

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт

із навчальної дисципліни

«ІННОВАЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА РЕЧОВИНИ
В ХІМІЧНІЙ ІНЖЕНЕРІЇ»

*(для студентів 2 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 лабораторних робіт із навчальної дисципліни «Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії» (для студентів 2 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. – 59 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. Панайотова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 19.12.2019.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Одержання наноматеріалів на квантових точках.....	6
1.1 Теоретична частина.....	6
1.1.1 Методи отримання нанокристалічних напівпровідникових матеріалів.....	6
1.1.2 Отримання колоїдних нанокластерів. Реакція контрольованого осадження.....	7
1.1.3 Використання молекулярних прекурсорів.....	9
1.1.4 Твердофазний синтез в стеклах.....	10
1.2 Практична частина.....	11
1.2.1 Методика синтезу золей CdS/ZnS в розчинах полівінілового спирту.....	11
1.2.2 Синтез і виготовлення зразків стекол з добавками сульфїду кадмію.....	12
1.3. Оформлення звіту на виконану роботу.....	16
1.4. Питання для самоконтролю.....	16
1.5. Список рекомендованої літератури.....	17
2 Одержання нанопорошку оксиду цинку та визначення його властивостей.....	18
2.1. Теоретична частина.....	18
2.1.1 Області застосування нанорозмірного оксиду цинку.....	18
2.1.2 Огляд методів одержання наноструктур оксиду цинку.....	19
2.2 Практична частина.....	20
2.2.1 Синтез і термоліз гідроксиду цинку.....	20
2.2.2 Синтез і термоліз карбонату і гідроксокарбонату цинку.....	26
2.2.3 Отримання порошків ZnO, термолізом солей органічних кислот.....	30
2.3 Оформлення звіту на виконану роботу.....	32
2.4 Питання для самоконтролю.....	32
2.5 Список рекомендованої літератури.....	33

3 Золь-гель технологія отримання наноструктурних керамічних матеріалів.....	35
3.1 Теоретична частина.....	35
3.2 Практична частина.....	42
3.2.1 Синтез золь-гель шихти для варіння увіолевого скла.....	42
3.2.2 Синтез золь-гель шихти для варіння фотохромного скла	44
3.3 Оформлення звіту на виконану роботу.....	46
3.4 Питання для самоконтролю.....	46
3.5 Список рекомендованої літератури.....	47
4 Модифікування скла тонкими золь-гель покриттями.....	48
4.1 Теоретична частина.....	48
4.2 Практична частина.....	49
4.2.1 Контроль параметрів розчинів.....	49
4.2.2 Контроль скла з покриттям.....	53
4.3 Оформлення звіту на виконану роботу.....	57
4.4 Питання для самоконтролю.....	57
Список рекомендованої літератури.....	58

ВСТУП

Перше десятиліття XXI століття розпочалося стрімким розвитком нанотехнологій, спрямованих на одержання нових видів матеріалів, що складаються з наночастинок. На сьогодні наноматеріали та нанотехнології знаходяться на передньому краю наукових, економічних і соціальних напрямів розвитку провідних країн світу.

«На думку багатьох експертів, XXI століттю буде притаманний не тільки стрімкий розвиток нанотехнологій, а й широке застосування їх у науці та практиці. Вчені всього світу протягом останніх років здійснюють інтенсивні дослідження з нанотехнологій, наноелектроніки, наномедицини, нанобіології, наноматеріалів, нанопрепаратів, які об'єднуються під загальною назвою «нанонаука».

Д. Касьянов
канд. філос. наук (НПУ ім. М. П. Драгоманова)

На сьогодні вивчення наноматеріалів і можливостей їх практичного використання стає важливим напрямом розвитку багатьох наукових дисциплін та галузях виробництва і промисловості, починаючи від військових потреб (радіопрозорі та радіопоглинаючі матеріали; бронезилети та ін.), електроніки (підвищення інтеграції електронних компонентів); нові матеріали з підвищеними характеристиками стійкості до температури, при збереженні своїх структурних, діелектричних, електрофізичних і магнітних властивостей; розробка датчиків: газу, тиску, випромінювання (з широким діапазоном хвиль) на основі мембран з атомарною товщиною), машинобудування (зносостійкі, антикорозійні, захисні матеріали), будівництва (полегшені конструкції будівель, покращені бетоносуміші), сонячної, космічної, медичної галузей та закінчуючи побутом (нанопокриття для збереження чистоти вікон, акваріумів; самоочисний та водонепроникний одяг).

У даному виданні на основі сучасних досягнень висвітлені основи нанотехнології та наноматеріалів. Робота складається з трьох окремих розділів, які включають теоретичні положення та практичну частину – одержання наноматеріалів.

Метою даних методичних рекомендацій є формування у студентів навиків застосовувати сучасні нанотехнології при одержанні наноматеріалів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА КВАНТОВИХ ТОЧКАХ

1.1 Теоретична частина

1.1.1 Методи отримання нанокристалічних напівпровідникових матеріалів

В даний час розроблені методи отримання наноматеріалів як у вигляді нанопорошків, так і у вигляді включень в пористі або монолітні матриці. При цьому в якості нанофаз можуть виступати феро- і феримагнетики, метали, напівпровідники, діелектрики та ін.

Всі методи отримання наноматеріалів, за типом формування наноструктур, можна розділити на дві великі групи: методи «Bottom-up» характеризуються ростом наночастинок або складанням наночастинок з окремих атомів, а методи Top-down засновані на «дробленні» частинок до нанорозмірів.

Інша класифікація передбачає поділ методів синтезу за способом отримання та стабілізації наночастинок. До першої групи відносять високоенергетичні методи, засновані на швидкій конденсації пари в умовах, які виключають агрегацію та ріст утворених частинок. Основні відмінності між методами цієї групи полягають в способі випаровування і стабілізації наночастинок. Випаровування може проводитися плазмовим збудженням (plasma-ark), за допомогою лазерного випромінювання, у вольтовій дузі. Конденсація здійснюється в присутності поверхнево активних речовин (далі ПАР), адсорбція яких на поверхні частинок уповільнює ріст, або на холодній підкладці, коли ріст частинок обмежений швидкістю дифузії. У деяких випадках конденсацію ведуть в присутності інертного компонента, що дозволяє направлено отримувати нанокомпозитні матеріали з різною мікроструктурою. Якщо компоненти взаємно нерозчинні, розмір часток одержуваних композитів можна варіювати за допомогою термічної обробки.

До другої групи відносять механохімічні методи (ball-milling), що дозволяють отримувати наносистеми при помелі взаємно нерозчинних компонентів в планетарних млинах або при розпаді твердих розчинів з утворенням нових фаз під дією механічної напруги.

Третя група методів заснована на використанні просторово-обмежених систем – нанореакторів (міцел чи крапель). До числа таких методів відноситься синтез в міцелах, в плівках Ленгмюра-Блоджетт, адсорбційних шарах

твердофазних нанореакторах. Очевидно, що розмір частинок, які при цьому утворюються, не може перевищувати розміру відповідного нанореактора, і тому зазначені методи дозволяють отримувати монодисперсні системи. Крім того, використання колоїдних нанореакторів дозволяє отримувати частки різної форми і анізотропії (у тому числі малорозмірні), а також частки з покриттями. Цей метод використовується для отримання практично всіх класів наноструктур – від однокомпонентних металевих до багатоконпонентних оксидних. Сюди ж можна віднести методи, засновані на формуванні в розчинах ультра- та мікродисперсних й колоїдних частинок при поліконденсації в присутності ПАР, що запобігають агрегації. Важливо, що саме цей метод заснований на компліментарності структури, яка формується, і шаблону, що використовується живою природою для розмноження та функціонування живих систем (наприклад, синтез білків, реплікація ДНК, РНК та ін.).

У четверту групу входять хімічні методи отримання високопористих і дрібнодисперсних структур, які засновано на видаленні одного з компонентів мікрогетерогенних системи в результаті хімічної реакції або анодного розчинення. До числа цих методів можна віднести також традиційний спосіб отримання нанокомпозитів шляхом загартовування скляної або сольовий матриці з розчищеною речовиною, в результаті чого відбувається виділення нановключень цієї речовини в матриці (метод кристалізації скла). При цьому введення активного компонента в матрицю може здійснюватися двома способами: додаванням його в розплав з подальшим загартовуванням і безпосереднім введенням в тверду матрицю за допомогою іонної імплантації.

1.1.2 Отримання колоїдних нанокластерів. Реакція контрольованого осадження

Для того щоб отримати колоїдні частинки з вузьким розподілом за розміром, необхідно стабілізувати поверхню нанокластера і тим самим запобігти його неконтрольованому росту. Тому реакції, що використовуються для отримання колоїдних наночастинок, називаються реакціями контрольованого осадження. Реакції контрольованого осадження приводять до отримання розбавлених суспензій квазі-монодисперсних частинок. Цей метод синтезу, як правило, передбачає використання затравки з декількох дуже маленьких частинок для подальшого росту більших частинок.

Відомий спосіб синтезу наночастинок CdS, заснований на контрольованому зародкоутворення CdS в суміші розведених водних розчинів CdSO₄ та (NH₄)₂S. Стабільність кристалітів, що утворюються, забезпечується

наступною динамічною рівновагою: маленькі кристаліти менш стабільні, ніж великі, і прагнуть розпастися на відповідні іони. У свою чергу, іони рекристалізуються в більші за розміром та більш термодинамічно стабільні кристаліти (Оствальдовське дозрівання). Використання в якості розчинника ацетонітрилу або додавання в реакційну суміш сополімеру – стиролу чи малеїнового ангідриду дозволяє отримати стабільні частинки CdS із середнім розміром 3,4 нм і 4,3 нм, відповідно.

Більш загальним підходом для отримання колоїдних частинок є використання полімерних поверхнево-активних стабілізаторів, які використовуються для осадження матеріалу. Полімер приєднується, зазвичай електростатично, до поверхні кластера, який росте, запобігаючи тим самим його подальший ріст.

Ще один досить простий метод використовує так званих «capping»-агентів, тобто агентів, що «покривають», або обволікають. Їх поступово додаються в колоїдний розчин для росту кластерів. Вони, як правило, мають аніонну природу, завдяки чому мають змогу переривати ріст кластера шляхом ковалентного зв'язування з його поверхнею. Найбільш поширеними «capping»-агентів є тіолати, а сам метод досить перспективний для отримання монодисперсних кластерів. Цей підхід можна розглядати як аналог органічних реакцій полімеризації (стадій ініціювання, росту і обриву ланцюга). Ріст кластера CdS аналогічний росту полімерного ланцюга та відбувається до тих пір, поки поверхня кластера повністю не покривається агентом.

На рисунку 1 представлено графічне зображення цього методу на прикладі утворення кластерів CdS. На першій стадії змішування сульфід-іонів з іонами кадмію ініціюється утворення кластера CdS.



Рисунок 1 – Схема синтезу кластерів CdS, вкритих тіофенолатом (X – тіофенолатний іон)

Потім, аналогічно стадії росту полімерного ланцюга, відбувається ріст кластера, який підтримується додаванням в реакційну суміш сульфід-іонів та

іонів кадмію. Обмеження росту кластера забезпечується додаванням «capping»-агентів, в даному випадку тіофенолатними іонами, які обволікають кластер шляхом зв'язування з його поверхнею. Середній розмір кластерів можна контролювати, регулюючи відношення сульфід- і тіофенолат-іонів в розчині. Однак, вкриті тіофенолатом кластери CdS можуть продовжувати рости, якщо додати надмірну кількість сульфід-іонів. Це властивість широко використовується для отримання вузько розподілених за розміром кластерів.

1.1.3 Використання молекулярних прекурсорів

Новий спосіб отримання напівпровідникових наночастинок був запропонований авторами Murray, Norris і Bawendi. Розчини $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ і три-н-октилфосфін селеніду (TOPSe) впорскується в гарячий три-н-октилфосфін оксид (ТОРО) при температурі від 120 °С до 300 °С. Таким способом одержують нанокристаліти CdSe, поверхня яких вкрита ТОРО. Контроль розмірів частинок здійснюється варіюванням температури синтезу – при більш високій температурі утворюються більші частки.

Метод з використанням ТОРО має значні переваги перед іншими методами синтезу: це висока монодисперсність одержуваних часток (відхилення від середнього розміру близько 5 %) і можливість отримувати значні кількості речовини (кілька грамів за один синтез). Поверхня нанокристалітів CdSe / ТОРО була вивчена методами спектроскопії ядерного магнітного резонансу і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. За допомогою цих методів було встановлено, що при зменшенні розміру частинок від 6 до 1, 8 нм частка поверхні CdSe, пов'язаної з молекулами ТОРО, збільшується з 30 до 60 %. Така залежність ступеня зв'язування поверхні нанокластера від його розміру може бути пояснена стеричними ефектами. Було також встановлено, що ріст поверхні нанокристалітів мають переважні напрями росту, завдяки чому утворюються несферичні частки, що, в свою чергу, дозволяє отримувати напівпровідники з унікальними фізичними властивостями.

Недолік методу із застосуванням ТОРО полягає в необхідності використання отруйних речовин, таких як диметилкадмій $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, особливо небезпечних при підвищених температурах. Для вирішення цієї проблеми в якості прекурсорів використовують речовини, що містять в собі всі складові частини нанокристалітів, такі як алкіл-диселенідні або алкіл-дитіокарбаматні комплекси металу (рис. 2).

Процес утворення напівпровідникового нанокристалів з такого прекурсора відбувається в одну стадію та, зазвичай, здійснюється при температурах від 200 до 250 °С.

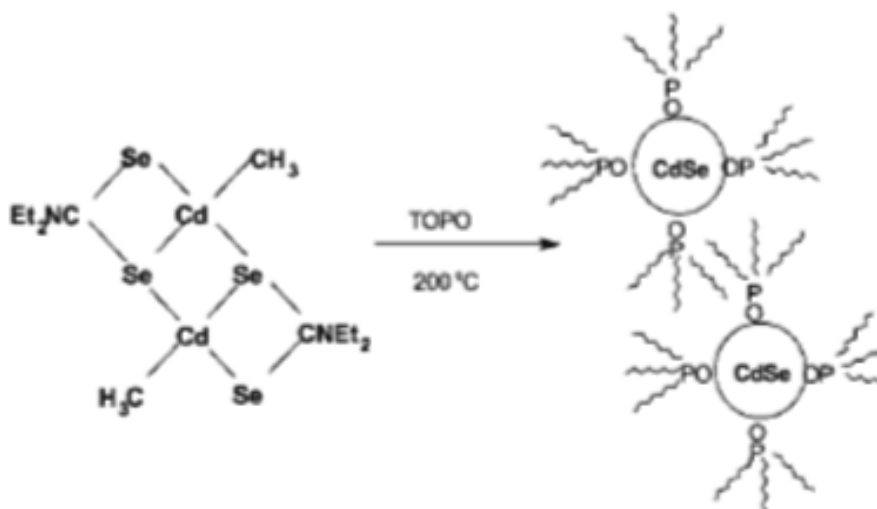


Рисунок 2 – Одностадійний синтез нанокристалів CdSe в TOPO

1.1.4 Твердофазний синтез в стеклах

Для отримання нанокристалічних напівпровідникових матеріалів на основі халькогенідів свинцю в якості матриці застосовують фосфатні або силікатні стекла, які, як відомо, мають каркасну структуру з відносно великими розмірами порожнин. Наявність таких пустот полегшує початок кристалізації одержуваної речовини, але лімітує розміри новоутворених кристалітів. Для здійснення зазначеного синтезу спочатку відпалом при високій температурі (більшій температурі плавлення вихідного скла) отримують розчин CdSe в склі. Далі цю систему відпалюють при температурах від 400 до 600 °С (нижче температури плавлення обох компонентів), що приводить до кристалізації CdSe в нанорозмірні кристаліти. Оскільки в звичайних стеклах CdSe малорозчинний, застосовують стекла, до складу яких входить оксид бору. Крім того, зазвичай використовуються стекла, що містять оксид цинку та мають відносно низькі температури плавлення.

Селенід кадмію відноситься до молекулярних барвників і надає склу жовто-червоного забарвлення. В процесі варки скла основна частина цих барвників вступає в реакцію з іншими компонентами, утворюючи забарвлені складні мікрокристали силікатів, боратів і сульфоселенідів, які, рівномірно розчиняючись в скломасі, забезпечують його гомогенне забарвлення. В склі вони рівномірно розподілені у вигляді мікрокристалічних утворень, розмір яких

не перевищує 50 нм. Забарвлення таких стекол не змінюється при повторній тепловій обробці. Поглинання світла обумовлено збудженням електронів з валентної зони в зону провідності відповідної напівпровідникової сполуки.

2.1 Практична частина

2.2.1 Методика синтезу золей CdS в розчинах полівінілового спирту

Матеріали та інструменти, необхідні для проведення дослідів: пробірки скляні (6-12 шт.); дерев'яні шпатели; ваги електронні; колба Вюрца; гумовий шланг зі скляною трубкою та колба ємністю 100 мл.

