.5).

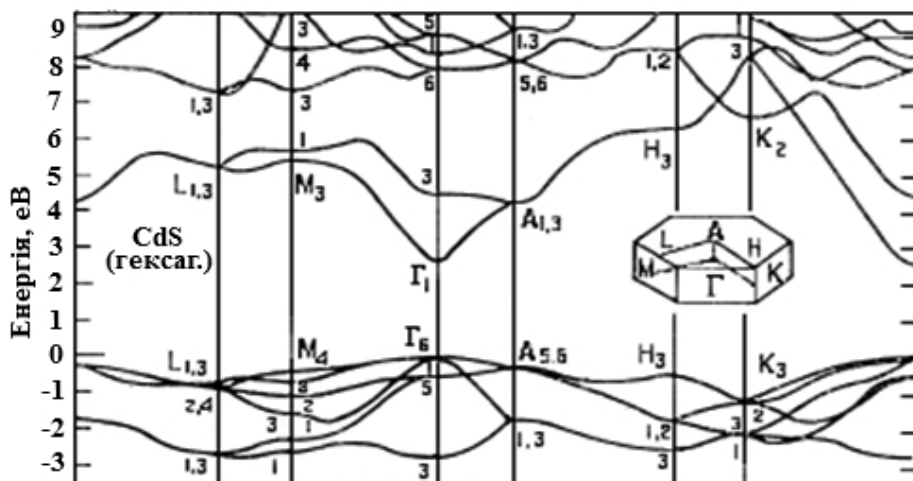


Рисунок 1.4 – Зонна структура сульфїду кадмію

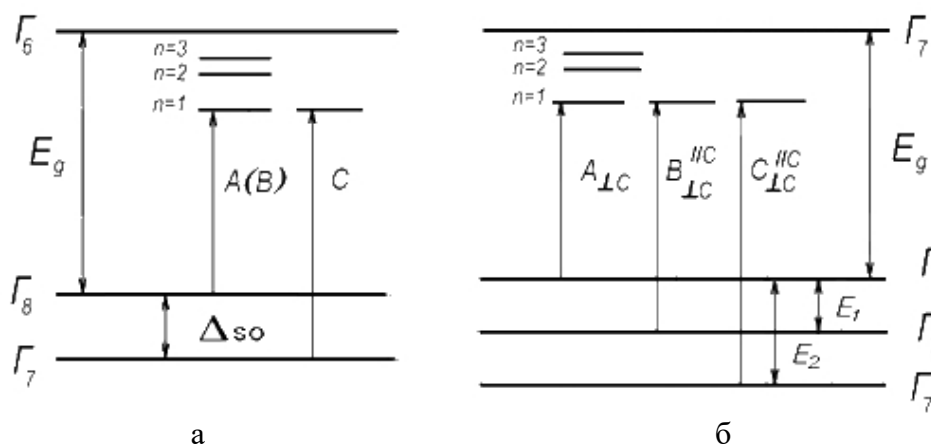


Рисунок 1.5 – Енергетична діаграма країв зон і екситонних переходів в кубічному (а) і гексагональному (б) сульфїді кадмію

1.5 Питання для самоконтролю

1. Що розуміється в сучасній науковій літературі під поняттями «нанообласть», «наночастинки», «нанохімія»?
2. В чому відмінність напівпровідників від металів та діелектриків?
3. Яке прикладне та наукове значення має квантово розмірний ефект при розробці квантових точок?

4. Проаналізуйте зонну структуру твердих тіл.
5. Розкрийте фізичний зміст енергії Фермі.
6. Розкрийте фізичний зміст діелектрика.
7. Як виникає фотопровідність діелектрика?
8. Які тверді тіла відносять до напівпровідників?
9. Проаналізуйте оптичні переходи між зонами у напівпровіднику.
10. Визначте залежність густини станів електронів в металевому провіднику.
11. Проаналізуйте густину станів напівпровідника як функцію розмірності.
12. Розкрити поняття «синій зсув».
13. Що таке екситон?
14. Як впливає екситон на оптичний спектр наночасток?
15. Що відбувається з шириною забороненої зони напівпровідника при зменшенні розміру частинок та чому?
16. Проаналізувати спектр поглинання наночастинок CdS різного радіуса.
17. Які матеріали проявляють максимальний квантово-розмірний ефект?
18. Встановити характер зміни оптичних властивосте напівпровідників типу A^4B^2 .
19. Чому значний інтерес представляє одержання і вивчення «core-shell» частинок?
20. Який порядок має ширина забороненої зони у PbS і CdS?
21. Чи можуть наноструктури містити дефекти (крім поверхні) та які?
22. Проаналізувати будову енергетичних зон сульфїду кадмію.
23. Яка модифікація є стабільною для CdS і чому?
24. Визначити особливості зонної структура сульфїду кадмію.
25. Які моделі екситону використовуються в органічних матеріалах?

2 МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

2.1 Загальний огляд сучасних методів отримання оптичних наноматеріалів

Відповідно до офіційної термінології нанооб'єктами називаються «структурні елементи, лінійний розмір яких хоча б в одному вимірі має величину, що становить $1\div 100$ нм, яка визначає основні властивості та характеристики наносистеми».

В даний час інтенсивно розвиваються технологічні методи синтезу наноматеріалів. За агрегатним станом компонентів реакційної суміші ці методи можна розділити на три групи:

1) *газофазні методи*. Газофазні методи засновані на формуванні наночастинок в газовій фазі або парах реагуючих компонентів. До газофазних методів відносяться багато поширених методів: вакуумне напилення, лазерне розпорошення, хімічне (Chemical Vapor Deposition [CVD]) або фізичне (Physical Vapor Deposition [PVD]) осадження частинок на підкладку, високотемпературний піроліз органічних або неорганічних речовин. До недоліків цих методів належать висока вартість складного технологічного обладнання та вихідних матеріалів, високі вимоги з безпеки праці та екологічної безпеки виробництва, наявність досвідченого й кваліфікованого персоналу. Газофазні методи забезпечують отримання наноматеріалів високої якості, але в багатьох випадках їх собівартість досить висока;

2) *рідинні методи*. При використанні рідинних методів синтез наночастинок здійснюється в рідкій фазі. Найбільш відомим і поширеним рідкофазний методом є золь-гель синтез. Осадження порошкоподібних матеріалів з розчинів також широко застосовується для отримання оптичних наноматеріалів, наприклад, люмінофорів. В останні роки активно розвивається рідинний полімерно-сольовий метод формування нанорозмірних оптичних покриттів різного хімічного складу;

3) *твердофазні методи*. До твердофазних методів отримання відносяться традиційний високотемпературний синтез матеріалів з високодисперсних порошкоподібних компонентів, а також процеси об'ємної кристалізації стекол, що призводять до формування ситалів. В більшості випадків швидкість протікання хімічних реакцій у твердій фазі мала. Тому для прискорення твердофазних реакцій у багатьох технологічних процесах використовуються високі температури. Це визначає спеціальні вимоги до технологічного обладнання та оснастки, істотну енергоємність виробництва, особливі вимоги по екологічній та пожежній безпеці.

2.2 Рідинні методи отримання наноматеріалів

Рідкофазні методи є простими, високопродуктивними та не вимагають складного технологічного обладнання. Ці методи дозволяють формувати різні одно- і багатокомпонентні оксидні покриття, що характеризуються високою прозорістю та однорідністю. Технологічність, економічність та універсальність рідинних методів визначає їх високу інвестиційну привабливість. Теоретичною основою рідинних методів отримання оптичних наноматеріалів є сучасні уявлення фізичної та колоїдної хімії.

Формування наночастинок здійснюється в рідкій фазі при певних умовах технологічного процесу: хімічний склад рідини, її температури, наявності спеціальних добавок, тривалості процесів та ін. До числа найбільш поширених рідинних способів отримання наноматеріалів відносяться золь-гель методи, осадження наночастинок з рідкої фази, полімерно-сольовий метод.

При виборі рідинних методів отримання наноматеріалів необхідно враховувати ряд важливих обставин:

1) у рідинних методах вихідні реактиви здебільшого розчинні у використовуваному розчиннику. Оскільки у багатьох випадках в якості розчинника використовується вода або водні розчини з іншими полярними розчинниками (наприклад, аліфатичними спиртами), то в якості вихідних

компонентів використовуються водорозчинні солі металів і органічні сполуки, які легко гідролізуються;

2) при використанні рідинних методів синтезу необхідно суворо дотримуватись заходів техніки безпеки, особливо при роботі з летючими, токсичними та легкозаймистими речовинами;

3) у багатьох випадках в процесі синтезу формується розчин, що є колоїдним. Властивості і структура такого розчину залежать від особливостей його отримання і в більшості випадків мають обмежену тимчасову стабільність. Ця обставина визначає додаткові вимоги до контролю всіх умов технологічного процесу, невиконання яких може призвести до поганої відтворюваності отриманих результатів;

4) при виділенні наночастинок з розчинів (відділення осаду; концентрування розчину) відбувається їх зближення, що часто призводить до мимовільної агрегації і формування більш великих утворень.

Рідинні способи синтезу є найбільш поширеними методами, що використовуваними при розробці та вдосконаленні сучасних напівпровідникових ZnS люмінофорів. Напівпровідникові нанокристали (CdS; PbS та ZnO), синтезовані рідинними методами, перспективні для різних фотонних, фотоелектронних і нелінійно-оптичних додатків. Процеси формування наночастинок в рідкій фазі здійснюються як при кімнатній температурі, так і при підвищених температурах. При цьому в якості розчинників використовуються як полярні рідини – вода, спирти та їх суміші, так і неводні неполярні розчинники. У деяких випадках процес формування наночастинок рідинними методами здійснюється в атмосфері інертних газів. Напівпровідникові частки, одержувані при підвищених температурах в неполярних розчинниках, характеризуються високими люмінесцентними властивостями.

