

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Т. А. Донцова

ІННОВАЦІЙНІ НЕОРГАНІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для студентів,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2018

Рецензенти: *Лавриненко О. М.*, старш. наук. співроб., д-р хім. наук, пров. наук. співроб. Інституту проблем матеріалознавства НАН України
Рудь О. Д., професор, доктор фіз.-мат. наук, завідувач відділу Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Відповідальний редактор *Астрелін І. М.* доктор технічних наук, професор

*Гриф надано Вченою радою КПП ім. Ігоря Сікорського
 (протокол № 9 від 01 листопада 2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Донцова Тетяна Анатоліївна, кандидат хімічних наук, доцент

ІННОВАЦІЙНІ НЕОРГАНІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

Інноваційні неорганічні технології [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / Т. А. Донцова ; КПП ім. Ігоря Сікорського ; уклад. Т. А. Донцова – Електронні текстові дані (1 файл: 7,0 Мбайт). – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 291 с.

Анотація

В підручнику розглянуто такі теми: сучасні тенденції прогресу у технологіях неорганічних речовин для різних галузей промисловості, зокрема, наукоємних технологіях, традиційні та спеціальні методи одержання спеціального призначення матеріалів (наноматеріалів) та сучасні технології охорони довкілля. Наведено методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт містять теоретичні відомості та порядок їх виконання, надано рекомендації для підготовки аналітичного огляду та курсової роботи. Додатково у підручнику висвітлено рекомендації щодо самостійного його вивчення кредитного модуля «Інноваційні неорганічні технології». Матеріал забезпечує вивчення дисципліни «Інноваційні неорганічні технології», а також сприяє повному засвоєнню курсу за умови дистанційного вивчення дисципліни. Для студентів и аспірантів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», а також викладачів та науково-педагогічних працівників.

© Донцова Т.А., 2018

© КПП ім. Ігоря Сікорського, 2018

ЗМІСТ

ВСТУП	7
Розділ 1. СУЧАСНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН УКРАЇНИ.....	9
Запитання та завдання до самоконтролю	17
Розділ 2. ФУНКЦІОНАЛЬНІ НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ. СИНТЕЗ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	18
2.1. Класифікація та характеристика нових високоефективних та функціональних матеріалів	18
2.2. Методи синтезу неорганічних функціональних матеріалів	27
2.2.1. Методи отримання функціональних матеріалів із рідкої фази.....	28
2.2.2. Хімічне осадження з розчинів	29
2.2.3. Синтез золь–гель методом	37
2.2.4. Гідротермальний синтез.....	43
2.2.5. Кріохімічна технологія	45
2.2.6. Технології газозфазного та плазмохімічного синтезу функціональних порошків	46
2.2.7. Отримання матеріалів із газової фази.....	54
2.2.8. Темплатний синтез.....	60
2.3. Методи дослідження функціональних матеріалів	62
Питання до самоконтролю	75
Розділ 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК, ЕЛЕКТРОННА ТА РЕАЛЬНА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ	77
3.1. Хімічний зв'язок	77
3.2. Структура та властивості речовин з різними типами хімічного зв'язку.....	78
3.3. Електронна структура.....	84
3.4. Дефекти у кристалах.....	88
Питання до самоконтролю	91
Розділ 4. НАПІВПРОВІДНИКИ: ХІМІЧНІ СЕНСОРИ, ФОТОКАТАЛІЗАТОРИ, КВАНТОВІ ТОЧКИ	93
4.1. Хімічні сенсори	93
4.2. Фотокаталізатори	102

4.3. Квантові точки.....	112
Питання до самоконтролю	120
Розділ 5. НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ.....	121
5.1. Класифікація наноматеріалів	123
5.2. Наноефекти в природі.....	137
5.3. Приклади наноматеріалів	139
Питання до самоконтролю	147
Розділ 6. МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ.....	149
6.1. Класифікація магнітних матеріалів.....	149
6.2. Нанорозмірні магнітні матеріали	151
6.3. Використання магнітних матеріалів	153
Питання до самоконтролю	157
Розділ 7. РЕЧОВИНИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	158
7.1. Загальна характеристика біоматеріалів неорганічного походження	158
7.2. Біоматеріали на основі фосфатів кальцію	166
Питання до самоконтролю	178
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ.....	179
Лабораторна робота № 1. Синтез цирконій (IV) оксиду гомогенним осадженням та вплив температури кінцевої обробки на питому площу поверхні.....	179
Стислі теоретичні відомості	179
Експериментальна частина	182
Контрольні запитання.....	187
Лабораторна робота № 2. Гідротермальний синтез золів ZrO_2 та SnO_2 та дослідження їх розмірів турбідиметричним методом.....	188
Стислі теоретичні відомості	188
Експериментальна частина	191
Контрольні запитання.....	194
Лабораторна робота № 3. Синтез стануму (IV) оксиду темплатним золь-гель методом та визначення його питомої площі поверхні.....	195
Стислі теоретичні відомості	195
Експериментальна частина	198