Реактиви: дистильована вода; полівініловий спирт; нітрат кадмію та цинку; сульфід заліза (пірит); соляна кислота.

Хід роботи. Синтез наночастинок CdS заснований на реакції обміну між $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ і H_2S в розчині полівінілового спирту та проводиться в декілька етапів:

1. Приготування трьох розчинів полівінілового спирту (ПВС) в дистильованій воді, з масовою концентрацією ПВС 0,01 %, 0,1 % та 1,0 %.

Зважуємо розраховану масу ПВС для приготування 100 мл кожного з розчинів. Відміряємо 100 мл води та розміщаємо на водяній бані (вимкненій!). Дуже важливо, щоб уникнути утворення грудочок ПВС, температура води при засипанні порошку не повинна перевищувати 21 °С. Після висипання порошку ПВС у воду розмішуємо розчин та нагріваємо до повного розчинення ПВС. ДЩо приготованого розчину додаємо заздалегідь розраховані та зважені наважки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

Замість варіювання концентрації ПВС у водному розчині можна приготувати розчини $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ різної концентрації (0,001М, 0,01М та 0,1М) за процесом розчинення описаним вище.

2. Приготування розчину H_2S в дистильованій воді.

Гумовий шланг вільним кінцем приєднуємо до колби Вюрца, а скляну трубку занурюємо в скляну колбу з дистильованою водою.

Поміщаємо в колбу Вюрца розраховану кількість перетертого піриту FeS_2 , до якого поступово доливаємо розбавлену соляну кислоту та закриваємо отвір. Пари сірководню, які утворюються в колбі відводяться через трубку в посудину з дистильованою водою. При проходженні газу через дистильовану воду утворюється розчин H_2S .

3. Змішування приготованих розчинів.

Отриманий розчин H_2S обережно, по краплям, додаємо до приготованих розчинів $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в ПВС. Про утворення наночастинок CdS буде свідчити червонувато-коричневе забарвлення розчину, при виникненні навіть слабого забарвлення слід припинити додавання розчину H_2S . Отримані зразки досліджують методом спектроскопії УФ-видимої області.

Вимірювання оптичного поглинання проводяться на двопробеновому спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda 35 в інтервалі довжин хвиль від 190 нм до 1100 нм. Як зразок порівняння використовують дистильовану воду. Дослідження люмінесценції колоїдних розчинів наночастинок (набір спектрів збудження і випускання) проводять на люмінесцентному спектрометрі Perkin Elmer LS-55 в інтервалі довжин хвиль від 200 нм до 900 нм.

Графік залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі (λ) α будується за допомогою програми Origin. Для визначення ширини забороненої зони синтезованих наночастинок графік перебудовують в координатах $\alpha^2 E^2$ (E – енергія). Похилу ділянку кривої апроксимують прямою, що перетинає вісь абсцис. Абсциса точки перетину відповідає ширині забороненої зони синтезованого напівпровідника. Розмір частинок d (визначається в метрах, а відповідь подається в нанометрах) визначається за формулою:

$$d = \sqrt{\frac{h^2 \times \pi^2}{2m^* \times E_g}}$$

де m^* – маса екситона (для CdS $m^* = 1,456 \cdot 10^{-31}$ кг),

E_g – ширина забороненої зони для об'ємного кристала (для CdS 2,5 eV);

h – постійна Планка ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$ кг·м²·с⁻¹).

1.2.2. Синтез і виготовлення зразків стекол з добавками сульфїду кадмію

Вибір системи для отримання оптичного скла

Об'єктами досліджень було обрано скло, що належить до системи $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, до складу якого вводилися добавки сульфїду кадмію. Стекла даної системи відомі своєю технологічністю, високою прозорістю, хімічною стійкістю, низькою схильністю до кристалізації та високою розчинністю добавок, що вводяться, зокрема халькогенїдів кадмію, сірки і селену. З цих причин стекла даного складу застосовуються при промисловому

виготовленні помаранчевих оптичних стекол (марка ОС). Склади досліджуваних в даній роботі стекол наведені в таблиці 1.

Вибір сировинних матеріалів та складання шихти

Однорідність отриманої шихти визначає оптичну якість синтезованих стекол, тому при виборі сировинних матеріалів для варки скла перевага віддається оксидам, гідроксидам, карбонатам і нітратам, які характеризуються високим вмістом основної речовини (реагенти категорії х.ч., ос.ч. та ч.д.а.). Подібні вимоги обумовлені необхідністю максимально можливого зниження частки небажаних домішок в складі стекол, які можуть вплинути на оптичні характеристики стекол. Особлива увага приділялася мінімізації вмісту оксиду заліза, який є інтенсивним барвником стекол.

Таблиця 1 – Склади синтезованого силікатного скла марки ОС

Маркування	Вміст компонентів скла					
	Одиниці вимірювання	Матриця скла				Добавки зверх 100 %
		SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	CdS
ОС-2CdS	мол. %	61,61	4,03	17,24	17,12	0,97
	мас. %	52,90	4,01	20,04	23,05	2,00

Крім того, відомо, що оксид заліза може легко вступати у взаємодію з сіркою або селеном з утворенням сульфідів чи селенідів заліза, що призводить до інтенсивного забарвлення стекол в коричневий колір і значних змін на спектрах поглинання. Обрані сировинні матеріали та їх характеристики представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Сировинні матеріали для отримання дослідного скла

№ з/п	Найменування	Категорія	Вміст основної речовини
1	Кремнія оксид аморфний ТУ 6-09-4901-80	ос. ч. 8-4	99,7
2	Борна кислота ГОСТ 9656-75	х.ч.	99,8
3	Оксид цинку ГОСТ 10262-73		99,5
4	Калій вуглекислий ГОСТ 4221-76		99,2
5	Кадмій сірчистий ТУ 6-09-17-258-88		97,8

Розрахунок маси шихти (суміші сировинних матеріалів) проводився на 50 г скла. Для встановлення маси кожного з сировинних компонентів шихти, що вводяться через гідроксида, карбонати або нітрати, були використані шихтні множники. Дані величини розраховуються як відношення молярних мас сполуки, яка вводиться, до маси відповідного оксиду з урахуванням

коефіцієнтів відповідних рівнянь термічного розкладання. Результати розрахунків шихти на прикладі скла ОС-2CdSi наведені в таблиці 3.

Для приготування шихти силікатних стекол, в даній роботі, використовують компоненти, що знаходяться виключно в твердому стані. Необхідні сировинні матеріали відважують, у відповідності до проведених розрахунків, на аналітичних вагах з точністю до $\pm 0,001$ г та всипають в керамічний чи скляний стакан. Після зважування компоненти ретельно перемішують протягом 5–10 хвилин до отримання однорідного порошку.

Таблиця 3 – Розрахунок шихти скла ОС-2CdS (на 50 г скла)

Сировинний матеріал	Оксид	Вміст, мас. %	Вміст основного компонента у сировині	Шихтний множник	Маса наважки, г
Пісок кварцевий	SiO ₂	52,90	99,70	1,000	26,48
Борна кислота	B ₂ O ₃	4,01	99,82	1,776	3,57
Оксид цинку	ZnO	20,04	99,58	1,000	10,06
Калій вуглекислий	K ₂ O	23,05	99,20	1,467	17,04
Кадмій сірчистий	CdS	2,00	97,80	1,000	1,02
Сума компонентів	–	102,00	–	–	8,17

Варка скла

Варка скла проводиться в лабораторній електричній печі шахтного типу з карбідокремнієвими (SiC) нагрівачами. Конструктивні особливості даної печі дозволяють здійснювати варіння різних стекол в корундових, кварцових або платинових тиглях об'ємом до 300 мл при температурах до 1 450°C з можливістю перемішування скломаси. Регулювання температурно-часового режиму варіння скла здійснювалася в автоматичному режимі з використанням програмованого термоконтролера, підключеного до термопари печі. Графічна інтерпретація режимів варки дослідного скла представлена на рисунку 3.

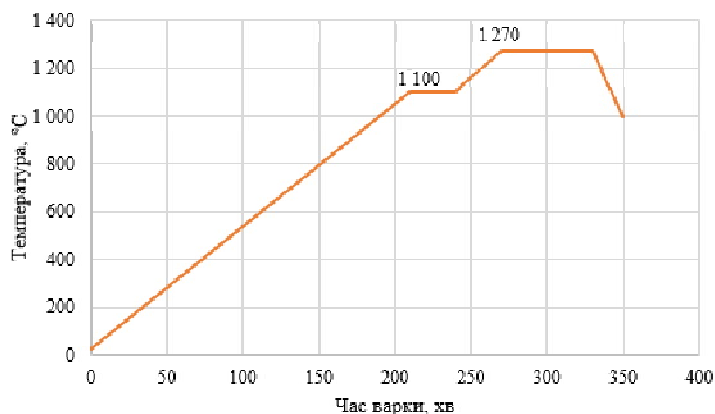


Рисунок 3 – Температурно-часовий режим варки скла

Для варки скла використовуємо корундовий тигель об'ємом 100 мл із кришкою, виготовленою з кварцового скла. Перед початком варки в порожній тигель, очищений від пилу або інших включень, засипають підготовлену шихту та встановлюють тигель в центрі робочої камери печі на керамічну підставку, заповнену на 2/3 кварцовим піском. Роботи з варки скла проводяться викладачем та інженерно-технічним персоналом.

Варку стекел ведуть за визначеними температурно-часовими параметрами (рис. 3). Після закінчення часу витримки тигель з розплавом скла за допомогою кліщів виймають з печі, а отриману скломасу виливалася в підігріту металеву форму розміром 120×80×15 мм. Після вироблення виливок тигель повертають до печі, а стекла охолоджувалася на повітрі протягом 2 хвилин. Після чого стекла разом з металевою формою поміщають в нагріту муфельну піч з метою проведення відпалу

Відпал отриманого скла

Для релаксації термічних напружень в склі, що виникли в результаті вироблення скломаси проводимо відпал отриманого скла при температурі від 325 до 500 °С (для силікатних стекел) протягом 4 годин з подальшим інерційним охолодженням печі до кімнатної температури.

Механічна обробка

Для проведення подальших досліджень готують зразки у вигляді пластин або порошоків. Розпилування отриманої виливки скла проводилася за допомогою відрізного верстата, оснащеного алмазним диском. Шліфування та полірування стекел здійснювалася на шліфувально-полірувальних машинах з використанням комерційно доступних дисків з різним ступенем абразивності та водної суспензії тонкодисперсного порошку на основі CeO_2 в якості полірувального агента.

Термічна обробка зразків синтезованих стекел

З метою встановлення можливості формування металевих або напівпровідникових нанорозмірних частинок зразки синтезованих стекел термообробляли в муфельній печі. Як зразки використовують ретельно відшліфовані пластини стекел, що містять добавки сульфїду кадмію, розміром 15×10×3 мм. Перед завантаженням в піч зразки дослідних стекел вкладають в стандартні керамічні човники ЛЗ 1 (ГОСТ 9147-80). Установку зразків здійснюють в розігріту до температури термообробки робочу камеру печі на рівновіддаленій відстані від нагрівальних елементів. Термообробку стекел проводять протягом 2 годин при температурах від 325 до 500 °С. Діапазон температур і тривалість обробки були обрані на підставі значень

T_g синтезованого скла. Після закінчення часу термічної обробки зразки стекел в керамічних човниках витягають з печі за допомогою щипців і залишалися охолоджуватися на повітрі до досягнення кімнатної температури.

Для готових зразків стекел, за допомогою спектрофотометру, вимірюють спектр оптичного поглинання та розраховують діаметр наночасток селеніду кадмію за методикою описаною в пункті 2.1 (стор. 12).

Порівнюємо розміри нанодисперсних часток отриманих у пунктах 2.1 та 2.2 та робимо висновок про вплив методу одержання наноматеріалів на їх властивості.

1.3 Оформлення звіту на виконану роботу

Звіт повинен бути представлений в письмовому вигляді і повинен містити наступні елементи:

- вступ (мета роботи та її обґрунтування, необхідні матеріали та устаткування);
- основні теоретичні положення;
- експериментальна частина (докладний опис експерименту і методів дослідження);
- результати досліджень та їх обговорення;
- висновки.

1.4 Питання для самоконтролю

1. Яким основним критеріями повинні задовольняти методи синтезу наночастинок?

2. Назвіть основні типи методів отримання наночастинок.

3. На чому ґрунтувалися при виборі методів синтезу наночастинок CdS? Які переваги та недоліки мають обрані методи?

4. Яку роль при синтезі наночастинок відіграє ПВС? До реакцій якого типу відноситься реакція, яка відбувається при цьому синтезі?

5. Від чого залежить розмір одержуваних наночастинок при синтезі з використанням ПВС?

6. У чому полягають переваги і недоліки методів синтезу наночасток з використанням ТОРО?

7. Яку інформацію можна отримати зі спектрів оптичного поглинання напівпровідників?

8. Напишіть формулу, яка б пов'язала ширину забороненої зони CdS з розміром його частинок.

9. Запропонуйте методи вивчення структури і отримання інформації про фазовий склад матеріалів та порошків.

10. Назвіть особливості отримання нанокристалічних напівпровідникових матеріалів твердофазним синтезом в стеклах.

11. Наведіть типові температурно-часовий режим варки силікатних стекол з вмістом сульфїду кадмію.

12. Яким чином обирають діапазон температур та тривалість термообробки (відпалу) стекол.

1.5 Список рекомендованої літератури

1. Синтез и оптические свойства жидкокристаллических нанокомпозитов каприлата кадмия с гетеронаночастицами сульфида и селенида кадмия / Т. А. Мирная, Г. Г. Яремчук, В. Н. Асаула, С. В. Волков // Украинский химический журнал. – 2014. – Т. 8, № 11. – С. 3–8.

2. Quantum dot based rapid tests for zearalenone detection / [N. V. Beloglazova, E. S. Speranskaya, S. De Saeger et al.] // Anal. Bioanal. Chem. – 2012. – V. 403. – P. 3013–3024.

3. Андрийчук Ю. М. Влияние температуры синтеза на рост и оптические свойства наночастиц селенида кадмия, синтезированного с использованием кадмиевого комплекса с 4-амино бензол сульфамидом / Ю. М. Андрийчук, А. С. Лявинец, Ю. Б. Халавка // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2018. – Т.16. – № 4. – С. 693–700.

4. Получение наночастиц CdSe методом электросинтеза / [С. С. Фоманюк, Ю. С. Краснов, Г. Я. Колбасов и др]. // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 2. – С. 35–38.

5. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots in glass / [M. P. Vetchinnikov, A. S. Lipatiev, G. Yu. Shakhgildyan et al.] // Optics Letters. – 2018. – Vol. 43, №11. – P. 2519–2522.

6. Евстропьев С. К. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие / С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров. – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с

7. Лукашин А. В. Синтез полупроводниковых наночастиц сульфида свинца и сульфида кадмия / А. В. Лукашин, А. А. Елисеев. – М. : МГУ, 2011. – 38 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2 ОДЕРЖАННЯ НАНОПОРОШКУ ОКСИДУ ЦИНКУ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЙОГО ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1 Теоретична частина

2.1.1 Области застосування нанорозмірного оксиду цинку

Оксид цинку (ZnO) широко застосовується в багатьох галузях науки, техніки та медицини як функціональний матеріал. Залежно від дисперсності, морфології часток і способів одержання ZnO має різні фізичні, хімічні й оптико-електронні властивості. У промисловості оксид цинку використовують у складі тваринного корму, антикорозійного покриття, скла, кераміки, гуми, пластмас чи паперу. В медицині він є компонентом присипок, мазей і паст, що мають адсорбуючу, антисептичну та в'язучу дію. Здатність оксиду цинку проявляти фотокаталітичну активність обумовлює великий інтерес до його використання в галузі створення самоочисних поверхонь та порошкових лазерів.

Нано- і мікрочастинки ZnO використовуються в п'єзоелектричних пристроях, дисплеях, сонячних батареях, газових сенсорах та каталізаторах. Структурні, оптичні та електронні властивості оксиду цинку обумовлюють його використання в складі сонцезахисних косметичних засобів як фізичного блокатора ультрафіолетового (УФ) випромінювання. На відміну від хімічних блокаторів, оксид цинку не поглинає сонячну радіацію, а відбиває й розсіює її та робить це найбільш ефективно при довжинах хвиль від 290 до 400 нм, що відповідають спектрам УФ-Б (від 290 нм до 320 нм) та УФ-А (від 320 до 400 нм) випромінювання.