Рідинні методи широко використовуються для нанесення оптичних покриттів різного хімічного складу. Нанесення плівкоутворювального розчину на поверхню підкладки здійснюється різними методами. Формування покриттів

на поверхні невеликих за розміром оптичних деталей (об'єктиви, фільтри, вхідні вікна) часто здійснюється шляхом нанесення невеликих порцій плівкоутворюючого розчину на закріплену деталь, що обертається («spinning» метод) (рис. 2.1).

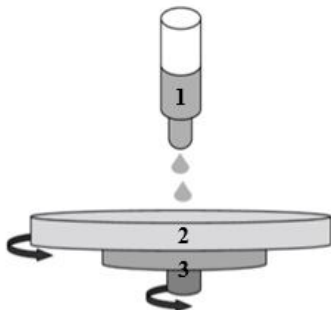


Рисунок 2.1 – Ілюстративна схема нанесення покриттів з розчинів «spinning» методом:

- 1 – ємність з плівкоутворювальним розчином; 2 – оптична деталь;
- 3 – тримач, який обертається

Нанесення покриттів з розчинів на великогабаритні вироби або деталі складної форми здійснюється пульверизацією розчину («spray») або зануренням виробу (рис. 2.2) в розчин з наступним його вилученням («dipping» метод).

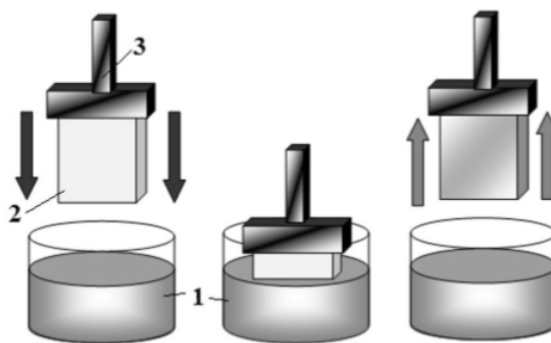


Рисунок 2.2 – Принципова схема нанесення покриттів з розчинів «dipping» методом:

- 1 – ємність з плівкоутворюючим розчином; 2 – підкладка; 3 – тримач

Після сушіння оптичні деталі з нанесеним покриттям піддають термообробці, при якій відбувається розкладання вихідних реагентів, видалення газоподібних продуктів і закріплення матеріалу покриття на поверхні виробу. Температуру процесу термообробки обирають в залежності від складу плівкоутворюючого розчину та матеріалу оптичної деталі.

2.3 Золь-гель технологія

2.3.1 Історія розвитку

Золь-гель технологія спрямована на отримання цінних неорганічних і органо-неорганічних матеріалів (каталізатори, адсорбенти, кераміка та інші композити) на основі переходу гомогенного розчину в золь та потім в гель.

Слід відзначити, що перші документовані спроби спрямованого отримання гелів полікремнієвої кислоти відносяться до 1640 року, коли Ван-Гельмонт, сплавляючи кремнезем з надлишком соди, приготував розчинну в воді масу. При дії кислоти на такий розчин відбувалося виділення білого аморфного осаду.

У 1648 році Йоганн Глаубер отримав гель полікремнієвої кислоти при дії на розчин рідкого скла солей різних металів. Він тоді марно намагався знайти застосування цього процесу, що було обумовлено низьким рівнем розвитку промисловості. Найбільш широке практичне застосування золь-гель процес отримав ще в середині минулого століття як ефективний метод для промислового виробництва оптичних покриттів. Золь-гель процес використовують при виробництві неорганічних сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів, синтетичних цеолітів, в'язучих неорганічних речовин, кераміки зі спеціальними теплофізичними, оптичними, магнітними чи електричними властивостями, скла, склокераміки, волокон та ін.

Золь-гель метод характеризується великим набором переваг. Простота і технологічність процесів сприяє їх впровадженню в промислове виробництво, автоматизації та механізації. Як і в інших методах «м'якої хімії», для проведення синтезу не потрібно використання високих температур. Склад одержуваних матеріалів піддається модифікації та відтворення. За рахунок введення спеціальних добавок і зміни умов гелеутворення можливе управління структурою та формою одержуваних наноматеріалів. Механічні властивості золів і гелів дають можливість їх нанесення на підкладку або просочення пористих матеріалів з подальшим утворенням плівок та композитів.

Золь-гель метод заснований на здатності хелатних комплексів з іонами металів утворювати низькомолекулярні олігомери, при нагріванні останніх відбувається подальша полімеризація та утворюється в'язка смола (гель), при розкладанні якої виходить оксидний порошок. За допомогою золь-гель методу отримують оксидні, гомогенні системи, а їх подальша модифікація призводить до формування наночастинок відповідного матеріалу в матриці. Краще усвідомити розміри золів, гелів, а також інших об'єктів наносвіту можна, скористалися схемою, зображеної на рис. 2.3.

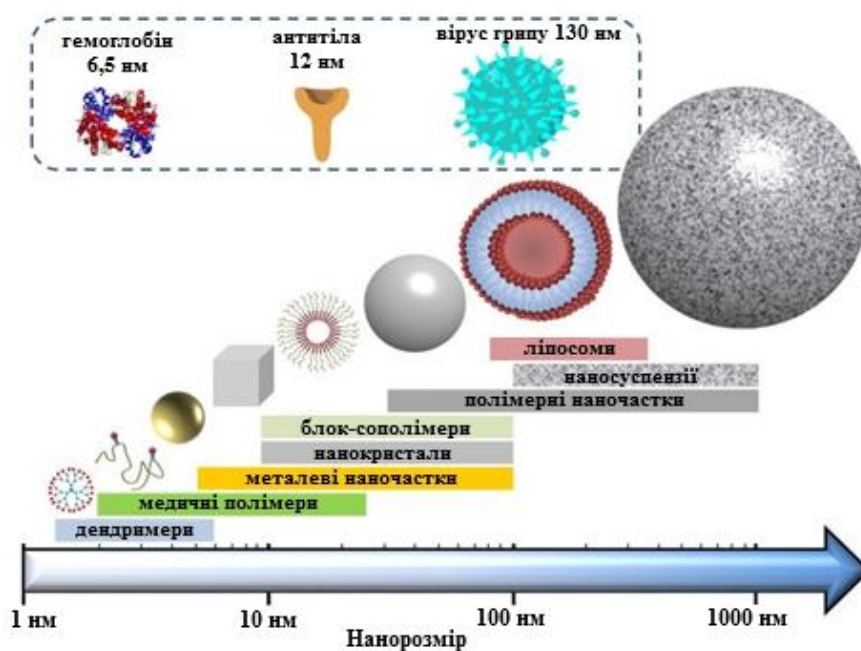


Рисунок 2.3 – Розмір деяких об'єктів наносвіту

Процеси, що відбуваються в золь-гель системі можна проілюструвати за допомогою елементарної схеми (рис. 2.4).

У міру «дозрівання» або «старіння» золю починається процес агрегації частинок, який поступово призводить до утворення тривимірної структури (гігантського кластера) – гелю (рис. 2.4).



Рисунок 2.4 – Схема переходу істинного розчину в золь та далі в гель

В золь-гель технології золь – це дисперсна система¹ з рідким дисперсійним середовищем² і твердою нанодисперсною фазою³. Гель – це композиційний матеріал, структура якого представляє собою взаємопроникну тверду та рідку фази.

2.3.2 Класифікація золь-гель процесів і матеріалів

Відомий фахівець в області золь-гель процесів, американський дослідник John D. Mackenzie запропонував класифікувати золь-гель матеріали за процесами їх отримання.

Золь-гель процеси, в результаті яких виходять неорганічні склоподібні та керамічні матеріали він відніс до «процесів першого покоління» (рис. 2.5).

Відповідно, неорганічні оксидні композити, одержувані золь-гель методом, він назвав першою генерацією матеріалів.

¹ Дисперсна система – гетерогенна система, в якій частинки однієї фази (дисперсної) розподілені в іншій однорідній фазі (дисперсійному середовищі).

² Дисперсійне середовище – безперервна фаза, в об'ємі якої розподілена інша (дисперсна) фаза у вигляді дрібних твердих частинок, крапельок рідини або бульбашок газу; дисперсійне середовище може бути твердим, рідким або газоподібним.

³ Дисперсна фаза – сукупність дрібних однорідних твердих частинок, крапельок рідини або бульбашок газу, рівномірно розподілених в навколишньому (дисперсійному) середовищі.

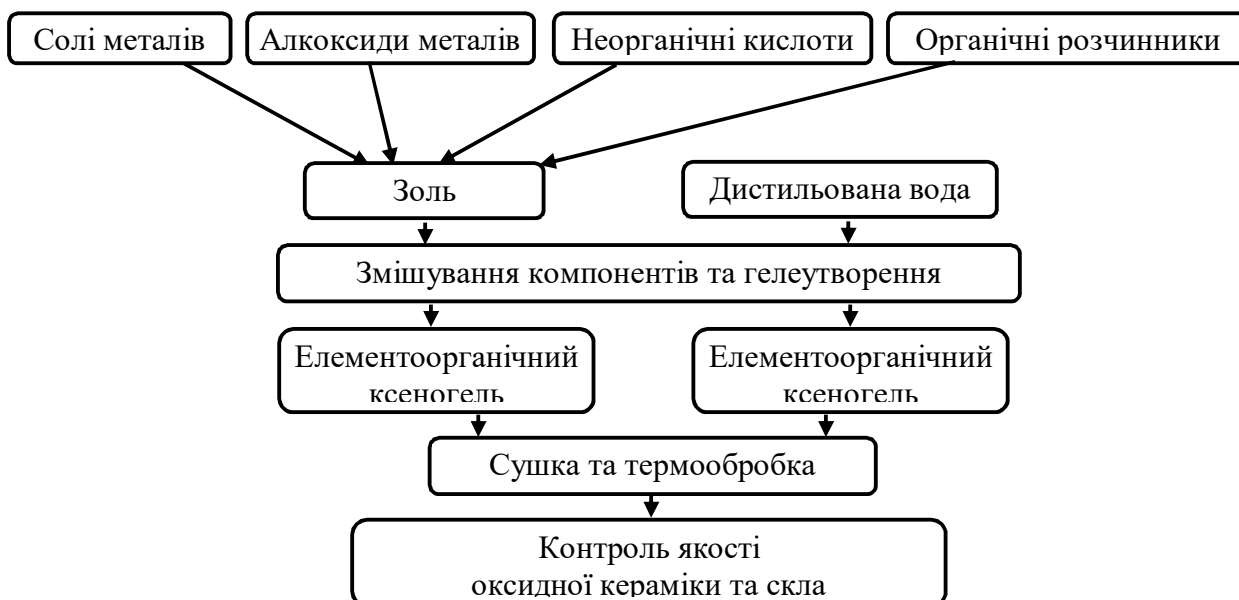


Рисунок 2.5 – Схема золь-гель процесів першого покоління

В 1984–1986 рр. отримали золь-гель методом, так звані, органо-неорганічні гібридні матеріали. Вони формувались інкорпорацією неорганічних фрагментів в органічні матриці або, 1-ша генерація матеріалів, навпаки – органічних мономерів або олігомерів в неорганічні сітки. Так з’явилася друга генерація органо-неорганічних матеріалів, які отримують з використанням золь-гель процесів другого покоління (рис. 2.6).