Замість оксиду цинку в косметичних засобах також застосовують діоксид титану, який подібний до нього за оптичними властивостями. Але оксид цинку залишає менше слідів на шкірі та забезпечує кращий захист від УФ-А променів, ніж діоксид титану. Проте використання оксиду цинку в складі сонцезахисної косметики як розсіювача УФ-випромінювання обмежене його високою фотокаталітичною активністю, яка проявляється в тому, що під дією сонячних променів на його поверхні утворюються активні форми кисню та вільні радикали, які чинять канцерогенну дію на структуру ДНК та пошкоджують її, знижуючи життєдіяльність клітин шкіри. Як показали токсикологічні дослідження, частинки ZnO є токсичними для альвеолярних епітеліальних

клітин і макрофагів. Крім того, вони можуть привести до значного цито- та генотоксичного пошкодження нейронів клітин, генерувати активні форми кисню (далі АФК) за рахунок фотокаталітичної активності, що призводить до пошкодження ДНК, зниження життєздатності клітин і їх апоптозу.

Структури з ZnO, розміри яких знаходяться в нанометричному діапазоні, представляють особливу цікавість завдяки очікуваним новим властивостям внаслідок поверхневих та квантових ефектів. Слід відзначити, що ZnO практично завжди характеризується провідністю *n*-типу, отримати зразки з дірковою провідністю набагато складніше. Для отримання провідності *p*-типу необхідним є визначення оптимальних легуючих елементів і способу їх введення до складу ZnO.

Оксид цинку є найбільш розповсюдженим антибактеріальним агентом, який вводять у більшість існуючих керамічних і скломатеріалів та покриттів. Особливу увагу в останні десятиліття привертають високодисперсні форми ZnO у вигляді наночастинок.

Перехід оксиду цинку в нанорозмірний стан супроводжується появою принципово нових функціональних властивостей. Зокрема, зменшення розмірів частинок оксиду цинку до розмірів радіусу екситону може приводити до проявів квантоворозмірних ефектів і, відповідно, істотних змін фотофізичних та фотохімічних властивостей даного матеріалу. Це обумовлює значний інтерес до наноматеріалів на основі ZnO. Відома широка номенклатура наноструктур, включаючи нанодропи, нанотрубки, нанострічки, нанокільця, нанопружини та ін.

2.1.2 Огляд методів одержання наноструктур оксиду цинку

З урахуванням перспективності застосування становить інтерес розроблення методів контрольованого синтезу наноструктур оксиду цинку з заданими властивостями.

Відомий ряд методів отримання високодисперсного оксиду цинку, що включає: піроліз аерозолів, газофазне осадження, термічне розкладання відповідних солей та ін. Вказані процеси реалізуються при високих температурах і часто не дозволяють отримувати нанодисперсні матеріали з контрольованим розміром частинок. Цих недоліків позбавлені методи золь-гель синтезу, які дозволяють змінювати морфологію та властивості матеріалів, що синтезуються, за рахунок варіювання таких параметрів, як температура, тривалість, тиск і склад розчинника.

Найбільш поширеним способом одержання нанодисперсного оксиду цинку є хімічне осадження термічно нестабільних сполук у розчинах з подальшим їх розкладанням. Такі методи засновані на синтезі з водних або неводних систем високодисперсних осадів солей, гідроксиду або безпосередньо оксиду цинку і забезпечують можливість отримання дисперсних форм ZnO з контрольованим розміром і морфологією шляхом регулювання умов осадження та термолізу.

Враховуючи специфіку технологій виробництва силікатних матеріалів найбільший інтерес в якості прекурсорів ZnO викликають його гідроксид, гідроксосолі та солі деяких органічних кислот.

Використання органічних сполук в якості стабілізаторів дає можливість для управління мікроструктурою на стадії утворення та росту частинок, що важливо при використанні методів «мочної» хімії, оптимізація параметрів яких складний і тривалий процес. У присутності неіоногенного ПАР – поліетиленгліколю (ПЕГ) з водних розчинів солей цинку, осаджуваних концентрованим аміаком, синтезують «стовпчасті» структури ZnO, довжина яких досягає 2 мкм при товщині 40 нм.

Додавання ПЕГ сприяє утворенню центрів кристалізації оксиду цинку і впливає на подальше зростання стрижнів, тому що розчини ПЕГ (в обмеженій кількості води) можуть формувати ланцюгоподібні структури, створюючи тим самим середовище для орієнтованого росту кристалів.

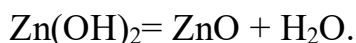
2.2. Практична частина

2.2.1 Синтез та термоліз гідроксиду цинку

Основні положення

Широке використання у виробництві високодисперсних форм багатьох оксидів металів знайшов метод термолізу відповідного гідроксиду, попередньо хімічно осадженого з розчину. Зокрема, застосовують методи осадження $Zn(OH)_2$ з лужних розчинів, засновані на повному або частковому гідролізі солей цинку. Гідроксид цинку при цьому виділяється у вигляді білого, аморфного осаду з перемінним вмістом води, швидкість подальшої кристалізації якого залежить не тільки від умов, але й від природи солі, з розчину якої проводять осадження. Гідроксид цинку має кілька кристалічних модифікацій, з яких стабільна лише $Zn(OH)_2$, в яку і перетворюються всі інші менш стійкі модифікації. Продукт, висушений при температурі від 40 °C до

50 °С, відповідає формулі $Zn(OH)_2$. При нагріванні до 100 °С і вище починає втрачати воду з розкладанням до оксиду цинку:



Температура розкладання згідно з довідником: $T_{розкл} = 120$ °С, 100–250 °С. Відмінності температурних діапазонів розкладання гідроксиду можуть бути викликані як різницею в розмірах частинок і характером їх розподілу за розмірами, так і присутністю залишкових домішок від попередників.

Порядок проведення роботи

Обладнання та інструменти, необхідні для проведення робіт: ваги електронні аналітичні AS 220 R2; шафа сушильна СП-50С (25÷300 °С), електропіч SNOL 31100 (1100÷1300 °С), мірні колби та циліндри, лабораторні склянки, чашки Петрі.

Реактиви: ацетат цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, гідрат аміаку $NH_3 \cdot H_2O$, хлорид цинку $ZnCl_2$, етилендіамін $C_2H_4(NH_2)_2$, гептагідрат сульфату цинку $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$ і гідроксид натрію $NaOH$.

Синтез гідроксиду цинку з використанням як вихідних реактивів ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ та гідрату аміаку $NH_3 \cdot H_2O$

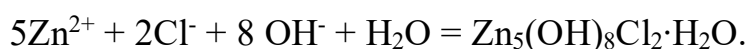
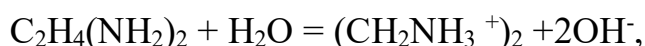
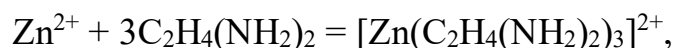
У скляній ємності змішуємо визначені кількості розчинів $NH_3 \cdot H_2O$ (2 моль/л) та $Zn(CH_3COO)_2$ (1 моль/л). Реакцію проводять при значеннях показника $pH = 8$. Після змішування розчини термооброблюють при температурі від 40 до 50 °С. Утворений осад складається з суміші фаз (ϵ - $Zn(OH)_2$ і малої кількості основного ацетату $Zn(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) з частинками октаедричної форми розмірами в межах від 10 мкм до 30 мкм. Подальша термообробка осаду на повітрі при температурі 300 °С дає розкладання сольових компонентів до ZnO і його кристалізації.

У результаті термообробки осаду формується високопориста мікроструктура частинок зі збереженням їх первинної октаедричної форми і розмірів попередника. Така частка складається з агломерованих високодисперсних кристалітів ZnO і пор. Підвищення температури термообробки викликає суттєве зменшення розмірів часток за рахунок спікання кристалів ZnO , величина яких, навпаки, значно зростає.

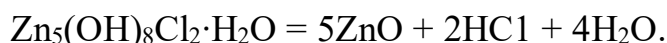
Синтез гідроксиду цинку з використанням як вихідних реактивів з водного розчину хлориду цинку та етилендіаміну

До водного розчину хлориду цинку повільним доливаємо розчин етилендіаміна та термооброблюємо при температурі 80 °С. При термообробці осаджують моногідрат гідроксохлориду цинку ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$). Утворений осад відпалюють при температурі 500 °С для формування оксиду цинку.

Взаємодію хлориду цинку і етилендіаміну описують таким чином:



Концентрація іонів OH^- недостатня для формування $Zn(OH)_2$, тому утворюється гідроксохлорид цинку, нагрівання якого в подальшому призводить до термолізу і утворення оксиду:



Термоліз гідроксиду цинку

Прямий синтез оксиду цинку «твердофазним» шляхом проводять шляхом спільного помелу «сухих» вихідних реактивів гептагідрату сульфату цинку $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$ і гідроксиду натрія $NaOH$, виключаючи стадію одержання гідроксиду. Склад продуктів, що утворюються, залежить від концентраційних співвідношень змішуваних препаратів. Оптимальне молярне співвідношення для одностадійного синтезу ZnO – 1:4.



Для проведення експерименту розраховуємо масу 10 моль $Zn(SO_4) \cdot 7H_2O$ та 40 моль $NaOH$. Зважуємо визначені кількості вказаних компонентів на аналітичних вагах. Зважені порошки засипаємо до корундрової ємності млину та додаємо млинних тіл. Оптимальне співвідношення маси порошоків до маси шарів знаходиться в межах 1:(2–2,5), при чому останні повинні бути представлені формами більш ніж двох різних розмірів у рівному співвідношенні по масі.

Після спільного помелу продукти промивають водою для видалення розчинних сполук та висушують в сушильній шафі до повного видалення води.

Синтез порошків ZnO хімічним осадженням Zn(OH)₂ для одержання плівок на скляній підкладці

Синтез плівок здійснюємо таким чином:

– у скляній ємності змішуємо розчини ацетату цинку Zn(CH₃COO)₂ (0,02 моль/л), етилендіаміну (NH₂)₂C₂H₄ (0,04÷0,06 моль/л), гідроксиду натрію NaOH (0,5÷0,6 моль/л) при співвідношенні ацетату цинку / етилендіаміну (R) = 2:2,2. Змішування проводять при значенні *pH* близько 13;

– отриману суміш поміщають на водяну чи піщану баню та інтенсивно перемішуючи витримують при температурі від 30 °С до 70 °С протягом 15 ÷ 250 хв;

– отриманий осад фільтруємо та промиваємо;

– термооброблюємо отримані порошки впродовж 60 хв при температурі 350 °С в муфельній печі.

Плівки, які одержують з синтезованих порошків ZnO товщиною від 300 нм до 500 нм складаються з кристалів розміром від 0,23 мкм до 0,83 мкм. Оптичний коефіцієнт пропускання таких плівок – близько 80÷90 % в ближньому УФ, видимому і ближньому ІЧ світлі, А ширина забороненої зони – від 3,20 еВ до 3,25 еВ.

Для усіх синтезованих порошків проводимо дослідження фракційного складу та структури.

Для цього використовуємо:

1. Мікроскоп BRESSER LCD Micro (збільшення до 1 600×);
2. Аналізатор Zeta Sizer–Nano 2000 (від 0,6 до 6 000 нм);
3. Скануючий електронний мікроскоп РЕМ *Tescan Mira 3LMU* (збільшення до 1000000×).



Рисунок 4 –
Мікроскоп BRESSER
LCD Micro

Застосування мікроскопу BRESSER LCD Micro (рис. 4) дозволить на сучасному рівні повноцінно продемонструвати протікання реакцій на широкоформатному 4.35" дисплеї.

Фракційний склад оксиду цинку проводили за допомогою пристрою Zeta Sizer – Nano 2000. Принцип дії заснований на динамічному розсіюванні лазерного світла (рис. 5). У процесі взаємодії лазерного світла з часткою спостерігаються наступні процеси розсіювання світла, що характеризують розмір частки: дифракції, рефракції, відображення і поглинання.

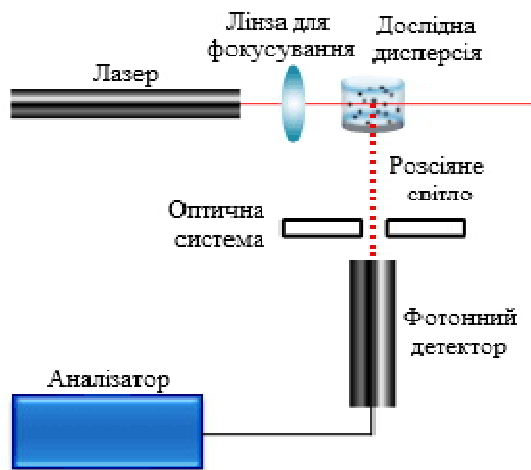


Рисунок 5 – Схема дії аналізатора Zeta Sizer

Якщо частка відносно більша за довжину хвилі падаючого світла (до декількох мікрон), то відбувається переважно процес дифракції. Інформація про розмір частки, в такому випадку, одержується з малих кутів дифракції. Динамічне розсіювання світла (ДРС, фотонна кореляційна спектроскопія чи квазіпружне розсіювання світла) – метод вимірювання розмірів наночастинок, заснований на визначенні коефіцієнта дифузії дисперсних частинок в рідині шляхом аналізу характерного часу

флуктуацій інтенсивності розсіяного світла. Суть методу динамічного розсіювання світла полягає в наступному: хаотичний броунівський рух дисперсних частинок викликає флуктуації їх локальної концентрації. У свою чергу, ці флуктуації приводять до локальних неоднорідностей показника заломлення середовища. При проходженні лазерного променя через таке середовище частина світла буде розсіяна на цих неоднорідностях. Флуктуації інтенсивності розсіяного світла будуть відповідати флуктуаціям локальної концентрації дисперсних частинок, а коефіцієнт дифузії однозначно пов'язаний з радіусом частинки.

Фракційний склад синтезованого порошку подається у вигляді кривої розподілу відсоткового вмісту часток від їх розміру (рис. 6).

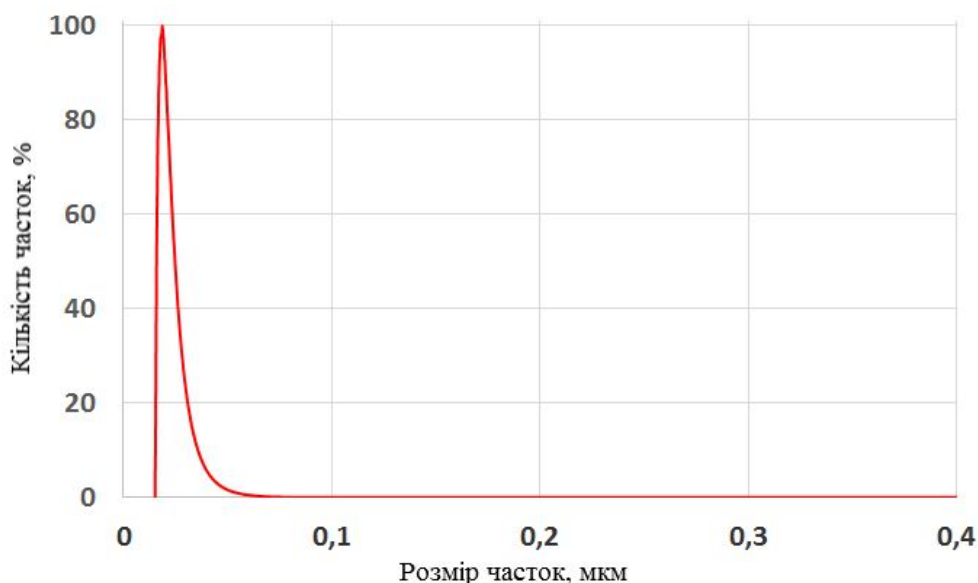


Рисунок 3 – Розподіл за розмірами часток оксиду цинку

Дослідження структури поверхні отриманих нанопорошків проводять з використанням скануючого електронного мікроскопу (СЕМ). Він дозволяє одержувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (менше мікрметра). Такі зображення є тривимірними і зручними для вивчення структури сканованої поверхні (рис. 7).