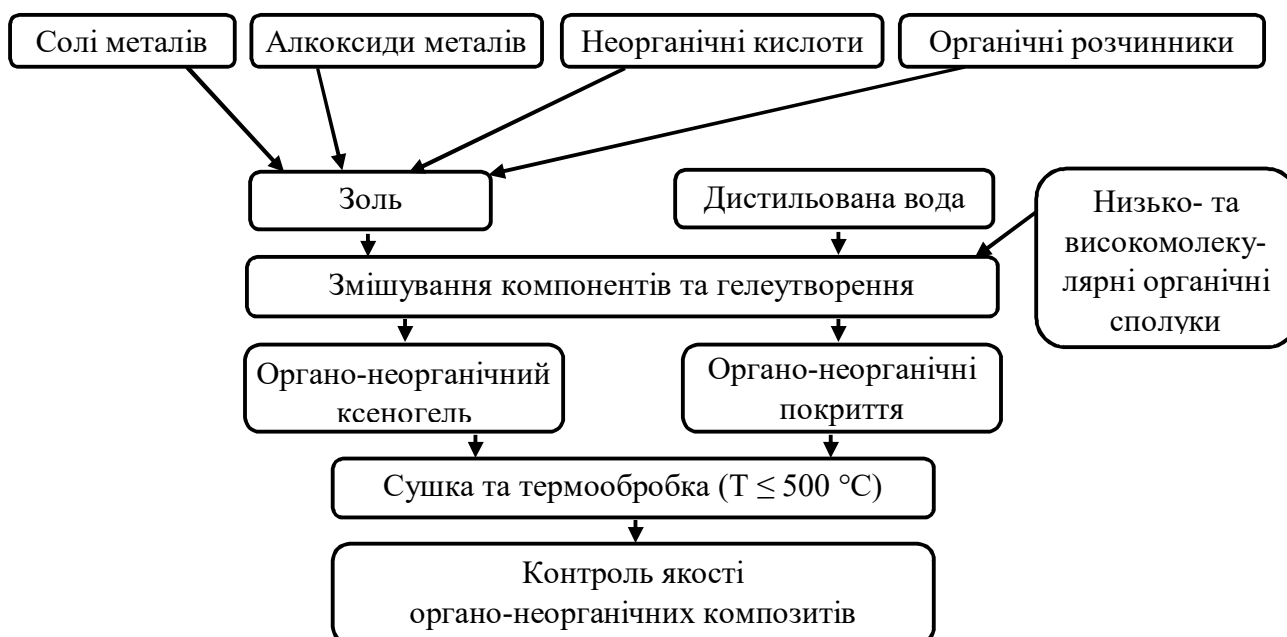


Рисунок 2.6 – Схема золь-гель процесів другого покоління

Використання неорганічних алкоксидів і органічних мономерів, олігомерів або полімерів, що містять функціональні групи (NH_2 , OH та ін.), сприяє формуванню систем, в яких відсутні ковалентні зв'язки між органічним компонентом і неорганічної сіткою. Подібні системи мають здатність специфічної взаємодії з неорганічної матрицею через утворення асоціативних зв'язків. За рахунок даної взаємодії відбувається фазовий поділ з виділенням органічної фази. Іноді відбувається злиття органічного та неорганічного компонентів на мікрорівні, що призводить до формування прозорих нанокомпозитів. Однак даний метод вивчений не до кінця і не отримав подальшого розвитку;

Третій метод заснований на використанні телехелевих олігомерів і полімерів, в складі яких присутні функціональні групи на кінцях ланцюгів. Формування гібридної органо-неорганічної сітки відбувається в процесі конденсації алкокси-групи телехелевого полімеру з алкокси-групами прекурсору. Перевагою даного методу є можливість отримання органо-неорганічних сіток, що володіють строго певною структурою. Даний метод дозволяє створювати взаємопроникні фази на нанорівні та формувати нанорозмірні області різних фаз.

2.3.3 Темплатний синтез

Темплатний синтез це один з найбільш успішних прийомів золь-гель технології, що дозволяє отримувати нанокомпозиційні матеріали, що відповідають наступним вимогам:

- 1) певний розмір і форма кристалітів;
- 2) вузький розподіл розміру пор в заданому діапазоні;
- 3) формування на молекулярному рівні специфічної структури нанокомпозиту, наприклад, матеріалу з анізотропною організацією на мезорівні (10–1 000 нм).

Один з досить давніх напрямків використання темплатного синтезу це зміна форми кристалітів, що утворюються з розчинів і розплавів різної природи.

У золь-гель технології, де найбільш часто використовують термін темплати або темпліти (від англ. *template* – шаблон, трафарет), темплатний синтез стали застосовувати відносно недавно. Так, наприклад, введення NaH_2PO_4 в нанорозмірні дисперсії гідроксиду заліза сприяє зміні форми частинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, які ростуть. При цьому було виявлено, що на форму утворюються кристалів впливає як природа аніона введеної солі, так і її кількість. Використання прийомів темплатного золь-гель синтезу стало широко застосовуватися для створення силікатних матеріалів з регульованою пористістю. Силікатні нанокомпозити, отримані золь-гель методом, відрізняються хімічною інертністю, твердістю та високим ступенем зшивання трьохмірної силікатної сітки. Такі матеріали також мають здатність інкорпорувати органічні речовини, які можна потім видаляти, хімічним або термічним шляхом. Найбільш поширений з методів для введення темплатного агента в сітку силікату заснований на формуванні гелю в присутності нековалентно зв'язаного темплату, який видаляється після гелеутворення (рис. 2.7).

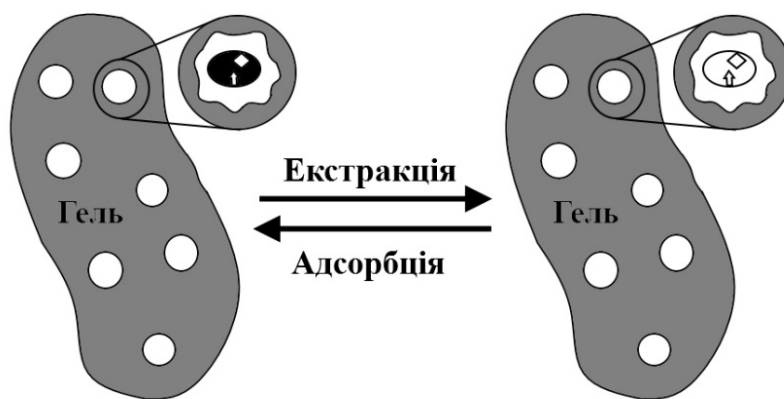


Рисунок 2.7 – Молекулярний дизайн силікатного гелю при введенні в його структуру нековалентно зв'язаного темплатного агенту

В цьому варіанті синтезу розмір темплатів може варіюватися в широких межах: від декількох ангстрем до декількох мікрон. Для генерації молекулярних включень або створення контрольованої пористості в силікатних

нанокompозитах, одержуваних золь-гель методом, можуть використовуватися порівняно невеликі молекули, такі як метилоранж, або великі утворення, наприклад, кульки латексу або бактерії.

Другий підхід полягає в сополімеризації двох прекурсорів з подальшим селективним видаленням одного з них (рис. 2.8).

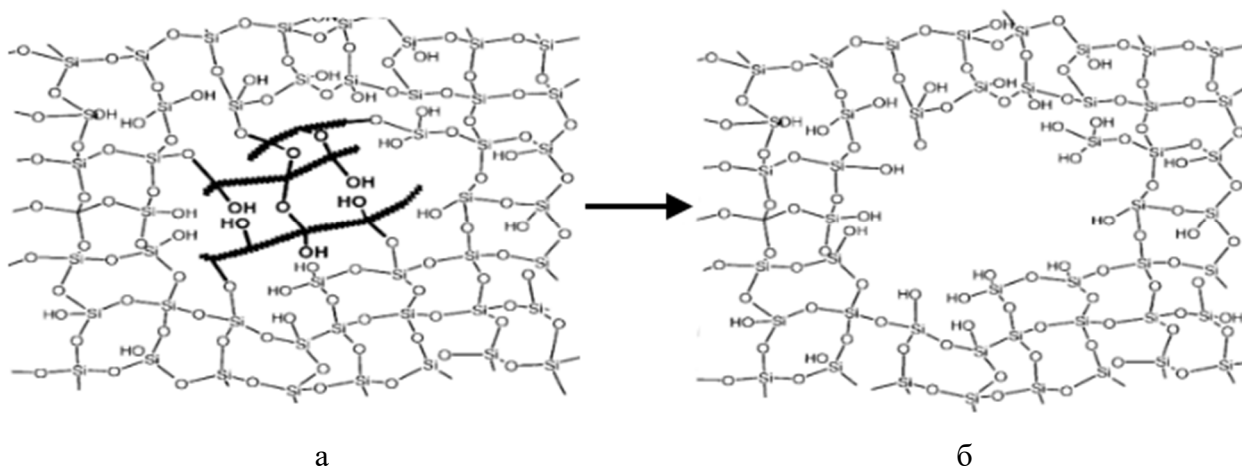


Рисунок 2.8 – Схема темплатного золь-гель синтезу, що включає етап сополімеризації двох прекурсорів (а) та селективне видалення одного з них (б)

Цей клас темплатних агентів набагато ширший, оскільки узагальнює весь діапазон мономерів, що характеризуються взаємною спорідненістю. Зокрема, успішним є синтези макропористих матеріалів з допомогою сополімеризації полівінілового спирту або поліетиленоксиду з тетраетоксисиланом. Фазова сегрегація введеної фази, яка полімеризувалась, та її видалення приводить до формування макропористих матеріалів з широким розподілом пор за розмірами.

Третій метод заснований на гідролітичній поліконденсації тетраетоксисилану з органо- чи органоокси-триалкоксисиланом. При цьому структура пов'язаної з атомом кремнію органо-або органоокси-групи (після її випалювання або гідролізу) визначає розмір і форму пор. Під впливом молекулярних темплатів может змінюватися морфологія поверхні покриттів. Наприклад, введення розгалужених олігомерів в кремнезоль викликає істотне збільшення розвиненості рельєфу поверхні плівок одержаних з даного золю (рис. 2.9, 2.10).

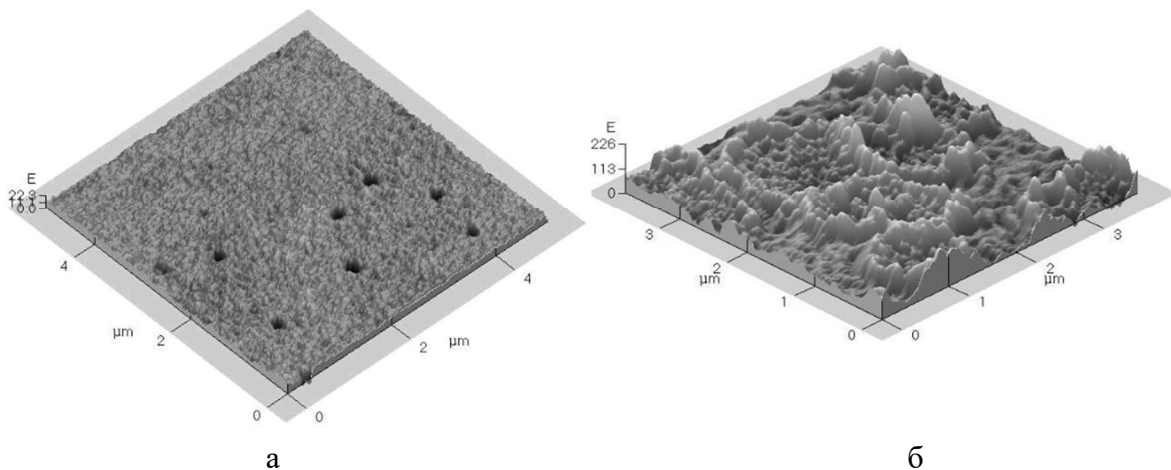


Рисунок 2.9 – Стан поверхні сілікатних плівок, отриманий з кремнезоля без органічних модифікаторів (а) та з добавкою розгалуженого олігомера (б)

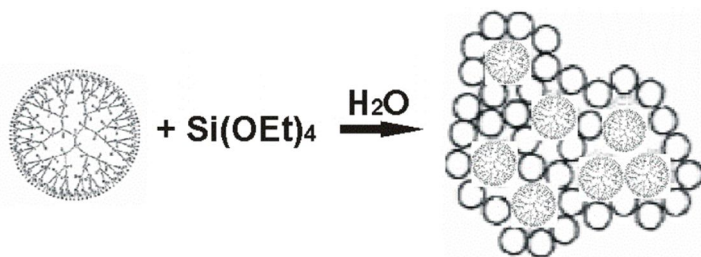


Рисунок 2.10 – Схема темплатного дії гіперрозгалуженої молекули органічного модифікатора при формуванні кремнезоля

2.3.4 Цитратний золь-гель синтез

Метод невагтовий, тому що практично не вимагає апаратури (відсутність операції центрифугування, фільтрації, промивання і сушіння), а в якості вихідних матеріалів найчастіше використовуються доступні нітрати.

Препаративно-цитратний варіант золь-гель процесу здійснюється наступним чином. В суміші водного розчину нітратів і етиленгліколю (іноді додають аміак для підвищення pH до 3–5) додають розчин лимонної кислоти в співвідношенні 1 г-еквівалент кислоти на 1 г-еквівалент металу. Етиленгліколь зазвичай беруть в надлишку, оскільки гідроксильні групи стабілізують в розчині метал-цитратні комплекси і сприяють утворенню низькомолекулярних олігомерів.

Інший метод, часто відносяться до числа золь-гель процесів – так звана *алкоксотехнологія*. Вона заснована на отриманні порошків (або тонких плівок) при повільному гідролізі суміші розчинів алкоголятов металів. Метод перспективний для отримання невеликих кількостей дуже чистих і гомогенних порошків, а також волокон, плівок, кераміки. Недолік методу – мала доступність і висока вартість вихідних для синтезу реактивів. Крім того, специфічна для керамічних матеріалів проблема алкоксидного методу полягає в труднощі приготування гомогенної суміші алкоксиди, оскільки практично не існує алкоголятів кальцію, розчинних в поширених розчинниках.

2.4 Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттям золь та гель?
2. Назвіть та дайте коротку характеристику основним етапам золь-гель синтезу матеріалів.
3. Які існують групи методів синтезу наноматеріалів?
4. Назвіть особливості рідинних методів одержання наноматеріалів.
5. Опишіть та вкажіть відмінності у «spinning», «spray» та «dipping» методах одержання покриттів.
6. Дайте визначення поняттю «старіння» золю.
7. Назвіть основні класи золь-гель матеріалів за процесами їх отримання.
8. З якою метою ефективно використовувати темплатний синтез?
9. Назвіть прекурсори необхідні для цитратного золь-гель синтезу.
10. Опишіть фізичний зміст процесу агрегації золю.
11. Назвіть основні переваги та недоліки золь-гель технології.
12. В чому відмінність схем золь-гель процесів першого та другого поколінь?
13. Назвіть основні історичні етапи розвитку золь-гель технології.

3 ХІМІЯ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРОВАНИХ РІДИН (ЗОЛЕЙ) І ТРИВИМІРНОГО КЛАСТЕРА (ГЕЛЯ)

3.1 Хімія формування коагуляційних структур. Прекурсори

Оснoву золь-гель методу отримання матеріалів складають фізико-хімічні процеси утворення гелів з розчинів вихідних компонентів (рис. 3.1).

Рідинні колоїдно-хімічні методи синтезу мають принципово важливе обмеження, пов'язане з хімічним складом наночастинок, що формуються. Найбільш доцільно використовувати цей метод для формування наночастинок хімічних речовин, що характеризується низькою розчинністю в рідкій фазі. Для водних розчинів прикладом таких речовин є кремнієва кислота (наночастинки кремнезему), гідроксиди різних металів, халькогеніди важких металів.

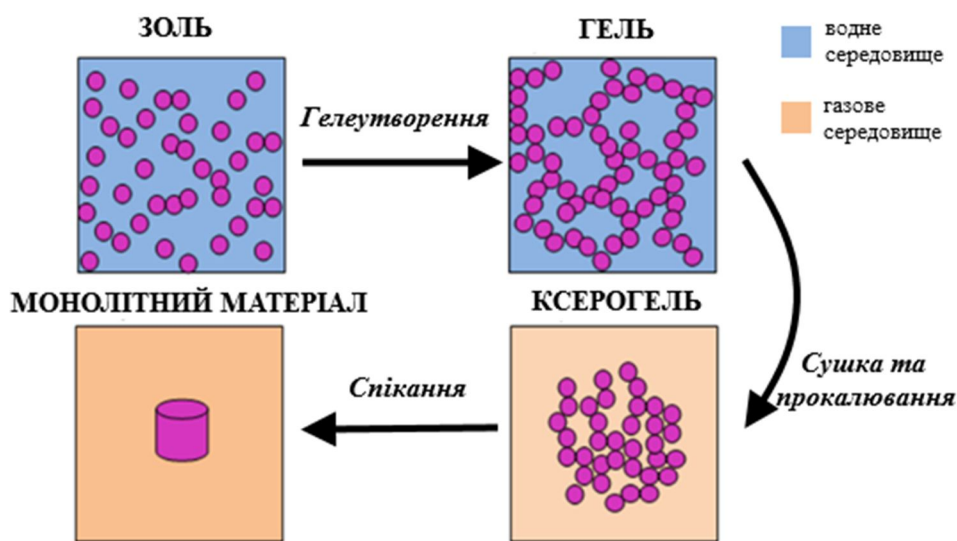


Рисунок 3.1 – Схема еволюції матеріалу в процесі золь-гель синтезу

На першій стадії золь-гель процесу формується хімічний склад продукту (хімічна форма речовини та співвідношення компонентів), який отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золю. Розмір частинок дисперсної фази в стабільному золі знаходиться в межах від 10^{-9} до 10^{-6} м. Збільшення концентрації дисперсної фази приводить до появи коагуляційних контактів між частинками і початку структурування – гелеутворення.