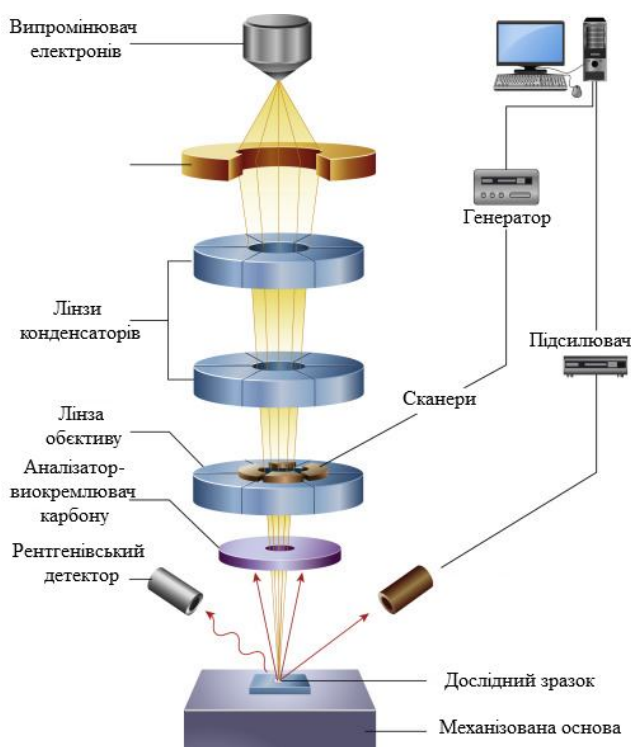


Рисунок 4 – Загальна схема роботи скануючого електронного мікроскопу

Досліджуваний зразок в умовах промислового вакууму сканується сфокусованим електронним пучком середніх енергій. Залежно від механізму реєстрації сигналу розрізняють декілька режимів роботи скануючого електронного мікроскопа: режим відбитих електронів, режим вторинних електронів, режим катодолюмінесценції та ін. Розроблені методики дозволяють досліджувати не тільки властивості поверхні зразка, але також візуалізувати і отримувати інформацію про властивості підповерхневих структур, які розташовані на глибині декілька мікрон від сканованої поверхні.

Для кращого розуміння матеріалу розглянемо *приклади* можливих результатів усіх вище перелічених експериментів.

За методом 1 у результаті термообробки осаду формується високопориста мікроструктура частинок зі збереженням їх первинної октаедричної форми та розмірів попередника (рис. 8). Така частинка складається з агломерованих високодисперсних кристалітів ZnO і пор розміром від 100 нм до 150 нм. Підвищення температури термообробки викликає суттєве зменшення розмірів часток за рахунок спікання кристалів ZnO, величина яких, навпаки, значно зростає. Процеси спікання оксиду цинку при температурі близько 600 °C можливі внаслідок високої дисперсності кристалітів.

За методом 2 моногідрат гідроксохлориду цинку представляє собою гексагональні пластинчасті частинки діаметром 1 мкм та товщиною від 100 нм до 200 нм, після відпалу яких формуються пористі пластинки ZnO тієї ж форми та розмірів з питомою площею поверхні близько 15,7 м²/г.

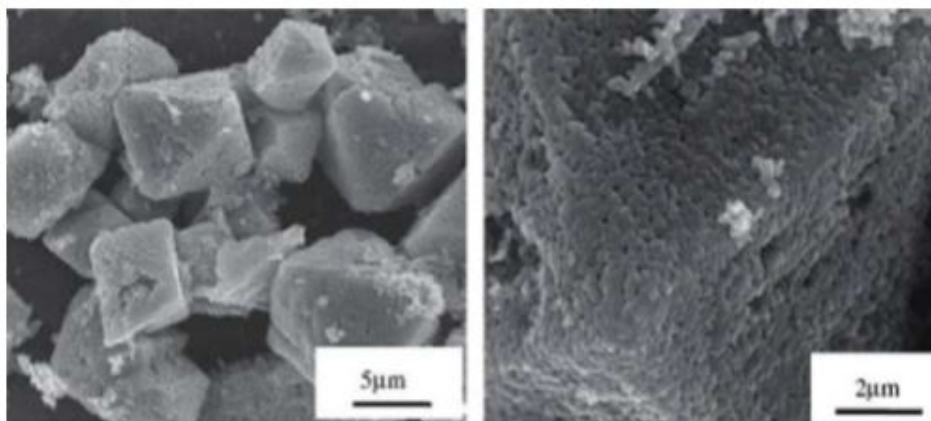


Рисунок 8 – Морфологія порошку ZnO після термообробки впродовж 2 год при 300 °C

За методом 3 розмір добре кристалізованих частинок одержуваного оксиду, за даними просвічуючої мікроскопії, знаходиться в діапазоні від 25 нм до 80 нм при середньому розмірі близько 42 нм .

За методом 4 отримані плівки ZnO товщиною від 300 нм до 500 нм складаються з кристалів розміром від 0,23 мкм до 0,83 мкм. Оптичний коефіцієнт пропускання – близько 80–90 % в ближньому УФ, видимому і ближньому ІЧ світлі, ширина забороненої зони – від 3,20 до 3,25 еВ.

2.2.2 Синтез і термоліз карбонату та гідрокарбонату цинку

Основні положення

Часте використання карбонатних форм цинку, ніж гідроксидних, обумовлено тим, що при хімічному осадженні з розчинів солей цинку в лужному середовищі, крім гідроксиду цинку, за рахунок поглинання розчином атмосферного вуглекислого газу утворюється ряд гідрокарбонатів. Відоме існування кілька форм основного карбонату цинку, такі як $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (мінерал гідроцинкіт), $Zn_3CO_3(OH)_4$, гідрати $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$, $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$. Це можна віднести до недоліків способу, які призводить до отримання складної суміші цих проміжних речовин. Тому виникає необхідність в методах отримання попередників у певних стійких формах.

Осадження карбонатами з розчинів солей цинку при кімнатній температурі призводить до утворення не чистої фази карбонату цинку, а основного карбонату цинку, склад і структура якого залежать від вихідних концентрації реагентів та умов проведення синтезу.

Основний недолік розглянутих синтезів – це досить низька швидкість процесів, тому їх використовують в тих випадках, коли необхідно отримати матеріал з вузьким розподілом часток за розмірами та високою кристалічністю.

Відносно низькі температури розкладання основних карбонатів цинку, прості технологічні прийоми отримання прекурсору і доступність реагентів підкреслюють можливість використання даних сполук для синтезу оксиду цинку з розмірами кристалів порядку декількох наночасток.

Порядок проведення роботи

Обладнання та інструменти, необхідні для проведення робіт: ваги електронні аналітичні AS 220 R2; шафа сушильна СП-50С (25—300 °С), електротіч SNOL 31100 (1 100—1 300 °С), мірні колби та циліндри, лабораторні склянки, чашки Петрі.

Реактиви: гідроксид натрію NaOH, гідрокарбонат амонію NH_4HCO_3 , сульфат цинку ZnSO_4 , гептагідрат сульфату цинку $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, аміносульфонова кислота NH_3CO_3 , ПАР (поліетиленгліколь оксофенолят), нітрат цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, діамід вуглецевої кислоти $\text{CO}(\text{NH}_4)_2$, сульфатна кислота H_2SO_4 .

Термоліз гідроксокарбонату цинку $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$

До скляного стакану наливаємо 40 мл 0,5 М розчину NaOH та додаємо 100 мл 0,1 М розчину ZnSO_4 та ретельно перемішуємо. В результаті реакції утворюється осад до якого повільно додаємо NH_4HCO_3 та перемішуємо протягом 30 хв. Після перемішування утворений осад фільтруємо, промиваємо дистильованою водою та сушимо в сушильній шафа при температурі 120 °С до постійної маси.

Одержаний порошок ділимо на 3 частини, кожна з яких випалюємо в муфельній печі при температурі 300, 430 та 550 °С, відповідно. Після випалу визначаємо середній розмір кристалів. В загальному випадку зі збільшенням температури термообробки, вище 220 °С (початок одностадійного розкладання $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$) розмір кристалів збільшується.

Синтез Zn_2CO_3 шляхом твердофазної взаємодії гідрокарбонату амонію і сульфату цинку в присутності ПАР (поліетиленглікольоксофеноляту).

Мірним циліндром відміряємо 40 мл ПАР та вливаємо в скляний циліндр. На аналітичних вагах відміряємо 2,88 г $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та 1,58 г NH_3CO_3 та всипаємо їх до ПАР. Витримуємо суміш, при постійному перемішуванні, впродовж 40 хв.

Фільтруємо розчин, промиваємо осад дистильованою водою та абсолютизованим (100 %) спиртом. Отриманий осад Zn_2CO_3 сушимо в сушильній шафі впродовж 1 години при температурі 110 °С. Після чого осад випалюємо в муфельній печі протягом 1,5 години при температурі 400 °С.

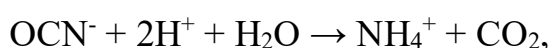
В загальному випадку карбонат цинку Zn_2CO_3 , який утворюється в результаті реакції являє собою часточки з розміром порядку 50 нм, а розміри оксиду, що утворюється після термічного розкладання значно менший – близько 20 нм.

Фазу карбонату цинку Zn_2CO_3 отримують також, наприклад, при змішуванні розчинів ацетату цинку і карбонату калію на крижаній бані протягом доби, з подальшою витримкою 24 години при кімнатній температурі. Додавання розчину карбонату калію в розчин ацетату цинку при кімнатній температурі викликає випадання білого осаду, склад і структура якого залежать від вихідної концентрацій реагентів. Гідроксокарбонат цинку $Zn_5CO_2(OH)_6$, формується при низьких концентраціях K_2CO_3 , в той час як при високих – утворюється нова, не розчинна у воді, фаза $Zn_5(CO_3)_{0,61}(OH)_{0,78} \times 0,233K_2CO_3$.

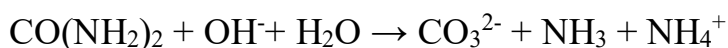
Осадження гідроксокарбонату за рахунок гідролізу сечовини

Продукти розкладання в процесі гідролітичного розщеплення сечовини залежать безпосередньо від кислотності розчинів (pH).

У кислому середовищі реакції гідролізу можуть бути записані таким чином:



В свою чергу в нейтральному і лужному середовищах реакція була виглядати так:



Процеси утворення осаду за участю сечовини зазвичай проводять при підвищених температурах, для прискорення її гідролізу.

Осадження гідроксокарбонату за рахунок гідролізу сечовини може проходити за наступними типовими реакціями:

1. Одержання основного карбонату цинку складу $Zn_5CO_2(OH)_6$. з розчинів $Zn(NO_3)_2$ у присутності сечовини.

В скляній ємності змішуємо розчини $Zn(NO_3)_2$ з концентрацією $C_{Zn(NO_3)_2} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ М та $CO(NH_2)_2$ з концентрацією $C_{CO(NH_2)_2} = 8 \cdot 10^{-3}$ М. Розчин оброблюємо при температурі 90 °С в сушильній шафі протягом 3 годин. В процесі термообробки формуються стрижні гідрооксокарбонату цинку, довжина яких може досягати 10 мкм.

Концентраційне співвідношення компонентів і *pH* середовища суттєво впливають на ступінь агрегованості порошків, наприклад, додавання в розчин HNO_3 дозволяє зменшити кількість зростків у зразку.

2. Одержання основного карбонату цинку складу $Zn_5CO_2(OH)_6$ з розчинів $ZnSO_4$ у присутності сечовини.

В скляній ємності змішуємо розчини $ZnSO_4$ з концентрацією $C_{Zn(SO_4)} = 2 \cdot 10^{-3}$ М та $CO(NH_4)_2$ з концентрацією $C_{CO(NH_4)_2} = 2$ М до яких додаємо сульфатну кислоту $C_{H_2SO_4} = 3 \cdot 10^{-4}$ М. Готові розчини термообробляють при температурах вище 100 °С, в процесі чого формуються наночастки $Zn_5CO_2(OH)_6$. Зменшення температури термообробки до 80 °С, та нижче, призводить до формування аморфної, «гелеподібної» морфології частинок.

3. Одержання основного фосфату цинку складу $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ з розчинів гідрофосфату натрію та сульфату цинку у присутності діаміду вуглецевої кислоти.

До водного розчину, що містить $1 \cdot 10^{-3}$ М сульфату цинку і $1 \cdot 10^{-3}$ М сечовини додаємо $3 \cdot 10^{-4}$ М гідрофосфату натрію. Переливаємо отриманий розчин до скляного бюксу та витримуємо у сушильній шафі при температурі 90 °С впродовж 3 годин. В процесі реакції утворюється осад $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, який фільтруємо, промиваємо та висушуємо до постійної маси.

Термоліз одержаного осаду проводимо шляхом нагріву в муфельній печі до температури 550 °С. Процес термолізу відбувається в декілька етапів: при температурі 100 °С виділяється кристалізаційна вода, а далі при температурі 550 °С осад розкладається з утворенням фосфату цинку.

4. Одержання основного карбонату цинку складу $Zn_5CO_2(OH)_6$ з розчинів нітрату цинку у присутності сечовини.

У скляній ємності змішуємо нітрат цинку та сечовину у співвідношенні 1:2 та витримуємо на водяній бані при температурі 95 °С впродовж 4 годин. Одержаний осад, складу $Zn_5CO_2(OH)_6$, фільтруємо, промиваємо, сушимо та випалюємо осад в муфельній печі при температурі 500 °С протягом 10 хвилин. В процесі термообробки формуються стержні, що складаються з еліпсоїдних кристалітів ZnO з розмірами до 150 нм (рис. 9).

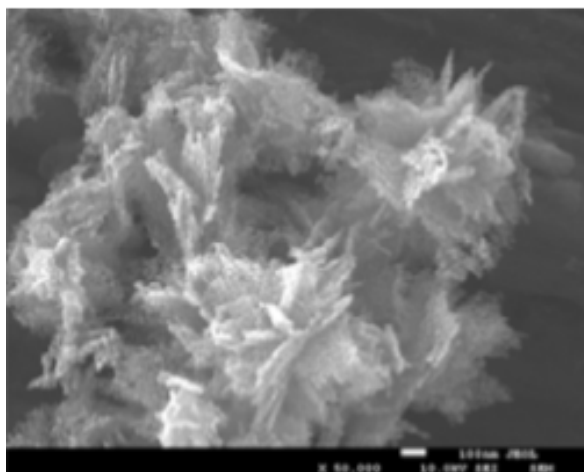


Рисунок 9 – Морфологія порошоків ZnO отриманих термолізом основного карбонату (Збільшення× 50000)

Обробка результатів

За допомогою електронного мікроскопу досліджуємо розмір синтезованих, за різними методами порошоків та описуємо їх характер. Наприклад:

- за методом 1 – частинки оксиду цинку після відпалу при температурі $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ мають сферичну форму з розмірами від 20 нм до 30 нм;
- за методом 2 – Zn_2CO_3 являє собою часточки порядку 50 нм, розміри оксиду, що утворюється після термічного розкладання вказаного карбонату значно менше – до 20 нм;
- за методом 3 – використання в якості вихідної солі сульфату цинку призводить до формування гідроксокарбоната цинку зі структурою, близькою до сферичної з розмірами часток до 60 нм. При використанні гідрофосфату натрію та сульфату цинку – оксиду цинку представлений більш досконалою сферичною структурою. При застосуванні основного карбонату цинку складу $\text{Zn}_5\text{CO}_2(\text{OH})_6$ з розчинів нітрату цинку мікроструктура матеріалу має форму стержнів, що складаються з еліпсоїдних кристалітів ZnO розміром до 150 нм.

2.2.3 Отримання порошоків ZnO термолізом солей органічних кислот

Основні положення

Синтез оксиду цинку з солей органічних кислот з радикалом, що має довгий ланцюг (наприклад, стеарат, цитрат, олеат, малонат цинку та ін.) не настільки поширений, оскільки термоліз таких солей може давати вуглецевий залишок та призводити до забрудненню продукту. Це не є важливим, якщо наступні стадії переробки матеріалу включають досить високотемпературну термообробку у присутності кисню, коли вуглеводний компонент згорає, але за

відсутності таких стадій вуглець може мати суттєвий вплив на властивості продукту.

Обладнання та інструменти: як і для лабораторної роботи 1.

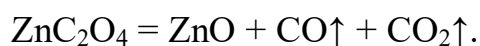
Реактиви: оксалату цинку $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ та нітрат цинку $Zn(NO_3)_2$.

Термоліз оксалату цинку $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Порядок роботи

Шляхом осадження $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ змішують розчини нітрату цинку і оксалату амонію, як ПАР використовують бромідцетилметиламонію. Синтез солі здійснюють при кімнатній температурі змішанням водних розчинів нітрату цинку (0,1 М) і щавлевої кислоти (0,2 М) при значенні кислотності $pH = 4$.

У результаті реакції утворюється білий осад (ZnC_2O_4), який фільтруємо, промиваємо водою та сушимо в сушильній шафі при $100\text{ }^\circ\text{C}$ до встановлення постійної маси. Для одержання оксиду цинку синтезований раніше порошок нагріваємо в муфельній печі при температурі $409\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 20 хв. Процес розкладання протікає у дві стадії, в інтервалі температур $100\div 200\text{ }^\circ\text{C}$ виділяється кристалізаційна вода, потім при температурі $409\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається розкладання оксалату цинку:



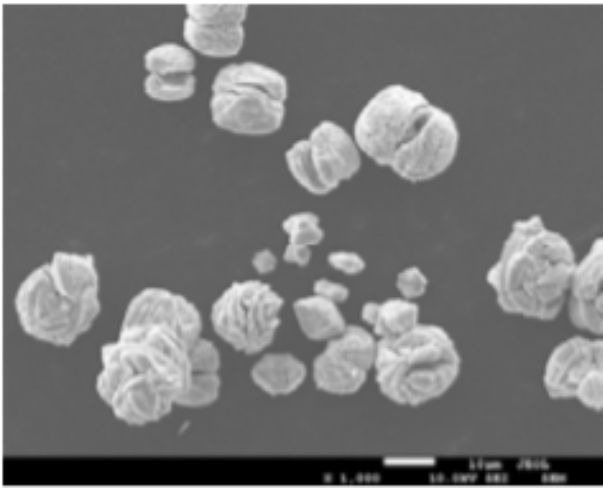
Обробка результатів.

Одержані порошки досліджуємо за допомогою електронного мікроскопу та описуємо, наприклад:

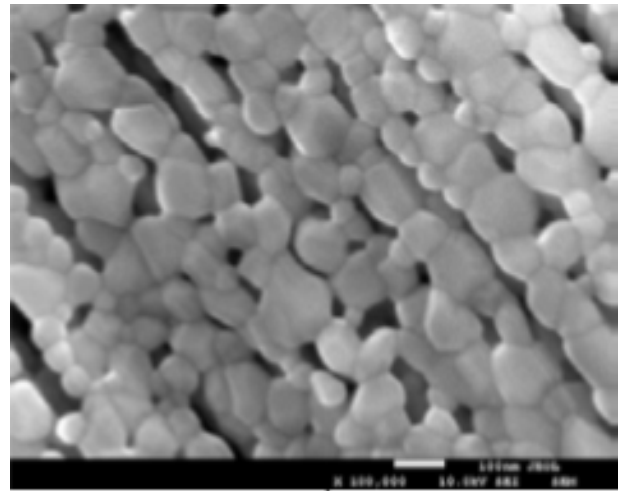
Порошок являє собою пористі мікрочастинки сферичної форми діаметром від 10 до 20 мкм. Ці частинки складаються з кристалітів ZnO з розмірами в інтервалі від 40 до 150 нм (рис. 10 а), тобто з прекурсору в процесі його термічного розкладання формуються високодисперсні частинки оксиду, частково спечені та агломеровані в пористий агрегат (рис. 10 б), за формою і розміром повторює вихідну частинку оксалату.

2.3 Оформлення звіту

Звіт за проведеною лабораторною роботою оформлюється аналогічно до звіту у лабораторній роботі № 1.



а



б

Рисунок 10 – СЕМ зображення ZnO, який отримано шляхом термолізу ZnC_2O_4 ;
а – збільшення $\times 1000$, б – збільшення $\times 100000$

2.4 Питання для самоконтролю

1. Проаналізуйте області застосування нанорозмірного оксиду цинку.
2. Чим відрізняються властивості нанорозмірного оксиду цинку, внаслідок поверхневих та квантових ефектів, від оксиду макророзмірів?
3. Які існують переваги та недоліки відомих методів одержання наноструктур оксиду цинку?
4. Наведіть приклади прекурсорів, які можуть бути використані при отриманні нанорозмірного оксиду цинку.
5. Назвіть особливості синтезу та термолізу гідроксиду цинку.
6. Чим відрізняються основні методи синтезу та термолізу гідроксиду цинку?
7. Обґрунтуйте важливість використання цифрового мікроскопу при синтезі наноструктур.
8. Опишіть принцип роботи аналізатору Zeta Sizer.
9. Наведіть схему скануючого електронного мікроскопу та особливості його функціонування.
10. Проаналізуйте особливості синтезу та термолізу карбонату й гідроксокарбонату цинку.
11. Назвіть та опишіть методи синтезу та термолізу гідроксиду цинку.
12. Які існують переваги та недоліки порошків ZnO отриманих термолізом солей органічних кислот?
13. Охарактеризуйте технологічні та економічні переваги методів отримання нанорозмірного оксиду цинку.

5. Список рекомендованої літератури

1. Николаева Н. С. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз / Н. С. Николаева, В. В. Иванов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry.* – 2010. – V. 2, № 3. – P. 153–173.
2. Синтез наноструктур з кристалічного оксиду цинку / [П. П. Горбик, І. В. Дубровін, Ю.О. Демченко и др.] // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2 (17). – С. 214–220.
3. Використання оксиду цинку при одержанні антибактеріальних склоемалевих покриттів / О. В. Саввова, Л. Л. Брагіна, Д. Є. Пантус // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2012. – № 6. – С. 117–121.
4. Саввова О. В. Влияние оксидов цинка и олова на бактерицидные свойства стеклоэмалевых покрытий / О. В. Саввова // *Стекло и керамика.* – 2014. – № 7. – С 37 – 40.
5. Hadis M. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology / M. Hadis, Ö. Ümit. – Weinheim: WILEY-VCH, 2009. – 488 p.
6. Electrical contacts. Fundamentals, applications and technology / M. Braunovich, V. Konchits, N. Myshkin – London, New York: CRC Press, 2006. – 639 p.
5. Guarini G. T. Aspects of the thermal decomposition of $\hat{\mu}$ -zinc hydroxide: a kinetic compensation effect / G. T. Guarini, R. Spinicci // *J.C.S. Dalton.* – 1978. – Is. 11 – P. 1483–1489.
6. Qu X. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors / X. Qu, D. Jia // *J. of Cryst. Growth.* – 2009. – Vol. 311. – P. 1223–1228.
7. Zhu Y. Preparation of pure ZnO nanoparticles by a simple solid-state reaction method / Zhu Y., Zhou Y. // *Appl. Phys. A.* – 2008. – Vol. 92. – P. 275–278.
8. Ciobanua G. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation / G. Ciobanua, G. Carjaa // *Superlattices and Microstructures.* – 2006. – Vol. 39. – P. 328 – 333.
9. Zhang Y. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al_2O_3 / Y. Zhang, J. Han // *J. Materials Letters.* – 2006. – Vol. 60. – P. 2522–2525.
10. Wang R. High conductivity in gallium-doped zinc oxide powder / R. Wang, A. Sleight // *J. Chem. Mater.* – 1996. – Vol. 8. – P. 433 – 439.

11. Li Z. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate / Z. Li, X. Shen // *Thermochimica Acta*. – 2005. – Vol. 438. – P. 102–106.
12. Hales M. C. Thermal analysis of smithsonite and hydrozincite / M. C. Hales, R. L. Frost // *J. of Thermal Anal. and Calor.* – 2008, Vol. 91. – P. 855–860.
13. Liu Y. Thermal decomposition of basic zinc carbonate in nitrogen atmosphere / Y. Liu, J. Zhao // *Thermochimica Acta*. – 2004. – Vol. 414. – P. 121–123.
14. Wu W. Preparation of nanocrystalline zinc carbonate and zinc oxide via solid-state reaction at room temperature / W. Wu, Q. Jiang // *Materials Letters*. – 2006. – Vol. 60. – P. 2791 – 2794.
15. Zhang S. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions / S. Zhang, H. Fortier // *Materials Research Bulletin*. – 2004. – Vol. 39, № 12. – P. 1939 – 1948.
16. Liu Y. Preparation and characterization of nano-zinc oxide / Y. Liu, J. Zhou // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vol. 189. – P. 379 –383
17. Castellanot M. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies / M. Castellanot, M. Matijevi // *Chemistry of Materials*. – 1989. – Vol. 1. – P. 78–82.
18. Małecka B. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of zinc oxalate / B. Małecka, A. Małecki // *Thermochimica Acta*. – 2004. – Vol. 423. – P. 13–18.
19. Sun D. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol / D. Sun, M. Wong // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 43. – P. 237–243.
20. Wu Y. Surface modification of ZnO nanocrystals / Y. Wu, L. Tok // *Appl. Surf. Sci.* –2007. – Vol. 253. – P. 5473 – 5479.
21. Bahadur H. Nano and micro structural studies of thin films of ZnO / H. Bahadur, S. Samanta // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – P. 7562–7570.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Теоретична частина

3.2

Систематичні дослідження в області золь-гель методу синтезу стекел розпочаті в кінці 60-х початку 70-х років минулого століття. Значний внесок у розробку методу внесли R. Roy, H. Dislich, RT, Dallof і ін. В 80-х роках золь-гель технологія стала активно розвиватися в провідних зарубіжних університетах і фірмах, які розробляли спеціальні стекла, ситали і волоконно-оптичні елементи. Починаючи з 1981 р щорічно проходять конференції, присвячені золь-гель методу отримання матеріалів, в тому числі стекел і ситалів; нанесенню золь-гель покриттів і ультраструктурних процесів, що протікають при золь-гель синтезі.

У наш час у зв'язку з розвитком нанотехнології увагу до золь-гель методів синтезу матеріалів різко зросла. Такий інтерес обумовлений тим, що золь-гель процес проходить через стадію формування наноструктур (часток і їх агрегатів), розмір яких хоча б в одному з напрямків не перевищує 100 нм. Причому, управління характеристик наноструктур (розміром, взаємним розташуванням, формою, концентрацією і т.д.) дозволяє істотно змінювати властивості кінцевого зразка і синтезувати унікальні матеріали, що становить одне із завдань нанотехнології.

З іншого боку, використання золь-гель методів дозволяє значно інтенсифікувати, в тому числі і при виготовленні деяких стекел, багато технологічних процесів, що також обумовлено формуванням наноструктур, які відрізняються високою реакційною здатністю. Так, в традиційній технології (технології традиційних шихт) скло з заданим комплексом властивостей отримують шляхом плавлення суміші сировинних матеріалів – шихти в скловарних агрегатах при високій температурі (в середньому ~ 1 500 °C). Однак, якщо склад вміщує значну кількість тугоплавких оксидів (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2), або летючих сполук (Na_2O , B_2O_3 , PbO та ін.), або корозійно-активних по відношенню до вогнетривів речовин (F , P_2O_5 , PbO , B_2O_3), то для отримання скла без звилів, пухирців і включень шихтного походження, доводиться значно підвищувати температуру варіння, проводити коригування складу, використовувати додаткове перемішування або барботаж, що досить часто важко здійснити або не дає очікуваного результату. У цьому випадку доцільно

використовувати нетрадиційні шихти, виготовлені за золь-гель технологією. Їх застосування дозволяє знизити температуру варіння скла на 100÷300 і більше градусів, зменшити випаровування компонентів з розплав і роз'їдання спеціального склоприпасу (матеріалу скловареної посудини, мішалки і футерування скловареного агрегату).

У промисловості золь-гель метод доцільно застосовувати при синтезі «спеціальних стекол» оптичного та технічного призначення. Наприклад, у виробництві оптоволокна використовуються циліндричні золь-гель заготовки, з яких при нагріванні витягують кварцове безперервне волокно з високим ступенем однорідності і мінімальною кількістю домішок.

Золь-гель технологія застосовується не тільки для одержання стекол високого ступеня однорідності і прискорення варіння, а й для нанесення тонких покриттів на поверхню стекол. Модифікування поверхні за допомогою золь-гель методів, дозволяє без суттєвої зміни технологічного процесу отримати вироби будівельного і технічного призначення з комплексом корисних експлуатаційних властивостей. Так золь-гель покриття можуть змінити спектральні характеристики стекол, підвищити міцність і твердість, надати склу функцію електро обігріву, а також реалізувати протибликові, світлозахисні, гідрофобні, декоративні, теплозахисні та інші властивості.

Золь-гель технологія являє собою спосіб отримання матеріалів, в основі якого лежить синтез золю і подальше перетворення його в гель. Золь (нім. Sole, від лат. Solution – розчин) – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем, в якій частинки дисперсної фази рухливі та мають розміри менше 100 нм.

Гель (від лат. Gelo – застигає) – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем, в якій частинки дисперсної фази утворюють просторову сітку.

За допомогою золь-гель технології можна отримувати як скляні шихти, так і монолітні скла, а також різні покриття на стеклах та інших матеріалах.

Для отримання монолітних зразків використовується спеціальний прийом всебічне стиснення гелю з одночасним його висушуванням в атмосфері з контрольованою вологістю і температурою.

Більшого поширення набула технологія синтезу золь-гель шихт для особливо чистих багатокomпонентних стекол, які в основному використовуються в оптичних приладах оптоволоконної техніки.

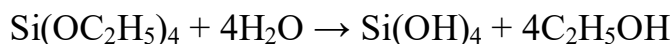
Сутність золь-гель технології зводиться до:

- 1) приготування розчину на основі особливо чистих розчинів сировинних матеріалів (солей, гідроксидів металів, металоорганічних сполук);
- 2) формування в розчині золю частинок SiO_2 ;
- 3) переведення золю в гель;
- 4) висушування отриманого гелю.

Золь частинки SiO_2 можна сформувати як шляхом додавання до розчину сировинних матеріалів готового кремнезоля, так і гідролізом деяких сполук, наприклад тетраетоксисилану, в розчині сировинних матеріалів.

У золь-гель технології протікають наступні процеси:

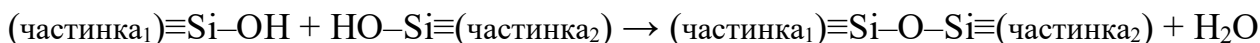
- Гідроліз тетраетоксисилану (ТЕОС) в присутності каталізатора (наприклад, HCl , HNO_3 та ін.) за сумарною реакції:



- Поліконденсація кремнієвих кислот з утворенням часток золя:



- Коагуляція часток золя в гель (гелеутворення):



Всі три процеси відбуваються в технології золь-гель шихт з використанням тетраетоксисилану, а у випадку кремнезоля протікає тільки гелеутворення. Утворення золь-гель шихти представлено на рисунку 11.

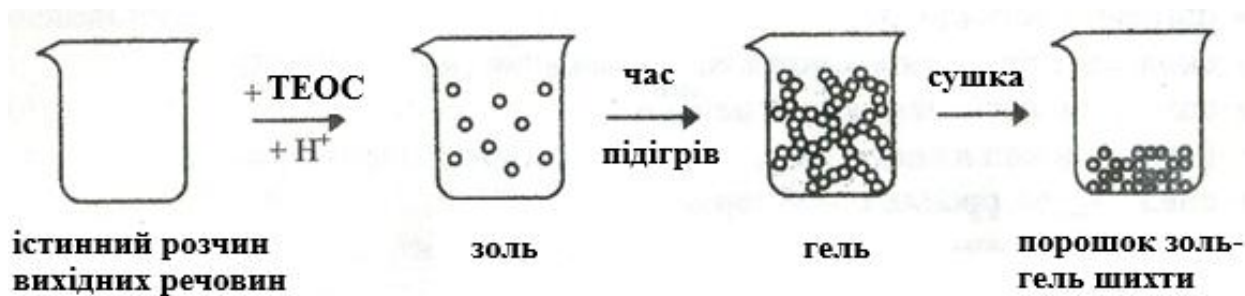


Рисунок 11 – Схема утворення золь-гель шихти

Отже, поліконденсація при золеутворенні призводить до формування всередині частинок золю безперервного кремнекисневого каркасу, який аналогічний кремнекисневій сітці силікатних стекол. В результаті гелеутворення з частинок золю формується каркас гелю з великими структурними порожнинами, які заповнені розчином вихідних речовин. Утворення гелю фіксує однорідне розподілення в об'ємі компонентів, які існували в вихідному розчині. Після висушування такого гелю утворюється аморфна порошкоподібна шихта, в якій досягається практично ідеальне, на молекулярному рівні, змішання компонентів.

Отримання якісних золь-гель шихт, золь-гель стекол, а також золь-гель покриттів, залежить від правильного перебігу процесів золе- і гелеутворення. Для цього важливо розуміти структуру частинок золю (рис. 12) і вміти керувати цією структурою шляхом зміни різних параметрів: pH розчину, нагрівання, додавання електролітів, поверхнево-активних речовин та ін.

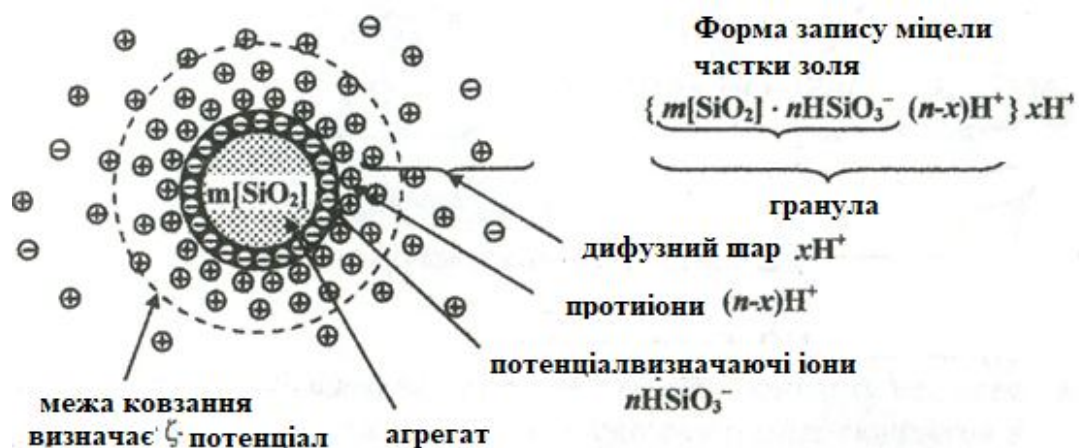


Рисунок 12 – Структура часток золя та форма запису міцели

Перевагами використання золь-гель шихт для варіння традиційних стекол і стекол для ситалів є:

- висока чистота скла;
- однорідність скла;
- зниження температури склоутворення (на $150 \div 200$ °С);
- зниження летючості компонентів;
- синтез стекол в системах, які не схильні до склоутворення;
- зниження корозії вогнетривів;
- збільшення концентрації центрів кристалізації і швидкості росту кристалів при термообробці золь-гель стекол для ситалів.