Коагуляційні структури характеризуються низькою міцністю, яка визначається Ван-Дер-Ваальсовими силами, при цьому взаємодія частинок здійснюється через рівноважний по товщині прошарок дисперсійного середовища, сила взаємодії частинок одного контакту становить від 10^{-11} Н до 10^{-10} Н, а відстань між ними – від 10^{-8} до 10^{-7} м. Такі структури характеризуються повним мимовільним відновленням після механічного руйнування. Подальше підвищення об'ємної концентрації та поверхні дисперсної фази призводить до поступового зникнення здатності до тиксотропного відновлення, а в міру зниження змісту дисперсійного середовища зникають також еластичні і пластичні властивості. При фіксації частинок в структурі, яка відповідає ближній коагуляції, міцність коагуляційних контактів зростає до $(1-10) \cdot 10^{-8}$ Н. На цій стадії можуть виникнути і атомні (точкові) контакти, які характеризуються міцністю одного контакту в межах $(1-100) \cdot 10^{-8}$ Н.

На практиці частіше зустрічаються коагуляційні структури обох типів. Для підвищення стабільності структур, регулювання реологічних властивостей і управління процесами структуроутворення впливають на міцність контактів шляхом модифікації поверхні частинок добавками поверхнево-активних речовин (далі ПАР). Такі системи мають високу пластичність. Структура одержуваних гелів зберігається навіть при таких великих розмірах частинок дисперсної фази, як 10^{-4} м. Ця властивість використовується при отриманні різних матеріалів, що вимагають введення до складу композиції більш грубодисперсних частинок. Наприклад, при виробництві вогнетривів як сполучні грубі порошки застосовують гелі з того ж матеріалу, при цьому температура спікання знижується. Коагуляційні сили здатні не тільки зберігати форму гелю, що важливо при формуванні виробів, але й викликати поступове ущільнення гелю, що супроводжується виділенням дисперсної фази з пор гелю, зменшенням його об'єму, підвищенням щільності та міцності. Цей ефект використовується при формуванні структури гелю з певним вмістом дисперсійного середовища та розміром пор, що важливо при виробництві сорбентів і каталізаторів.

При видаленні дисперсійного середовища з'являються міцні фазові контакти, при цьому тиксотропні властивості втрачаються і механічні руйнування структури стають незворотними. При висушуванні гель перетворюється в твердий тонкопористий ксерогель. У процесі сушіння може відбуватися помітне ущільнення гелю та зміна його структури. Розроблено способи сушіння, які зменшують цей ефект і забезпечують отримання матеріалів з високою відкритою пористістю. Завдяки високій дисперсності ксерогелей (розмір часток від 10^{-8} м до 10^{-6} м) шляхом формування та спікання виробляють міцні, щільні вироби з певною геометричною формою з тугоплавких матеріалів, наприклад, з оксидів, карбідів і нітридів.

Розглянемо хімічні реакції, що лежать в основі золь-гель синтезу на прикладі гідролітичної поліконденсації алкоксисиланів $\text{Si}(\text{OR})_4$, де R – частіше всього метильний CH_3 або етильний C_2H_5 радикали. В таблиці 3.1 наведені три основні реакції, в результаті яких утворюється структура кремнезолу.

Таблиця 3.1 – Реакції утворення кремнезолу

Тип реакції	Формула
Гідроліз з утворенням сіланів	$(\text{RO})_3\text{SiOR} + \text{HOH} \leftrightarrow (\text{RO})_3\text{SiOH} + \text{HOR}^*$
Реакція ангідроконденсації	$\equiv\text{SiOH} + \text{HOSi}\equiv \leftrightarrow \equiv\text{SiOSi}\equiv + \text{HOH}$
Гетерофункціональна конденсація	$\equiv\text{SiOH} + \text{ROSi}\equiv \leftrightarrow \equiv\text{SiOSi}\equiv + \text{HOR}$
*R – алкіл, переважно CH_3 або C_2H_5 .	

У результаті протікання цих реакцій починають формуватися фрагменти полісилоксанової сітки золю, а потім і гелю.

У золь-гель технології прекурсор це речовина, яка при визначених умовах може утворювати полімолекули, полісольватовані групи, міцели, з яких будуть формуватися зародки та наночастинки золю. Як прекурсори можуть використовуватися практично будь-які сполуки, як правило ті, які підлягають гідролізу: алкоксиди кремнію $\text{Si}(\text{OR})_4$, деякі метали (Al, Ti, Sn, Zr та ін.) і солі металів (наприклад, хлориди титану та оксохлориди ванадію).

Для того щоб здійснити процеси гідролізу та поліконденсації (гідролітичної поліконденсації) в реакційне середовище вводять воду. З метою ініціювання і регулювання швидкості гідролізу додають каталізатори. Це частіше всього кислоти або луку. Тому в золь-гель технології прийнято поділяти гідроліз на кислий і лужний. Також в золі можна вводити добавки, які надають нові корисні властивості одержуваних матеріалів чи покриттів. Це можуть бути водно- чи спирторозчинні солі та кислоти, органічні низько- і високомолекулярні сполуки. Зазвичай перед введенням в реакційну суміш солей їх розчиняють у воді або органічному розчиннику. В момент змішування вихідних компонентів, вони, як правило, представляють собою істинні розчини. У результаті гідролітичної поліконденсації молекул прекурсору утворюються наночастинки (тверда фаза), розмір яких зазвичай знаходиться в діапазоні від 1 нм до 100 нм.

Якщо алкокси-речовина, окрім алкоксигрупи (OR), буде містити будь-які органічні радикали або функціональні групи, це істотно позначиться на структурі не тільки золю і гелю, що формується, але й на властивостях одержуваних матеріалів. Наприклад, якщо при синтезі кремнезолю частину тетраетоксисилану замінити на метилтриетоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$, в якому одна із алкоксигруп замінена метильним радикалом, то можна отримати кремнезоль, з якого при нанесенні на підкладку одержують зміцнені покриття.

Для модифікації властивостей одержуваних матеріалів в процесі золь-гель синтезу вводять легуючі добавки. Для цього в розчин прекурсору (наприклад, тетраетоксисилану) додають розрахункову кількість розчину солей кислот, в яких містяться H_3BO_3 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нітрати та хлориди цілого ряду металів). Сполуки цих елементів, або, як їх ще називають, *допантів* в молекулярній або іонній формі вбудовуються в решітку структурної сітки золю та гелю.

3.2 Основні стадії формування золь-гель матеріалу

Колоїдні системи (колоїди) – двофазні дисперсні системи з гранично високим ступенем дисперсності, при якому ще зберігається гетерогенність, тобто, наявність між дисперсною фазою та дисперсійним середовищем поверхні розділу. Вони є проміжними між молекулярно-дисперсними (істинними розчинами) і грубо дисперсними (суспензіями, емульсіями).

3.2.1 Утворення колоїдного розчину (золю)

Згідно класичним уявленням колоїдної хімії першою стадією формування наночастинок є утворення в розчинах зародків нової фази, що мають розмір, що перевищує критичний. Для утворення зародків нової фази необхідно, щоб розчин був пересиченим компонентом.

Перевага колоїдного розчину перед істинним розчином, полягає, з одного боку, в тому, що в ньому можуть співіснувати елементи, які не співіснують разом в істинних розчинах, наприклад бор або кремній (у вигляді боратів або силікатів), та перехідні метали. З іншого боку, в колоїдному розчині часто можна більш вільно змінювати співвідношення компонентів. Низька розчинність більше не є перешкодою, оскільки і саме поняття «розчинність» до колоїдних систем, в вузькому сенсі, не застосовується. Крім того, колоїдні системи складаються з дуже дрібних частинок (від 100 нм до 1000 нм), які при висушуванні по-різному розподіляються в просторі, і, таким чином, можна отримати найрізноманітніші за властивостями матеріали. Наприклад, якщо нанести шар колоїдного розчину оксиду на тонку органічну плівку, а потім висушити його і спалити плівку в кисні, то отримуємо пористу мембрану для очищення рідин (наприклад, питної води) фільтрацією. Пропускаючи колоїдний розчин через фільтри з заданим розміром отворів і при цьому, висушуючи його, можна приготувати волокна. Просте висушування таких розчинів дає тонкодисперсні, реакційно-здатні порошки з великою площею питомої поверхні, що використовується для приготування каталізаторів або отримання щільних (іноді навіть прозорих) керамічних виробів або скла.

3.2.2 Формування гелю

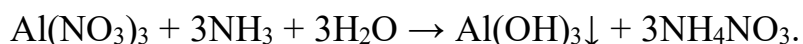
Утворення гелю з колоїдного розчину досягається його дестабілізацією, зазвичай здійснюється шляхом зміни pH колоїдного розчину. При утворенні гелю формується об'ємна сітка частинок і розчин втрачає текучість. Тривалість переходу з золю в гель визначається умовами процесу і може складати від декількох секунд до багатьох місяців.

Гелеутворення може бути організовано різними способами та може приводити до утворення або міцелярних, або полімерних гелів.

У першому випадку умови осадження визначаються наявністю в розчині електролітів, які нейтралізують подвійний електричний шар на поверхні міцел, або просторовими факторами, пов'язаними з фізичною чи хімічною агрегацією частинок (обидва процеси ускладнюють міцелоутворення).

У другому випадку визначальними параметрами є глибина та швидкість протікання хімічних реакцій, що регулюють ріст і розгалуженість полімерного ланцюга. У полімерних системах гель побудований з довголанцюгових молекул, які і далі поступово зшиваються один з одним, даючи щільні сітки.

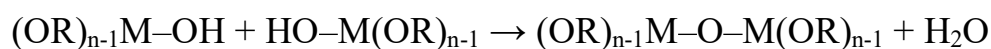
Міцелярні гелі складаються з окремих колоїдних частинок, які утворюються за рахунок водневих зв'язків або електростатичної взаємодії розгалужених ланцюгів. Міцелярні розчини, як правило, готують гідролізом розчинів неорганічних солей в присутності лугів з подальшою пептизацією (процес, зворотний коагуляції пов'язаний з розпадом агрегатів до частинок початкових розмірів; в даному випадку здійснюється введенням в реактор розбавлених розчинів електролітів) утворюється осаду гідроксиду, наприклад:



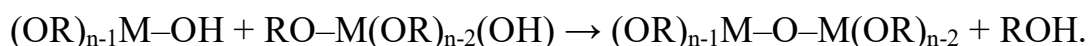
У разі отримання складного оксиду проводять спільне осадження гідроксидів декількох металів. Для отримання полімерних гелів необхідно уникати присутності в розчині електролітів, так як адсорбція іонів на поверхні часток створює подвійний електричний шар і сприяє формуванню та стабілізації

міцел. Найчастіше для цієї мети використовують реакцію гідролізу алкоголятів металів $M(OR)_n$ (де R – алкільний радикал), оскільки побічними продуктами в реакціях даного типу – $M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{n-1} + ROH$, є вельми слабкі електроліти – спирти (ROH).

На гідроліз впливає ряд факторів: природа алкільної групи та розчинника, концентрація алкоголятів в розчині, температура, присутність каталізаторів (кислот чи лугів). У ході процесу конденсації видаляються молекули води або спирту і утворюються метал-кисневі зв'язки, при чому одноядерні комплекси, які містить один атом металу, перетворюються в двоядерні, в яких два атоми металу з'єднані один з одним через кисневий місток:



або



При цьому атоми металу можуть бути однаковими (якщо синтезують простий оксид) чи різними (в разі синтезу складного оксиду). При використанні каталізаторів (кислот чи лугів) процесу можливе зшивання полімерних ланцюгів з утворенням просторової тривимірної сітки. Процес перетворення гелю в оксидний матеріал проводиться в декілька послідовних етапів обробки. Перший з них – «старіння», тобто перетворення, що відбувається в часі. Воно неминуче, так як колоїдний осад (гель) – система нерівноважна. При переході золь-гель відбувається просторове структурування та фіксація колоїдних часток в розчині. Цей процес супроводжується значним збільшенням в'язкості розчину і, при утворенні гелю, втратою текучості.

Як приклад зміни в'язкості колоїдної композиції при золь-гель переході представлена залежність (рис. 3.2) структурної в'язкості від тривалості витримки колоїдної кремнеземистої композиції, сформованої на основі промислово виробленого золю K1 і високодисперсного порошку аеросилу OX-50.

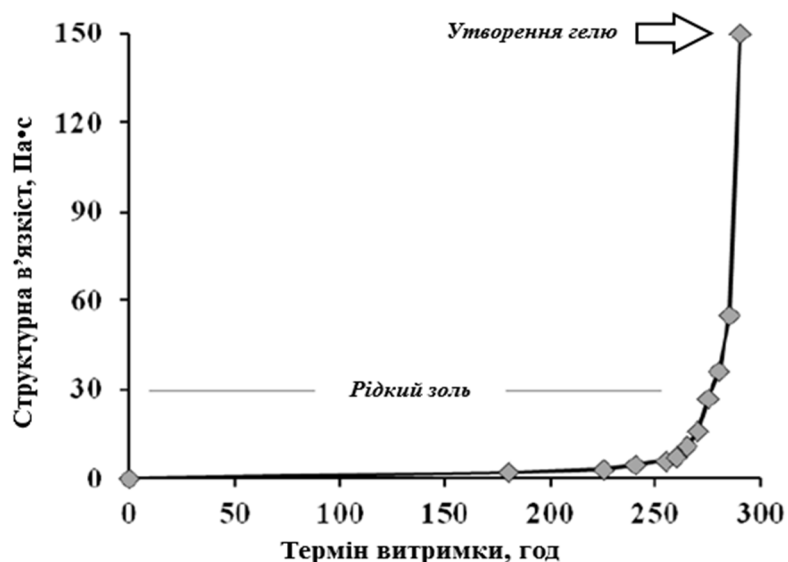


Рисунок 3.2 – Залежність напруги зсуву від часу (при постійній швидкості зсуву) для гелеутворюючої композиції

За структурою ця композиція початково містила сферичні частинки кремнезему розміром 10 нм з золю К1 та первинні частинки кремнезему з аеросилу, що мають розмір 70 нм і формують пухкі агрегати. На практиці при розробці золь-гель технології матеріалів дослідники часто використовують емпіричну величину тривалості гелеутворення, яка відображає швидкість формування гелю розчині. Під тривалістю гелеутворення зазвичай розуміють відрізок часу, що протікає від моменту змішування вихідних компонентів і формування розчину заданого складу до моменту втрати плинності колоїдного розчину.

Як приклад впливу різних чинників на процеси гелеутворення розглянемо процес формування гелю кремнезему з рідкої суміші, яка містить в якості вихідних компонентів промислово випускається золь кремнезему К1, формамід і гідроксид амонію (NH_4OH).

На рисунку 3.3 показано вплив вмісту амонію (рис. 3.3, а) і формаміду (рис. 3.3, б) у вихідній суміші. При збільшенні вмісту як амонію, так і формаміду час гелеутворення зменшується, причому ця тенденція проявляється при низьких температурах більш сильно. Об'ємне співвідношення компонентів 60: 15: x (NH_4OH) та 60: y (формамід):10

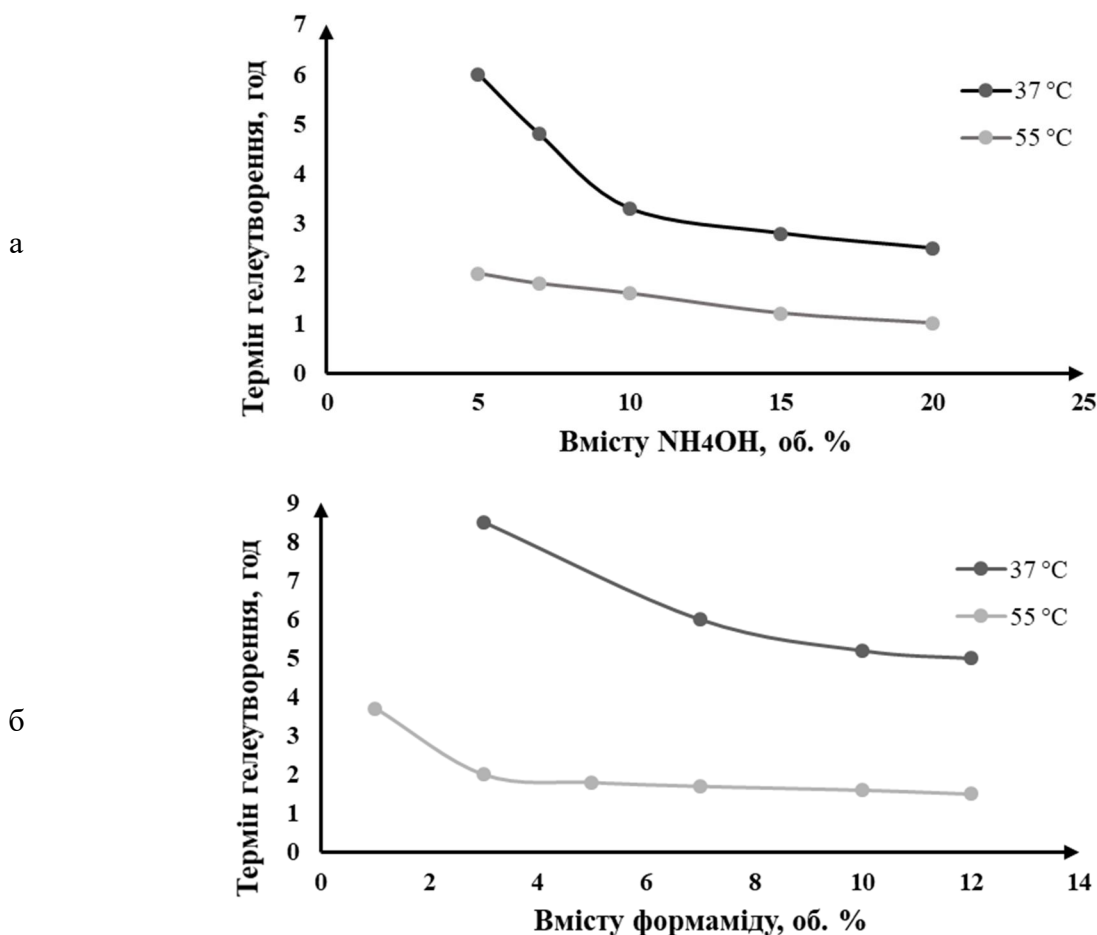


Рисунок 3.3. – Залежність часу гелеутворення від вмісту NH₄OH (а) та формамід (б) та в системі кремнезоль К1-формамід-NH₄OH.

3.2.3 Сушка гелю

Процес сушіння гелів полягає у видаленні рідини, що заповнює простір між частками, складовими його сітки. На цій стадії початковий механічно неміцний сирий гель зазнає значну усадку і набуває властивостей твердого тіла.

При синтезі монолітних матеріалів сушка є найбільш важливою стадією процесу, при сушці монолітного гелю виникають величезні напруги, відбувається розтріскування і руйнування монолітних зразків. В результаті інтенсивних досліджень були створені теоретичні моделі, що описують еволюцію монолітного гелю в процесі сушіння, запропоновані фізико-хімічні механізми, що описують еволюцію матеріалу та розроблено практичні технологічні прийоми, щоб забезпечити отримання бездефектних монолітних зразків.

Деякі речовини (Drying Control Chemical Additives (DCCA)) сприяють зменшенню напруги в структурі гелю при його сушінні, тим самим оберігаючи його від розтріскування, забезпечуючи збереження монолітності виробів. Часто в якості DCCA використовуються деякі органічні аміни і аміді (формаїд, диметилформаїд та ін.). У процесі термообробки висушеного матеріалу відбувається повне термічне розкладання DCCA і видалення газоподібних залишків.

3.2.4 Термообробка гелю і його спікання

Для видалення залишків вихідних компонентів і зміцнення структури матеріалу висушені гелі піддають термообробці при повільному збільшенні температури. Процес термообробки повинен виключати різкі перепади температур, щоб уникнути розтріскування золь-гель матеріалу.

Важливо, що в залежності від того, як проводяться ці процеси, можна отримати наноматеріал у вигляді порошку, волокон, плівок і брикетів. Для отримання волокон і наноплівок використовують полімерний гель. Якщо необхідно отримати волокна, то гель продавлюють через фільтри і одночасно сушать, в результаті чого видаляється розчинник.