Ці переваги зумовлені високою дисперсністю частинок шихти, її аморфністю і утворенням в ній хімічних зв'язків, характерних для скла.

До недоліків золь-гель шихт слід віднести:

- високу газонасиченість, ускладнення освітлення (тому в розчин, золь або в готову шихту часто вводять освітлювач);
- високу вартість багатьох сировинних матеріалів (алкоксида);
- значну витрату розчинників (вода, спирти та ін.);
- тривалість сушіння;
- особливі умови висушування (при виготовленні монолітів або заготовок для витягування волокна).

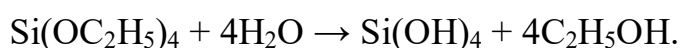
Основною вимогою до сировинних матеріалів в золь-гель технології одержання скляної шихти є макроскопічна однорідність утвореного з них розчину, золю та гелю. Тобто, всі сировинні матеріали, крім кремнеземвмісних, підбирають таким чином, щоб:

- 1) вони мали високу розчинність в воді (розчиннику);
- 2) при взаємодії між собою і золем SiO_2 утворювали осади;
- 3) не давали буферну систему з $\text{pH} \sim 3 \div 8$ (інакше додавання каталізатора золоутворення буде неефективним).

Крім зазначених вимог, сировинні матеріали при варінні деяких стекел повинні забезпечити необхідний окислювально-відновний потенціал розплаву. Наприклад, в разі синтезу стекел із заданими спектральними характеристиками необхідно витримати співвідношення в склі різних форм елементів ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}^{3+}$ та ін.). Тому сировинні матеріали підбирають з урахуванням їх впливу на окислювально-відновний потенціал скломаси.

Інший приклад: при варінні свинцевого кришталю з золь-гель шихти для запобігання виділення металевого свинцю необхідно використовувати окислювачі: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ чи KNO_3 .

Суттєве значення має кількість води, що використовується для утворення золю. Процес гідролізу бажано проводити в тій кількості води, яка відповідає стехіометрії реакції:



Значний надлишок води може призвести до посилення гідролізу і не до формування однорідного гелю, а до випадання небажаного осаду. Нестача води сповільнює гідроліз і погіршує засвоєння ТЕОС, що призводить при термообробці до втрати частини SiO_2 . Крім того, змінюючи концентрацію води

в суміші, можна не тільки впливати на швидкість гідролізу, а й закладати визначений характер розгалуження зв'язків в гелях, тобто створювати визначену концентрацію місткових ($=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}=\text{}$) і немісткових ($=\text{Si}-\text{OH}$) зв'язків.

Джерелом SiO_2 у всіх випадках є чи готовий золь кремнієвої кислоти, або алкоксид кремнію (найчастіше тетраетоксисилан – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, також званий ТЕОС – тетраетилловим ефіром ортокремневої кислоти).

Залежно від виду кремнеземвісних речовин, технології приготування золь-гель шихт будуть відрізнятися. Технологічна схема синтезу золь-гель шихти з використанням ТЕОС представлена на рисунку 13, а технологічна схема синтезу золь-гель шихти з використанням кремнезоля представлена на рисунку 14.

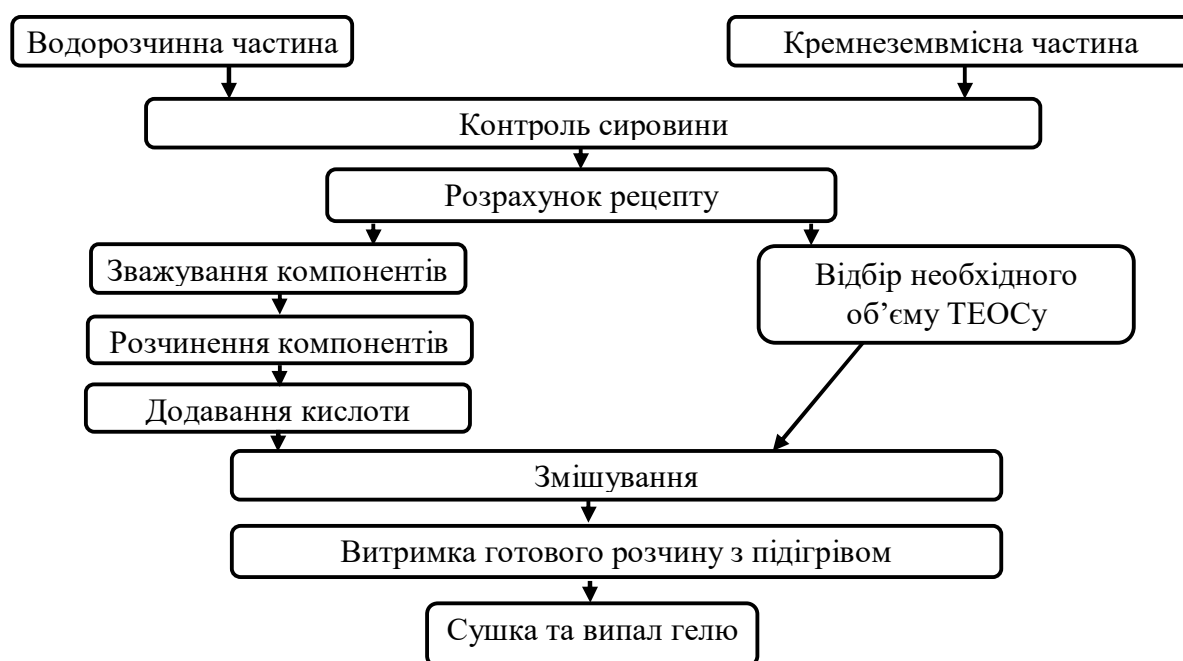


Рисунок 13 – Схема приготування золь-гель шихти з використанням ТЕОСа

Під вхідним контролем сировини (рис. 13 і 14) мається на увазі визначення змісту основної речовини та домішок у вихідних матеріалах, використовуваних для отримання водорозчинної частини шихти, а також в кремнеземвісній частині. Це необхідно для розрахунку складу суміші. Крім того, в залежності від обраної схеми визначається щільність ТЕОС або кремнезолю, тому що ці компоненти зручно дозувати не за масою, а за об'ємом. Вхідний контроль проводиться при необхідності.

Для приготування водорозчинної частини всі компоненти, крім кремнеземвісних, в розрахунковій кількості поміщають в хімічну та термічно стійку ємність і розчиняють при нагріванні або без нього в дистильованій воді.

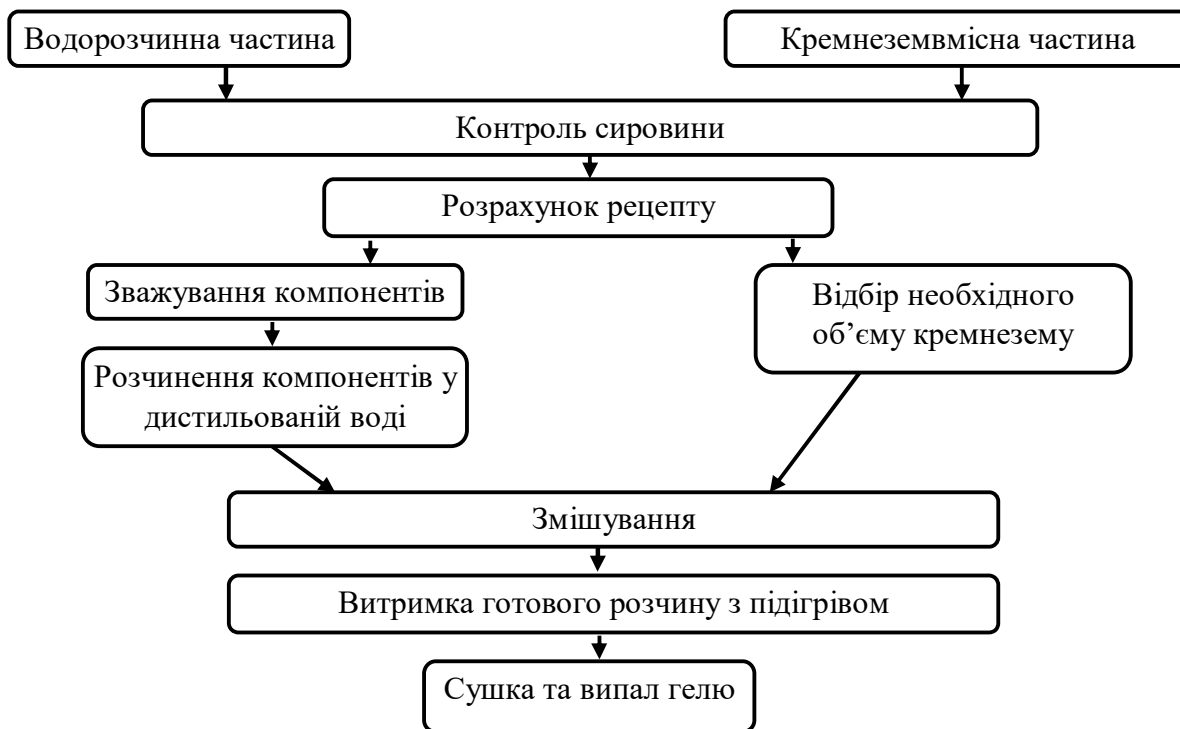


Рисунок 14 – Схема приготування золь-гель шихти з використанням кремнезолу

Кількість дистильованої води розраховують з урахуванням розчинності компонентів. Подальша процедура приготування золь-гель шихти залежить від виду кремнеземвмісної сировини.

Якщо діоксид кремнію буде вводиться ТЕОС, розчин підкислюють азотною кислотою до $pH \sim 2$ (розчин до підкислення не повинен характеризуватися сильними буферними властивостями). Далі в цей розчин при безперервному інтенсивному перемішуванні вливають невеликими порціями відміряний об'єм ТЕОС. Перемішування рекомендується проводити магнітною мішалкою. Кожну наступну порцію прибавляють після того, як попередня, «засвоїлась» розчином, що візуально виражається у відсутності розшаровування розчину після зупинки магнітної мішалки. Після введення всього необхідного об'єму ТЕОС, золь витримують при кімнатній температурі для завершення процесів гідролізу, золе- та гелеутворення. Для прискорення цих процесів рекомендується обережно підігрівати золь до температури $50 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$ на водяній бані.

Важливо пам'ятати, що ТЕОС – летюча соплука, неповнота його гідролізу може призвести до зниження вмісту SiO_2 в золь-гель шихті та склі щодо заданих значень. Тому його гідроліз необхідно здійснювати дуже ретельно.

Якщо діоксид кремнію вводять кремнеземом, то його відміряний об'єм вливають тонкою цівкою при безперервному перемішуванні в стакан, що містить водорозчинну частину. Процес супроводжується інтенсивним

утворенням гелю. Отриманий за одним із способів гель поміщають в термо- і корозійностійку ємність (наприклад, порцелянову, алюмінієву або фторопластову чашку). Нещільно накривають термостійкою кришкою і обережно, не допускаючи розбризкування, сушать до видалення видимих ознак вологи, періодично перемішуючи. Висушування із застосуванням СВЧ-енергії є переважним, оскільки матеріал при цьому не злипається і не грудкується.

Для остаточного видалення залишків вологи, розкладання органічної складової ТЕОС і засвоєння продуктів, використаних для приготування водорозчинної частини, порошок золь-гель шихти прожарюють при температурі до 600 °С протягом 30÷120 хв. Аморфну шихту, призначену для переплавки в платинових тиглях, слід прожарювати особливо ретельно, щоб уникнути пошкодження платинового тигля залишками вуглецьвмісних сполук або нітратів.

Скло з отриманої шихти варять за традиційною технологією в тиглях з кварцового скла, корунду, платини та інших матеріалів в електричних лабораторних печах.

3.3 Практична частина

Матеріали та інструменти, необхідні для проведення дослідів: скляний стакан з термостійкого скла, порцелянова чаша, водяна і піщана баня, шамотний тигель, силітова піч.

Реактиви: дистильована вода; гідроксид калію, борна кислота, кремнезоль, нітрати та оксиди металів і неметалів.

3.2.1 Синтез золь-гель шихти для варіння увіолевого скла

Увіолеве скло прозоре як для видимого світла, так і для ближнього ультрафіолетового випромінювання. Увіолеве скло використовується для світлофільтрів, колб ламп ультрафіолетового світла (лікувальні чи бактерицидні лампи, лампи для опромінення УФ-тверднучих полімерів та ін.), а також для скління деяких медичних установ і дитячих садків, особливо що знаходяться в північних широтах. За хімічним складом увіолеві стекла розрізняють: кварцове, боросилікатне та фосфосилікатне увіолеве скло, відмінною рисою яких є мінімальний вміст забарвлюючих оксидів (Fe_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 та ін.), тугоплавких та летючих компонентів (B_2O_3 , P_2O_5). Хімічний склад боросилікатного увіолевого скла та матеріали, рекомендовані для виготовлення золь-гель шихти наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Склад увіолевого скла та сировина для складання шихти

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	B ₂ O ₃
Вміст оксиду, мас. %	67,5	5	6,5	21
Складові шихти	Кремнезоль	Оксид алюмінію	Гідроксид калію	Борная кислота

Таке скло при синтезі з традиційної шихти схильне до формування шихтних каменів і тому має варитися при дуже високій температурі (близько 1570 °С). Для коректного дослідження властивостей необхідно отримати зразки високої якості: вільні від звилів, кристалічних включень чи бульбашок. Тому для варіння в лабораторних умовах таких стекол бажано використовувати золь-гель шихту.

Проведення експерименту

Наважку гідроксиду калію поміщають в хімічний термостійкий стакан і ретельно розчиняють в дистильованій воді. Туди ж поміщують наважку оксиду алюмінію, розчиняють при кип'ятінні та охолоджують (розчин 1).

Процес розчинення Al₂O₃ описується реакцією:



Борну кислоту розчиняють у воді та зливають з розчином 1 (утворюється розчин 2). Далі, відміряний об'єм кремнезолью невеликими порціями при ретельному перемішуванні вливають в розчин 2.

Після 5–10 хв витримки утворюється гель. Його перекладають в порцелянову чашку, нещільно накривають склом і ставлять на водяну баню. Після видалення значної кількості вологи, чашку поміщають на піщану баню і продовжують висушування. Сухий продукт в тій же чашці ставлять в муфельну піч і прожарюють при температурі 350 °С протягом 40 хв. З охолодженого порошку варять дослідні скла в печі з силітовими нагрівачами.

В отриманих стеклах визначають кількість твердих і газоподібних включень та порівнюють з даними для стекол, зварених з традиційної шихти, тобто складеної з кварцу, оксиду алюмінію, борної кислоти і поташу (табл. 5 і 6).

Скло із золь-гель шихти, зварене за низькотемпературним і короткотривалим режимом № 1, представленому в таблиці 3, виявилось повністю вільним від шихтних каменів.

Таблиця 5 – Режими варки та об'єм включень в склі із традиційної шихти для увіюлевого скла

Номер режиму	Режим варки для одержання увіюлевого скла						Об'єм включень, мм ³ /кг
	Засипка шихти		Провар шихти		Освітлення		
	Температура, °С	Тривалість, год	Температура, °С	Тривалість, год	Температура, °С	Тривалість, год	
1	1480	1,0	1500	1,0	1520	1,5	241,0
2	1480	1,5	1500	1,0	1520	1,5	214,8
3	1480	1,0	1520	1,0	1520	2,0	56,0
4	1480	1,0	1520	1,0	1540	2,0	18,1
5	1480	1,0	1520	1,0	1540	1,5	46,5
6	1480	1,0	1520	1,0	1540	2,0	18,5
7	1480	1,0	1520	1,5	1540	1,5	31,1

Таблиця 6 – Розподілення кристалічних включень в стеклах, які зварено за різними режимами з традиційної шихти для увіюлевого скла

Номер режиму	Кількість каменів, шт/кг	Відносна частка включень розміром, мм				
		0,05÷0,2	0,3÷0,5	0,6÷0,7	0,8÷1	більше 1
1	1231	0,548	0,285	0,022	0,089	0,059
2	4837	0,755	0,164	0,020	0,051	0,090
3	511	0,278	0,583	–	0,056	0,083
4	2612	0,890	0,103	–	0,060	–

3.2.2 Синтез золь-гель шихти для варіння фотохромного скла

Фотохромними називають такі скла, які при опроміненні яскравим світлом можуть зменшувати своє світлопропускання (темніти). Причому, у відсутності яскравого світла фотохромні стекла знову набувають прозорість. Причина фотохромних властивостей полягає в тому, що при інтенсивному опроміненні в фотохромних стеклах виділяються частки металів (наприклад, Ag, Cu), викликаючи потемніння скла. Зменшення інтенсивності світла призводить до розчинення часток металів, які раніше виділилися, і скло світлішає.

До складів фотохромних стекол пред'являють ряд чітких вимог. Так, склад фотохромного скла повинен мати мінімальні відхилення від заданого, а деякі домішки є недопустимими. Виконати зазначені умови при варінні з традиційної шихти вкрай важко, так як фотохромні стекла тугоплавкі, містять летючі і корозійно активні по відношенню до вогнетривів компоненти.

Фотохромні стекла отримують в натрієвоалюмоборосилікатній системі, його приблизний склад наведено в табл. 7.

Таблиця 7 – Хімічний склад фотохромного скла, мас. %

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Ag (заг)	F ^{-*}	Cl ^{-*}	Br ^{-*}	CuO*
60,1	20,0	9,5	10,0	0,4	0,84	0,1	0,17	0,016

*Барвник CuO (підсилювач чутливості до світла) і галогени дані понад 100 %.

Синтез в лабораторних умовах скла зі складом, адекватним заданому, скрутний через високу летючості сполук натрію і бору. Більш того, розплав проявляє високу корозійну активність по відношенню до вогнетривів. Найбільш корозійно активною і важкорозчинною частиною шихти для фотохромного скла є натрійборосилікатна складова, тому її доцільно синтезувати золь-гель методом. Інші компоненти домішують до сухої натрійборосилікатної частини шихти.

У таблиці 8 перераховані матеріали, рекомендовані для виготовлення золь-гель методу натрієвоборосилікатної складової.

Так як до фотохромним стеклам ставляться специфічні вимоги щодо інтенсивності потемніння після стандартного опромінення і швидкості просвітління, що отримується золь-гель шихта повинна мати заданий окислювально-відновний потенціал. Це досягається шляхом заміни частини нітрату натрію на його карбонат.

Таблиця 8 – Сировинні матеріали, використані для приготування золь-гель шихти

Оксид	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃
Складові шихти	Кремнезоль	Нітрат або карбонат натрію	Борна кислота

Проведення експерименту

Зважуємо розраховану кількість нітрату і / або карбонату натрію та борної кислоти в хімічному термостійкому стакані на аналітичних вагах і ретельно розчиняємо їх в відміряній кількості дистильованої води. В цей розчин при ретельному перемішуванні вливають невеликими порціями відміряний об'єм кремнезоль.

Отриманий колоїдний розчин (золь) перетворюється в гель впродовж 1–30 хв витримки залежно від температури навколишнього середовища. Гель висушують, термооброблюють при температурі 250–300 °С та охолоджують на повітрі до кімнатної температури.

До охолодженого порошку дошихтовують інші компоненти (оксид алюмінію, карбонат кальцію, оксид міді, фотохромні добавки, оксид олова) і ретельно розтирають у ступці. Скло варять у корундових тиглях, далі

формують необхідні заготовки. У синтезованих заготовках підраховують число включень і порівнюють результати з даними для скла, отриманого з традиційної шихти, тобто на основі кварцу, борної кислоти, соди і глинозему.

При дотриманні технології приготування золь-гель складової шихти і при ретельному перемішуванні з іншими компонентами включення в експериментальних стеклах відсутні. Аналіз ступеня корозії вогнетрива тигля проводять за концентрацію оксиду алюмінію, який перейшов з тигля в розплав. Нижче приводяться практично отримані дані (табл. 9).

Таблиця 9 – Кількість оксиду алюмінію в аморфній фазі

Серія	Шихта	Режим варки при засипці		Надійшло Al_2O_3 з вогнетрива, мас. %
		Температура, °C	Тривалість, хв	
1	ЗГШ	1 200	20	2,64
	ТШ		40	4,04
2	ЗГШ	1 350	20	3,20
	ТШ		40	4,10
3	ЗГШ	1 350	20	2,73
	ТШ		40	4,11

Для всіх серій (табл. 9) освітлення здійснювалося при температурі 1 450 °C протягом 180 хвилин.

Масовий вміст оксиду алюмінію в склі з традиційної шихти (далі ТШ) і золь-гель шихти (далі ЗГШ).

Виходячи з практичних даних, можна зробити висновок, що, використання золь-гель шихт не тільки дозволяє практично повністю виключити непровар в склі, а й знизити корозію вогнетрива тигля.

3.3 Оформлення звіту

До звіту за проведеною лабораторною роботою заносяться хімічний та шихтовий склад дослідних стекол, параметри синтезу та кількість включень в зразках.

3.4 Питання для самоконтролю

1. Надайте визначення поняття золь та опишіть структуру частки золю.
2. Назвіть відмінності золю від гелю.
3. Надайте визначення поняття гель. Які методи гелеутворення ви знаєте?
4. Які хімічні процеси перебігають в процесі гідролізу ТЕОСа?

5. Опишіть сутність золь-гель технології одержання шихти та покриттів.
6. Опишіть відомі вам схеми приготування золь-гель шихти. В чому їх подібність та відмінність?
7. Назвіть переваги та недоліки золь-гель шихти.
8. Для синтезу яких стекол доцільно використовувати золь-гель технологію?
9. Наведіть вимоги до вихідних матеріалів для золь-гель технології.

5.Список літератури

1. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики: учебное пособие. – Харьков : Гелиос, 2011. – 276 с.
2. Шабанова Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

МОДИФІКУВАННЯ СКЛА ТОНКИМИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРИТТЯМИ

4.1 Теоретична частина

Сучасні будівництво, харчова, медична, оптична та інші промисловості вимагають скла і скломатеріали з покращеними властивостями (підвищеною міцністю, твердістю, хімічною стійкістю, з високим поверхневим опором та ін.), а також з розширеним комплексом властивостей (відбиваючі ІЧ-випромінювання, гідрофобні, з особливими спектральними характеристиками, само- та легкоочисні, електропровідні, електрохромні та ін). Найбільш простим способом реалізації зазначених властивостей є нанесення відповідних функціональних покриттів.

Всі існуючі методи нанесення тонкошарових покриттів умовно поділяються на *фізичні* та *хімічні*.

Найбільш поширеним варіантом фізичного методу є нанесення металевих, оксидних, нітридних покриттів шляхом осадження на скляну підкладку визначених сполук з газової фази. Газову фазу формують шляхом випаровування відповідних речовин у вакуумі або контрольованому газовому середовищі. До фізичних методів нанесення покриттів на скло, які застосовуються в скляній промисловості, відносять катодне, магнітронне та плазмове напилення.

Основною перевагою вказаного методу є практично необмежені можливості у створенні багатошарових покриттів, наприклад, низькоемісійних. До недоліків методу газофазного осадження можна віднести: по-перше, потреба у високовартісному, енергоємному обладнанні і, по-друге, недостатню механічну міцність сформованих покриттів (такі покриття називаються «м'якими»).

Серед хімічних методів нанесення покриттів слід виділити золь-гель технологію.

Сутність золь-гель методу модифікування стекол полягає в нанесенні на поверхню скла тонкого шару вихідного розчину плівкоутворюючих компонентів. Оскільки до складу розчину вводиться каталізатор гідролізу, він вже містить частинки золю, які на поверхні скляної підкладки агрегуються в гель при випаровуванні розчинника. Внаслідок дуже малої товщини сирого (непрожареного) гель-покриття і його аморфності подальша термообробка

(спікання) при невисоких температурах призводить до формування однорідної плівки з досить високою твердістю.

При нанесенні золь-гель покриття на розігріте скло плівка формується одразу, тому додаткова термообробка скла не потрібна.

До переваг золь-гель технології нанесення функціональних покриттів відносяться:

- просте та маловартісне обладнання;
- низькі витрати енергоресурсів;
- висока механічна міцність одержуваних покриттів («тверді покриття»).

Головним недоліком золь-гель методу є висока трудомісткість та складність одержання багат шарових та металічних покриттів.

При нанесенні покриттів за золь-гель технологією, на відміну шихт, одержаних за цією ж технологією, для приготування розчинів використовують низькокиплячі та малотоксичні розчинники (наприклад, етиловий спирт, ацетон) та використовують тільки кремнійорганічні сполуки (тетраетоксисилан, тетраметоксисилан та ін.). Основною вимогою до вихідних речовин, які при подальшій термообробці повинні утворити покриття, є їх розчинність в органічних розчинниках. Тому вихідні речовини вводять в формі солей або елементоорганічних з'єднань, розчинних в обраному органічному розчиннику. У якості каталізаторів для пришвидшення процесів золеутворення використовують кислоти, які додають у вихідний розчин до досягнення показнику кислотності $pH \sim 2$. При чому аніон кислотного залишку обраної кислоти повинен співпадати з аніоном солі, яку використовують при нанесенні покриття. Тобто, при використанні хлоридів, як каталізатор обирають хлоридну кислоту (HCl), а при використанні нітратів – нітратну кислоту (HNO₃).

Готовий розчин вихідних сполук у ацетоні чи спирту з каталізатором золеутворення має назву плівкоутворюючий розчин (далі ПУР).

4.2 Практична частина

4.2.1 Контроль параметрів розчинів

Наносять плівкоутворюючі розчини на скло методами центрифугування, пульверизації, обливу або шляхом занурення скляної підкладки в розчин. Якщо нанесення розчинів проводиться на холодне скло ($T \leq 25 \text{ }^\circ\text{C}$), то випал покриттів проводиться при відносно невисоких температурах (до T_g скла, тобто для листового скла – 500–550 $^\circ\text{C}$) протягом близько 30– 60 хв. Можливі два варіанти технології приготування плівкоутворювального розчину – для масового і одиничного отримання виробів з покриттями (рис. 15, 16).

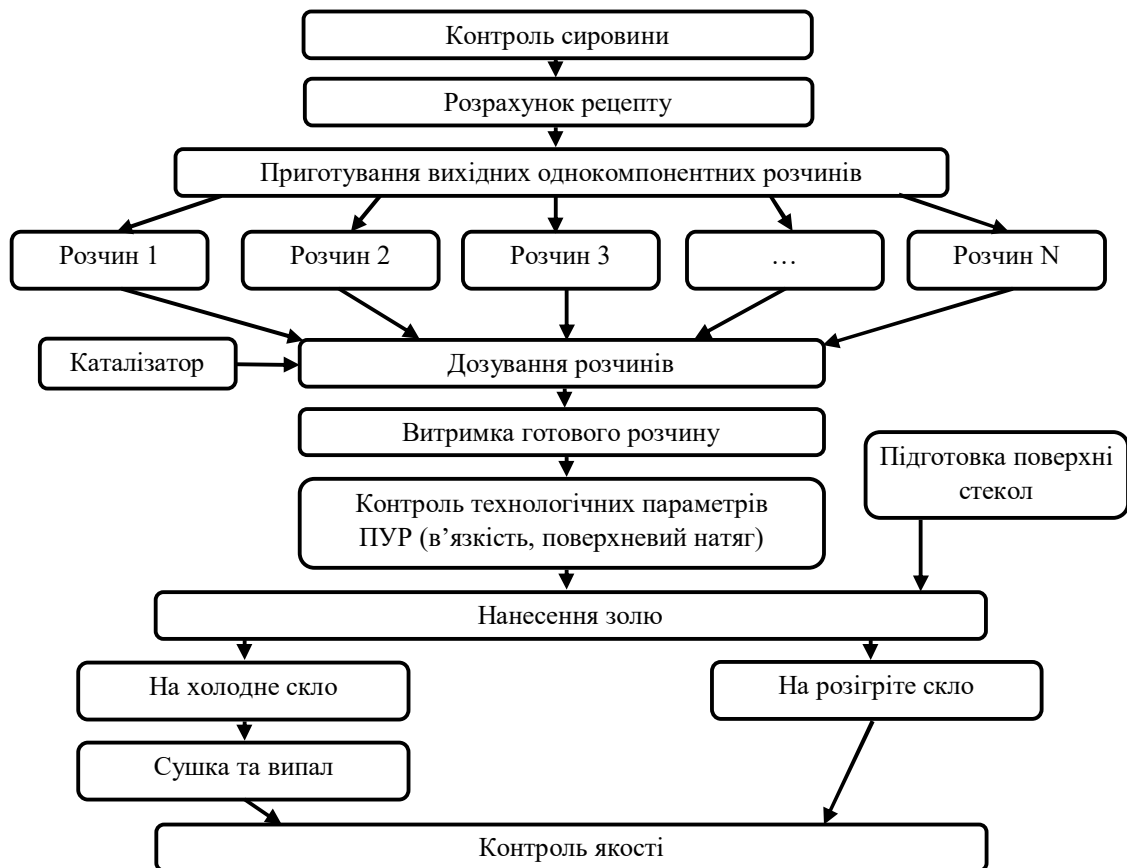


Рисунок 15 – Технологічна схема одержання стекол з золь-гель покриттями

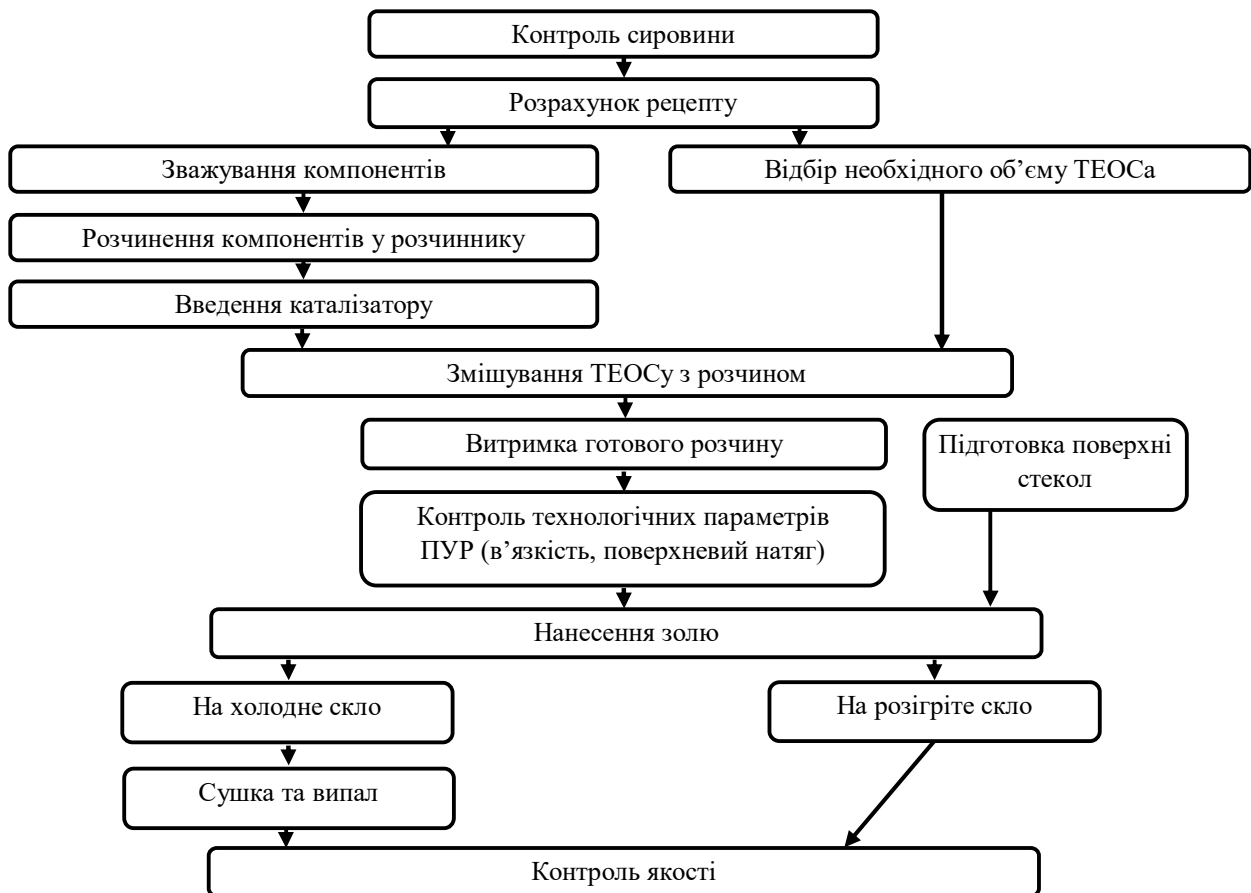


Рисунок 16 – Технологічна схема одержання стекол з золь-гель покриттями

Відмінність між цими двома варіантами полягає в тому, що в першому випадку для кожного компонента готується окремий розчин, які потім, для формування робочого розчину, дозуються за об'ємом, а не за масою. Другий же варіант частково повторює схему приготування золь-гель шихти на основі ТЕОС.