Для отримання покриттів (плівок) полімерний гель наносять на поверхню твердого носія і сушать. Якщо полімерний гель просто висушувати при кімнатній температурі, то видалення розчинника призведе до виникнення і перевазі сил капілярного тиску, що, в свою чергу, стане причиною деформації тривимірної структури гелю в результаті виникнення в ній напружень. В результаті може утворитися склоподібний, пористий або компактний продукт. Якщо розчинник з гелю видаляти при температурі та тиску вище критичних (в автоклаві), то капілярний тиск мінімізовано. В цьому випадку утворюється аерогель – аморфна речовина, що проявляє деякі унікальні властивості, такі як висока площа внутрішньої поверхні, висока пористість, низька щільність і низька електропровідність.

Таким чином, схему методу можна представити таким чином:

золь-гель-прекурсор → гелеутворення → сушка → спікання

Даним методом отримані не тільки прості, але і складні оксиди, наприклад, PbTiO_3 , PbZrO_3 , LiNbO_3 з розміром зерен менше 1 мкм, молібдати рідкоземельних металів з розміром зерен від 10 нм до 100 нм.

3.3 Методи отримання золів

Для отримання золів застосовують диспергуючі та конденсаційні методи. Перші включають механічні способи, в яких подолання міжмолекулярних сил і накопичення вільної поверхневої енергії в процесі диспергування відбувається при здійсненні зовнішньої механічної роботи над системою. У лабораторних і промислових умовах використовують кульові та віброметоди. Більш детальне диспергування здійснюють в дезінтеграторах. Використовують також ультразвукові та електродинамічні методи. Витрати на роботу на розпорошення в промислових масштабах можуть бути значно зменшені шляхом абсорбції зниження міцності диспергуючих тіл. Для отримання золів важкорозчинних оксидів часто застосовують метод пептизації, при цьому золі стабілізуються аніонами, наприклад Cl^- чи NO_3^- .

Конденсаційні методи одержання золю – це фізичні методи, засновані на заміні розчинника, конденсації пари або зміні розчинності з температурою, і хімічні, засновані на конденсації нової фази, що виникає при хімічній реакції. Для отримання золю необхідно, щоб одночасно виникла безліч центрів конденсації або зародків нової фази. При цьому швидкість утворення зародків повинна набагато перевершувати швидкість росту кристалів. Розроблено методи, які використовують екстракцію та іонний обмін, наприклад, при отриманні золів ядерного палива з вихідних розчинів відповідних нітратів. Концентрування отриманих золів з подальшим гелеутворенням здійснюють шляхом діалізу, ультрафільтрації, електродіалізу, упарювання при відносно

низьких температурах або екстракцією розчинниками, наприклад, води спиртами. Однак ці процеси повільні і не дуже зручні для великотоннажного виробництва.

Значний розвиток отримали методи виробництва гелевих або капілярно-пористих матеріалів (силікагелі, алюмогелі та ін.) в яких отримання золів і гелів здійснюють як єдиний процес з використанням конденсації хімічного зародження вільнодисперсних частинок з подальшим структуруванням в тому ж апараті або обсязі. Отриманий гель відокремлюють від маточного розчину, промивають і піддають термічній обробці. Найбільш перспективні процеси, щоб забезпечити отримання гранульованих матеріалів у формі мікросфер і здійснювані для цього в краплі розчину.

3.3.1 Органічна схема золь-гель синтезу

Найбільш широке практичне застосування органічна схема золь-гель синтезу знаходить при формуванні просвітлюють оптичних SiO_2 покриттів.

Найбільш поширеними вихідними компонентами для синтезу колоїдного розчину (золю) кремнезему є тетраетоксисилан (TEOS), вода та етанол. Швидкість протікання процесів гідролізу та поліконденсації, розмір наночастинок, що формуються і структура золю значно залежать від концентрації вихідних компонентів, pH розчину та температури проведення синтезу. Важливу роль в золь-гель синтезі кремнеземистих матеріалів відіграє pH розчину. Для прискорення процесів гідролізу і формування золів процес здійснюється в кислому або лужному середовищі.

При проведенні процесу в кислому середовищі в реакційну суміш додають невелику кількість кислоти (соляної, азотної, оцтової та ін.).

На рисунку 3.4 представлена схема золь-гель синтезу кремнеземистих матеріалів при проведенні процесу в кислому та лужному середовищах.

У кислому середовищі (рис. 3.4, а) відбувається утворення безлічі дрібних частинок, що формують агрегати частинок і, при подальшій еволюції, сітку гелю.

При сушінні та прокалюванні таких гелів зазвичай утворюється дрібнопористий матеріал (діаметр пор менше 10 нм). Отриманий матеріал характеризується відносно малим рівнем розсіяння світла досить високою прозорістю у видимій частині спектру. Однак, при сушінні такого дрібнопористого матеріалу в його структурі виникає градієнт вмісту рідкої фази, формується значна внутрішня напруга, що призводить до дефектоутворення і розтріскування монолітних зразків. Тому для цієї схеми процесу найбільш важливо введення DCCA до складу розчинів.

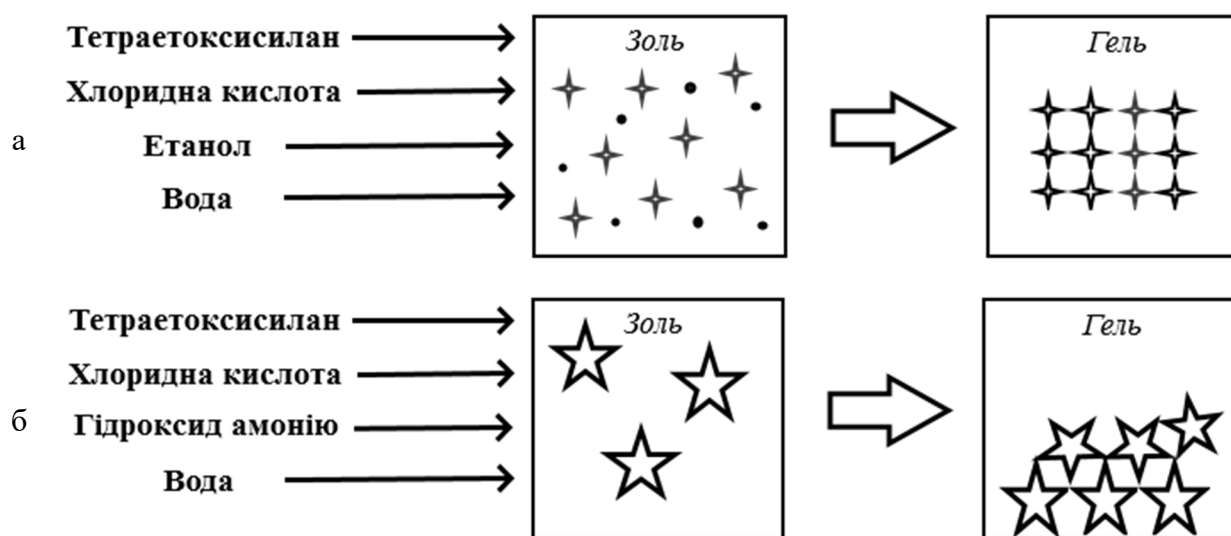


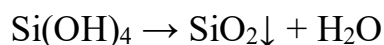
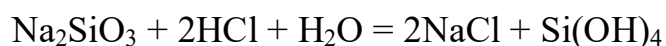
Рисунок 3.4 – Схема формування золь-гель кремнеземистих матеріалів в кислому (а) та лужному (б) середовищах

Необхідно також відзначити, що при проведенні золь-гель синтезу в кислому середовищі тривалість формування золю залежить від концентрації вихідних компонентів, температури та pH розчину і може змінюватися від декількох секунд до багатьох місяців.

При здійсненні процесу в лужному середовищі відбувається швидке утворення відносно крупних часток (рис. 3.4, б). Отримані золі часто характеризуються високим рівнем світлорозсіяння та є мутними. Ці колоїдні розчини характеризуються низькою седиментаційною стійкістю, швидко втрачають однорідність і сформовані частки утворюють пухкий осад

3.3.2 Неорганічна схема золь-гель синтезу

При неорганічній схемі золь-гель синтезу в якості вихідних матеріалів можуть бути використані розчини неорганічних речовин, які промислово випускаються, золі неорганічних оксидних частинок та деякі природні мінерали. Ця схема золь-гель синтезу часто заснована на розкладанні вихідних матеріалів розчинами сильних кислот. Наприклад, при взаємодії силікату натрію з розчином соляної кислоти відбувається хімічна реакція, яка приводить до формування хлориду натрію та виділенню суттєво більш слабкої, в порівнянні з соляною, кремнієвої кислоти:



Молекули малорозчинної кремнієвої кислоти формують агрегати, протікають процеси конденсації, супроводжувані виділенням води та формуванням колоїдних частинок кремнезему. Відомим прикладом розчинів неорганічних речовин, що широко використовується є рідке скло. Рідке скло є водним розчином силікату натрію (в деяких випадках силікату калію) певного хімічного складу. Промислово випускаються типи рідкого скла розрізняються за своїми фізико-хімічними властивостями в залежності від модуля – мольного співвідношення концентрацій SiO_2 і Na_2O в їх складі. Традиційно в промисловості випускаються сорти рідкого скла призначені для використання як клеїв, різних в'язучих композицій, які містять значну кількість забарвлюючих домішок. Тому їх використання при створенні оптичних матеріалів обмежено.

Проте, використання спеціально виготовлених високочистих розчинів розчинних силікатів дозволяє формувати різні оптичні матеріали – стекла та композити (зокрема ситали).

3.3.3 Органо-неорганічні гібридні матеріали

Застосування золь-гель синтезу дозволяє отримувати складні органо-неорганічні гібридні матеріали (табл. 3.2), що характеризуються підвищеною чутливістю до високих температур, а також люмінесцентні поверхнево-модифіковані матеріали чи мембрани.