При відпрацюванні технологічних параметрів синтезу або оптимізації співвідношення компонентів доцільно використовувати першу схему (рис. 15), яка дозволяє за менший час підготувати велику серію зразків з різними золь-гель покриттями. В свою чергу, друга схема (рис. 16), як правило, використовується для виготовлення одиничних (тестових, еталонних) зразків.

Контроль вихідних сировинних матеріалів передбачає визначення щільності тетраетоксисилану, а також вмісту в ньому основної речовини та домішок. Для інших матеріалів визначається хімічний склад. Контроль сировини проводиться при зміні сировинних матеріалів, використанні інших нових партій сировини та за необхідності.

При розрахунку рецептури золю, спираючись на склад покриття та концентрацію плівкоутворюючих сполук, визначають необхідні кількості сировинних матеріалів та об'єми кожного з розчинів. При цьому враховують, що чим менше сумарна концентрація плівкоутворюючих компонентів, тим менше товщина покриття, що формується.

Після відмірювання необхідної кількості кожного з однокомпонентних розчинів (у відповідності до рецепту) їх змішують, додають каталізатор до досягнення показнику кислотності розчину на рівні $pH \sim 2$ та витримують плівкоутворюючий розчин до утворення в ньому золю.

Контроль в'язкості проводять капілярним методом, а поверхневий натяг визначають за методом падаючої краплі (рис. 3) для визначення оптимальних режимів нанесення.

Для визначення в'язкості капілярним методом вимірюють час витікання визначеного об'єму рідини через капілярні трубки певного діаметру. Динамічну в'язкість розраховують шляхом перемноження часу витікання, калібрувальної сталої віскозиметру та густини рідини.

Оскільки плівкоутворюючі речовини гідролізується додаванням води, необхідно стежити, щоб перед виміром віскозиметр був ідеально сухим. Після закінчення вимірювань віскозиметр ретельно промивають тим розчинником, який використовували для приготування золю, і висушують.

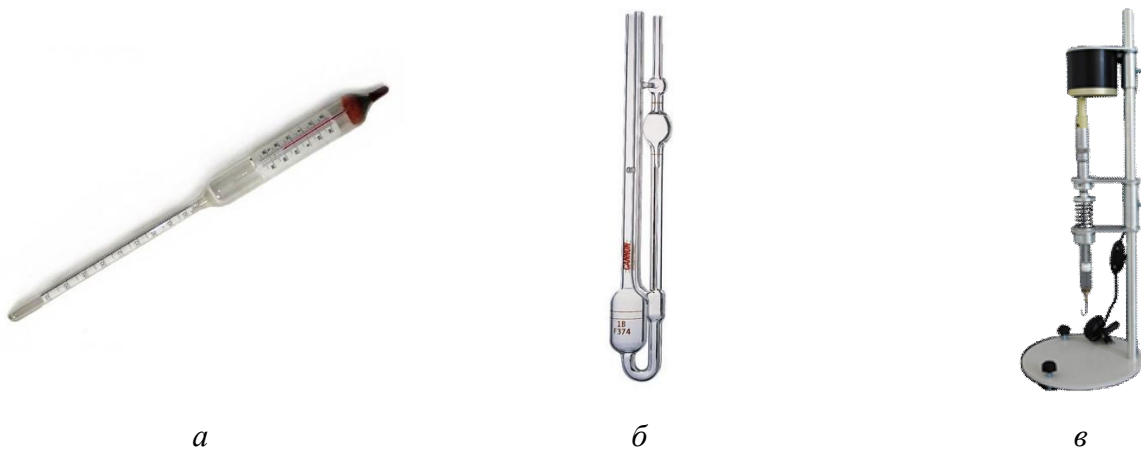


Рисунок 17 – Обладнання для контролю параметрів ПУР:
a – ареометр; *б* – віскозиметр; *в* – сталагмометр

Поверхневий натяг розчинів контролюють за допомогою сталагмометру, який представляє собою піпетку з капіляром та відполірованим майданчиком на кінці (рис. 17 а). Його заповнюють тестовою рідиною та при витіканні через капіляр рідини, між початковою та кінцевою мітками, лічать кількість крапель. Масу однієї краплі розраховують за формулою:

$$m = V \cdot \rho / n,$$

де V – об'єм рідини, яка витекла, м³;

ρ – густина рідини, кг/м³;

n – кількість крапель.

Поверхневий натяг рідини σ (Н/м) розраховують за формулою:

$$\sigma = mg / (2n r),$$

де r – радіус капіляру, м;

g – прискорення вільного падіння (9,8), м/с².

Перед нанесенням покриття поверхню стекл ретельно обробляють: миють зі знежирюючим засобом, ретельно промивають в дистильованій воді, потім в спирті та сушать. При цьому на поверхні не повинно залишитися пилу, слідів жиру або інших забруднювачів.

Слід зазначити, що при нанесенні плівкоутворювального розчину, що має кімнатну температуру, на розігріте скло може спостерігатися руйнування зразка. З цієї причини температура розігріву повинна відповідати термостійкості скла. Більш того, максимальна температура не повинна перевищувати T_g , в іншому випадку зразок деформується.

Ефективність застосування золь-гель покриттів можна ілюструвати шляхом порівняння основних фізико-хімічних властивостей стекол без покриття та з ним (табл. 11)

Таблиця 11 – Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості вихідних стекол та стеклов з покриттями одержаними за золь-гель методом

Показник	Зразок	
	Вихідне скло	Скло з покриттям
Колір	Безбарвний	Золотисто-жовтий
Коефіцієнт відбиття, %	6	45
Загальне світлопропускання у видимій частині спектру, %	86	58–70
Межа міцності, МПа	90	162–176
Твердість	1	0,99
Втрата маси при стиранні (абразивостійкість), г/см ²	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$(3,8-6,4) \cdot 10^{-3}$
Стійкість до водяної пари	гарна	
Стійкість до дії кислот	гарна	

Згідно з наведеними даними, скло з нанесеним, за золь-гель технологією, покриттям характеризується підвищеним коефіцієнтом відбиття та дещо зниженим світлопропусканням у видимій частині спектру тобто може використовуватися як сонцезахисне. Воно запобігає швидкому перегріву приміщень сонячним світлом та поряд з підвищенням, майже в двічі, міцності та абразивостійкості, може ефективно використовуватися для скління будівель в регіонах з високою середньорічною температурою.

4.2.2. Контроль скла з покриттям

Для покриттів одержаних за золь-гель технологією обов'язковим етапом є визначення основних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей (табл. 12). Для вимірювання показника заломлення і товщини плівки застосовують еліпсометри (рис. 18).

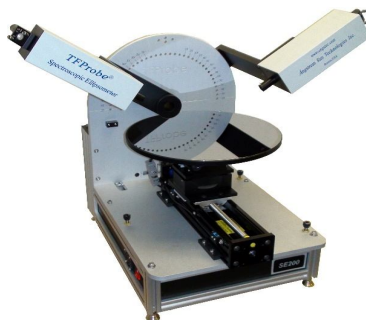


Рисунок 18 – Зовнішній вигляд еліпсометру

Таблиця 12 – Властивості модифікованих скляних виробів які контролюються і основне обладнання для цього

Контрольований параметр	Оборудование для контролю
Зовнішній вигляд	Візуально
Показник заломлення і товщина	Еліпсометр
Коефіцієнт дзеркального відображення	Спектрофотометри з приставкою для вимірювання коефіцієнта відбиття
Спектральне світлопропускання	Спектрофотометри СФ-46, СФ-56 та ін.
Загальне світлопропускання	Інтегральний фотометр ІФ-16, ФМ-94
Мікротвердість	ПМТ-3
Міцність при згині	УМ-2
Мікроструктура	Світловий та електронний мікроскопи
Структурно-фазові перетворення	Дериватограф, дифрактометр рентгеновский ДРОН
Хімічна стійкість	Спеціальна методика, в залежності від призначення виробу
Абразивна стійкість	Лабораторний шліфувальний станок

Еліпсометрія – сукупність методів вивчення поверхонь рідких і твердих тіл за станом поляризації світлового пучка, відбитого цією поверхнею та заломленого на ній. Залежність між оптичними константами шару та параметрами еліптичної поляризації світла встановлюються на підставі формул Френеля. Як джерело світла в еліпсометрії використовується монохроматичний промінь лазера. На рисунку 18 показана зовнішній вигляд еліпсометру.

Загальне (інтегральна) світлопропускання зразків з плівками вимірюють за допомогою інтегрального фотометра, схема якого наведена на рисунку 13 Лампа розжарювання, що працює від стабілізованого джерела живлення, через конденсор висвітлює діафрагму, яка встановлена у фокусі об'єктива. Перед діафрагмою знаходиться зелений світлофільтр. Близько об'єктива розташована ірисова діафрагма, регулююча ширину світлового пучка. Додаткова лінза зображує діафрагму в своєму задньому фокусі. Випробуваний зразок скла встановлюють на столику так, щоб відбитий від нього світло не потрапляло в лінзу (рис. 19).

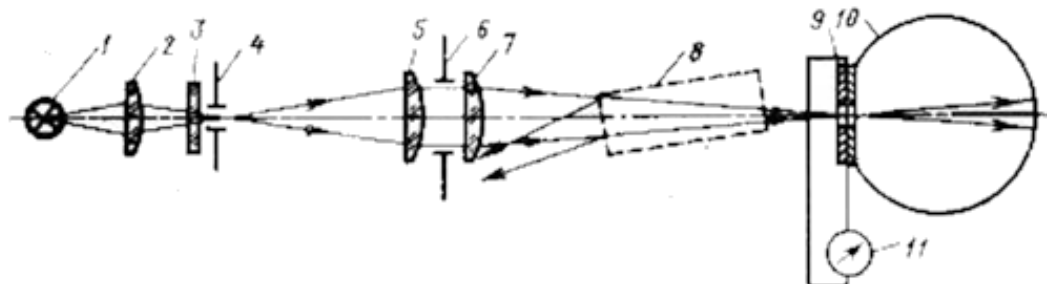


Рисунок 19 – Схема фотометрической установки для вимірювання світлопоглинання скла:

- 1 – лампа розжарювання, 2 – конденсор, 3 – зелений світлофільтр; 4 – діафрагму,
- 5 – об'єктив, 6 – ірисова діафрагма, 7 – додаткова лінза; 8 – зразок скла,
- 9 – селеновий фотоелемент, 10 – порожниста куля; 11 – мікроамперметр

Як приймач світла використовується фотометричний порожниста куля 10 діаметром 100 мм з білою матовою внутрішньою поверхнею. У стінку куля вбудований селеновий фотоелемент 9 площею 10 см², що має в центрі отвір діаметром близько 15 мм. Для вимірювання фотострумів рекомендується мікроамперметр 11 з тіньовою стрілкою, типу М-91, з межами вимірюваних значень від 0 до 10 мА.

Освітленість фотоелементи пропорційна світловому потоку, що входить в кулю, тому коефіцієнт пропускання τ_A виражається відношенням:

$$\tau_A = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{U}{U_0}$$

де Φ и Φ_0 – світловий потік при безперешкодному проходженні пучка світла в кулю та при проходженні пучка через випробуваний зразок, відповідно;
 U та U_0 – показання гальванометра при безперешкодному проходженні пучка світла в кулю та проходженні пучка через випробуваний зразок, відповідно.

Мікротвердість за Віккерсом визначають за величиною діагоналі при вдавлюванні зі стандартним навантаженням 1 Н у дослідний зразок алмазної піраміди приладу ПМТ-3 (рис. 20).



Рисунок 20 – Прилад ПМТ-3

В загальному випадку покриття одержані за золь-гель технологією виявляють зміцнюючу дію, що дуже важливо для архітектурно-будівельного скла. Такий ефект може бути пояснений «заліковуванням» дефектів поверхні скляної підкладки тонкою плівкою.

Вивчення мікроструктури, яка надає вирішальний вплив на властивості плівок, проводять за допомогою світлової та електронної мікроскопії та, для підтвердження результатів диференціально-термічного та рентгено-фазового аналізів.

Визначення хімічної стійкості золь-гель покриттів проводиться в рідинах, які імітують середовище можливої експлуатації виробів чи у стандартних рідинах. Так, хімічну стійкість оцінюють по відношенню до дії розчину соляної кислоти, приготованого з 30 см³ соляної кислоти з щільністю 1,19 г/см³ і 970 см³ дистильованої води та 0,1 %-го розчину гідроксиду натрію марки «х.ч.».

До ретельно очищених зразків розміром не менше 100 мм на 100 мм до поверхні, на яку нанесено покриття, приклеюють ущільнювальною мастикою скляний циліндр і наповнюють його одним з розчинів на висоту 20±1 мм. Вихідні зразки не повинні мати, за зовнішнім оглядом, дефектів. Розчини зі зразками витримують при температурі 20±5 °С протягом 7 діб. Через 4 доби розчини оновлюють. Через 7 діб розчин виливають, скляний циліндр знімають, поверхню скла протирають спиртом і висушують.

Зразки скла вважають хімічно стійкими до дії окремих розчинів, якщо при огляді поверхні, що випробовується з відстані 25±5 см при денному світлі на ній не виявлено зміни в порівнянні з вихідною поверхнею.

Оскільки безпосереднє вивчення плівок ускладнено у зв'язку з їх малою товщиною, а багаторазове нашарування покриттів з метою збільшення товщини покриття є трудомістким і спотворює результати, можна рекомендувати проводити згадані дослідження для порошків, отриманих обробкою плівкоутворюючих рідин, що включає одну або кілька стадій: випарювання розчинника, сушка та термообробка. Однак, структурно-фазові перетворення в порошках і тонких плівках протікають по-різному, але при строго фіксованій термообробці вони дуже подібні, тобто послідовність та характер протікання процесів в порошках близькі до таких в плівках.

Для проведення дослідницьких робіт розроблена спеціальна методика оцінки хімічної стійкості золь-гель покриттів. Вона заснована на зміні товщини плівки до (h_0) та після (h_1) впливу дослідного середовища, яку вимірюють за допомогою еліпсометру. Для оцінки стійкості до дії кислоти зразок з покриттям витримують протягом 30 хв в 0,1 Н розчині HNO₃ або HCl. Після травлення зразок промивають дистильованою водою та висушують.

В більшості випадків товщина плівки після витримки в дослідних рідинах буде менше ніж товщина плівки до витримки. Однак, в окремих випадках може

бути і навпаки, що пояснюється набухання плівки. Для усунення ефекту набухання плівки зразок випалюють та знову визначають товщину плівки.

Хімічну стійкість K визначають за формулою:

$$K = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \times 100 \%$$

Відповідно до наведеної вище формули, що виражає відносне зменшення товщини в відсотках, хімічна стійкість тим вище, чим ближче значення K до нуля. Подібним чином можна оцінювати стійкість плівок до дії будь-яких інших агентів (лугів, води, органічних речовин, миючих засобів).

Абразивна стійкість (втрата маси при стиранні), визначається швидкістю шліфування в $\text{мг}/\text{см}^2$ при визначених умовах шліфування (тиск на зразок, тип абразиву, його зернистість, швидкість шліфування). Ця властивість є дуже важливою, оскільки прозорий матеріал, який використовується у склінні, піддається абразивній дії пилу з повітря, особливо у крупних мегаполісах, і потребує систематичної очищення і протирання з метою видалення понижуючих світлопропускання забруднень.

4.3 Оформлення звіту

До звіту за проведеною лабораторною роботою заносяться методика проведення та результати досліджень властивостей розчинів та покриттів обраних викладачем для кожної окремої робочої групи.

4.4 Питання для самоконтролю

1. Чим відрізняються плівки, одержані за фізичним та хімічним методом?
2. Яку сировину застосовують для приготування плівкоутворюючих розчинів?
3. Опишіть процес «старіння» плівкоутворюючих розчинів.
4. За якими показниками та навіщо контролюють плівкоутворюючі розчини?
5. Яке обладнання можуть використовувати при контролі плівкоутворюючих розчинів?
6. Які механічні властивості покриттів контролюють та за допомогою якого обладнання?

7. Опишіть які методи використовуються для визначення хімічної стійкості плівкових покриттів.

8. Які оптичні властивості покриттів контролюють та за допомогою якого обладнання?

4.5. Список рекомендованої літератури

1. Семченко Г. Д. Современные процессы в технологии конструкционной керамики: учебное пособие. – Харьков : Гелиос, 2011. – 276 с.

2. Шабанова Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

3. Семченко Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Харьков : БИ., 1997. – 144 с.

Виробничо-практичне видання

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт
з навчальної дисципліни

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

*(для студентів 2 курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

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

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. І. Фесенко*

План 2020, поз. 101 М.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 3,4.
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.