Таблиця 3.2 – Основні види і характеристики матеріалів

Продукція	Застосування, переваги
Волокна	Отримання витяжки з розчину, чистота, низькі температури плавлення
Ормосили, ормокери	Модифіковані органо-неорганічні сітки
Покриття	Отримання оксидних покриттів, керметів. висока гомогенність
Порошок	Нижча температура отримання спечених керамічних мас, виняток процесу подрібнення, отримання високодисперсних порошоків з пористою структурою
Пустотілі сфери	Оболонки для ядерного палива
Пористі продукти	Підложки для каталізаторів, отримання матеріалів з однаковим розміром пір
Моноліти	Стрижні, трубки, пластини, чистота і низькі температури процесу

До теперішнього часу загальноприйнята класифікація золь-гель гібридних органо-неорганічних наноконкомпозитів відсутня. Проте, можна перерахувати деякі, найбільш часто використовувані назви органо-неорганічних гібридів, що відрізняються співвідношенням органічної та неорганічної фаз, структурою, вихідними компонентами синтезу і функціональними властивостями:

- ормос – матеріал, який синтезується змішуванням розрахункових кількостей алкоксисилану $\text{Si}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$) з поліетиленгліколем (ПЕГ) і його похідними;
- ормокер – кераміка, модифікована органічною речовиною;
- керамер – скловидні або керамічні матеріали, що містять зіставні кількості органічного та неорганічного компонентів в обсязі гібридного матеріалу (рис. 3.5);

- ВПС – гібридний матеріал, утворений взаємнопроникаючими сітками неорганічного і органічного полімерів;
- ормоліт – модифікований кремнійорганічний електроліт.

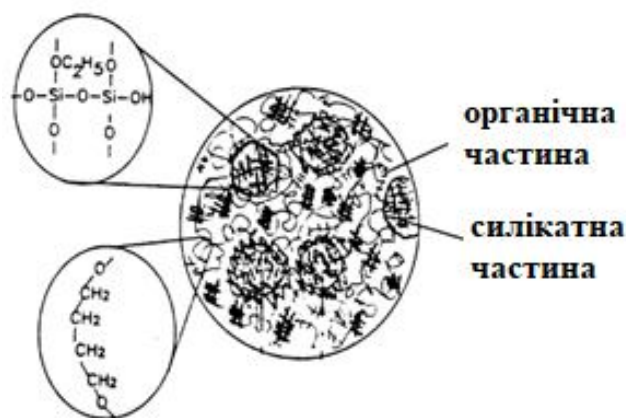


Рисунок 3.5 – Схематичне зображення керамера

Гібридні органо-неорганічні матеріали та покриття по типу хімічних зв'язків поділяються на два різновиди, а саме:

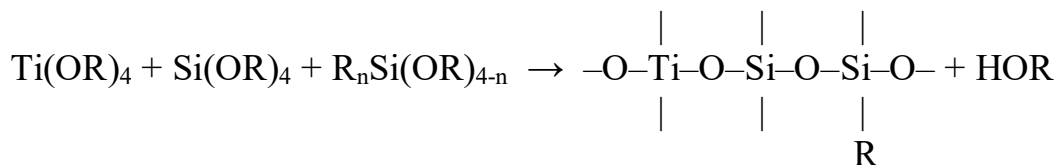
1. Органічні і неорганічні угруповання пов'язані стабільними хімічними зв'язками: ковалентними, координаційними та іонними.
2. Органічні макромолекули включені в неорганічні сітки, що формують гелю, або навпаки, неорганічні молекули або їх агрегати захоплені в органічні макроструктури.

При цьому органічні і неорганічні фрагменти можуть бути пов'язані лише слабкими фізичними зв'язками. Характер взаємодії між органічними і неорганічними фрагментами багато в чому визначається умовами синтезу гібридних органо-неорганічних композитів.

В даний час розроблено декілька шляхів золь-гель синтезу органо-неорганічних матеріалів.

Історично перший метод отримання гібридних органо-неорганічних нанокompозитів – органічно модифікованих силікатів (ормосилів) заснований на взаємодії пералкокси-похідних ряду елементів Si, Ti, B, Al, Ge, Sn та ін. з органіл-триалкоксисиланами загальної формули $R_{4-m}Si(OR')_m$, де $m = 3,2$.

Ормосили це найбільш численний клас наногібридів, що формуються за рахунок реакції гідролітичної поліконденсації алкоксидів:



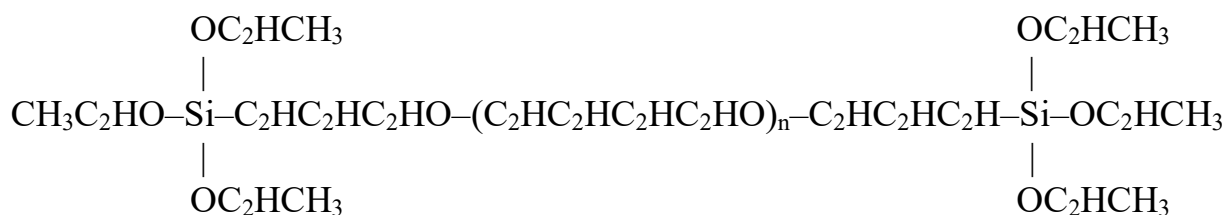
Поряд з групами $(\text{CH}_2)_n$ в ормосил-мономерах можуть використовуватися й інші органічні «спейсери»-фрагменти (наприклад, $=\text{C}_6\text{H}_4$), в тому числі що містять гетероатоми в основному ланцюзі або в обрамленні (O, N, Si та ін.). Мета модифікації силікатної сітки органічними «спейсерами» полягає в обмеженні її зв'язності (за рахунок включення мономерів нижчою функціональністю) та зниженні щільності структури (за рахунок підвищення пористості або створення вільних обсягів). Зміна природи органічних груп у атомів кремнію та пористості ормосилів дозволяє ефективно регулювати рівень газо- або рідинної проникності.

Для формування орґано-неорґанічних асоціативних систем, в яких відсутні ковалентні зв'язки між органічним компонентом і неорґанічною сіткою, використовуються неорґанічні алкоксиди та органічні мономери, олігомери або полімери, що містять функціональні групи (OH, COH, NH₂ та ін.), здатні специфічно взаємодіяти з неорґанічною матрицею. Такі системи здатні володіти і властивостями, типовими для ковалентно зв'язаних систем. Асоціативне зв'язування проявляється в орґано-неорґанічних гібридах зі специфічними взаємодіями між органічної та неорґанічної складовими (водневі зв'язки, іонні, n-π, π-π, диполь-дипольні взаємодії, Ван-Дер-Ваальсові сили та ін.).

У більшості випадків інтенсивність таких взаємодій недостатня для гомогенізації системи і в орґано-неорґанічних композитах може здійснюватися фазовий поділ з виділенням органічної фази. Однак в ряді випадків змішування органічного та неорґанічного компонентів відбувається на мікрорівні з формуванням прозорих гібридних наноконкомпозитів.

Третій метод є поєднанням першого та другого методів. Він заснований на використанні телехелевих олігомерів і полімерів, які містять функціональні групи на кінцях ланцюгів (ОН, СОН, ОР і т.п.).

Нижче наведена структурна формула телехелевого полімеру типового прекурсорю для синтезу орґано-неорґанічних гібридів з високим вмістом орґанічного фрагменту.



Конденсація алкоксигрупи телехелевого полімеру з алкоксигрупами прекурсорю (наприклад, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) забезпечує формування гібридної орґано-неорґанічної сітки. Подібні системи практично неможливо приготувати першим способом, який використовується для синтезу ормосилів. Цим шляхом отримують орґано-неорґанічні сітки чітко визначеної архітектури на основі телехелевих прекурсорів різної природи. Вони відкривають можливості для зіставлення структури і властивостей гібридних наноконкомпозитів з ідентичною молекулярною структурою орґанічних фрагментів, але з різним ступенем зв'язності орґанічної і неорґанічної сіток.

3.4 Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттю прекурсор.
2. З якою метою до складу золів вводять поверхнево активні матеріали?
3. Назвіть типові реакції утворення кремнезолу.
4. В чому полягають переваги колоїдного розчину перед істинним розчином?

5. Дайте визначення поняттю колоїдні системи. Чим вони відрізняються від суспензій?
6. У чому полягає відмінність процесів гелеутворення в процесі синтезу міцелярних та полімерних гелів?
7. Що розуміють під поняттям «тривалість гелеутворення»?
8. Опишіть залежність зміни в'язкості колоїдної композиції від терміну витримки.
9. В яких температурних умовах проводять сушку гелю для одержання аерогелю?
10. Яка існує відмінність у структурі гелю при проведенні золь-гель синтезу в кислому та лужному середовищах?
11. З якою метою в промисловості використовують ормосили та ормокери?
12. Для чого використовують телехелеві олігомери та полімери?
13. Які речовини використовують для зменшення напруги в структурі гелю при його сушінні?

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Евстропьев С. К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов: учеб. пособие / С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров. – СПб. : Университет ИТМО, 2018. – 84 с.
2. Шабанова Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперстного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
3. Морозов В. В. Нанотехнологии в керамике: монография. В 2 ч. / В. В. Морозов, Э. П. Сысоев. – Владим. гос. ун-т. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – Ч. 1. Наночастицы. – 276 с.
4. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики: учебное пособие / Г. Д. Семченко. – Харьков : Гелиос, 2011. – 276 с.

Виробничо-практичне видання

Методичні рекомендації
до виконання самостійних робіт
з навчальної дисципліни

«ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ»

*(для студентів I курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Укладачі : **САВВОВА** Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Геннадій Костянтинівич,
ФЕСЕНКО Олексій Ігорович,
СМИРНОВА Юлія Олегівна

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. І. Фесенко*

План 2020, поз. 102 М.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 2,9.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :
ДК № 5328 від 11.04.2017.