Контрольні запитання.....	203
Лабораторна робота № 4. Синтез стануму (IV) оксиду та дослідження його оптичних властивостей	203
Стислі теоретичні відомості	203
Експериментальна частина	206
Контрольні запитання.....	210
Лабораторна робота № 5. Синтез титану (IV) оксиду та дослідження його адсорбційних і фотокаталітичних властивостей.....	210
Стислі теоретичні відомості	211
Експериментальна частина	216
Контрольні запитання.....	220
Лабораторна робота № 6. Моделювання кінетики та адсорбції барвників з водних розчинів	221
Стислі теоретичні відомості	221
Експериментальна частина	223
Контрольні запитання.....	237
Лабораторна робота № 7. Синтез магнітної рідини та магнітних сорбентів на її основі	237
Стислі теоретичні відомості	238
Експериментальна частина	240
Контрольні запитання.....	244
Лабораторна робота № 8. Синтез гідроксидапатиту та встановлення молярного співвідношення Са/Р в ньому	244
Стислі теоретичні відомості	245
Експериментальна частина	248
Контрольні запитання.....	253
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНОГО ОГЛЯДУ.....	255
Зміст та структура огляду.....	255
Правила оформлення огляду.....	256
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ КУРСОВОЇ РОБОТИ	257
Загальні положення.....	257
Вимоги до змісту курсової роботи	258
Вимоги до структури курсової роботи	259

Приблизний перелік тем на курсову роботу	265
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО САМОСТІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ	267
Загальні положення.....	267
Особливості самостійного вивчення дисципліни	268
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	270
ДОДАТКИ.....	279
Додаток 1. Технічні характеристики спектрофотометра UV-5800 РС	281
Додаток 2. Використання програми MetaSpec Pro для визначення ширини забороненої зони.....	282
Додаток 3. Калібрувальний графік.....	287
Додаток 4. Характерні частоти поглинання для ГАП.....	288
Додаток 5. Титульний аркуш аналітичного огляду	289
Додаток 6. Титульний аркуш курсової роботи	290
Додаток 7. Завдання на курсову роботу	291

ВСТУП

Підручник з дисципліни «Інноваційні неорганічні речовини» розроблено згідно з навчальним планом підготовки магістрів і призначено надати студентам досвід у новітніх технологіях одержання функціональних матеріалів (біонеорганічних та магнітних матеріалів, наноматеріалів, фотокаталізаторів, сенсорів тощо) та специфічних технологіях, що спрямовані на охорону довкілля.

Дисципліна «Інноваційні неорганічні технології» належить до навчальних дисциплін професійної підготовки і є базовою для профілюючих дисциплін у навчальному плані підготовки магістрів професійного спрямування «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» та складається з двох кредитних модулів: «Інноваційні неорганічні технології» та курсової роботи. Метою підручника є поглиблено подати лекційний курс та надати методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт, аналітичного огляду, курсової роботи та самостійного вивчення дисципліни.

Лекційний курс містить 2 розділи, в яких передбачено розгляд процесів синтезу неорганічних функціональних матеріалів: магнітних й біоматеріалів, фотокаталізаторів і сенсорів та охорони довкілля із застосуванням цих новітніх неорганічних функціональних матеріалів. Наведені в навчальній програмі розділ 1 «Сучасні передові неорганічні технології у промисловості» поданий в розділах 2-7 цього підручника, а розділ 2 «Сучасні передові технології для охорони довкілля» – в розділі 4. Висвітлено сучасні тенденції прогресу в технологіях неорганічних речовин для різних галузей промисловості, зокрема, наукоємних технологіях; традиційні та спеціальні методи одержання функціональних матеріалів (наноматеріалів); сучасні технології охорони довкілля.

У межах дисципліни «Інноваційні неорганічні технології» окрім лекційних занять передбачено лабораторні заняття, тому у підручнику

додатково наведено методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт. Згідно з програмами для вивчення дисципліни «Інноваційні неорганічні технології» студенти самостійно готують аналітичний огляд з презентацією в середовищі Power Point, отже, в підручнику наведено рекомендації щодо його підготовки. Також, наведені рекомендації до виконання курсової роботи дозволять якісно виконати самостійну навчально-наукову роботу. За умови дистанційного вивчення дисципліни висвітлено рекомендації щодо самостійного її вивчення.

Отже, підручник навіть під час самостійного вивчення дисципліни дає змогу студентам опанувати теоретичними знаннями з основ теорії й методів хіміко-технологічних досліджень в технології тонкого неорганічного синтезу, набутти сучасних уявлень про перспективи і основи нанотехнологій, принципи моніторингу, оцінки впливу хімічних технологій на стан природного середовища й охорону живої природи, знання й застосування на практиці принципів побудови екологічно чистих виробництв, розуміння соціальних і екологічних наслідків своєї професійної діяльності, що допомагає їм орієнтуватися у прикладних аспектах одержання функціональних матеріалів, як «розумні» матеріали, біоматеріали, композиційні матеріали, наноматеріали, які використовують у різних галузях промисловості та повсякденному побуті.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНА ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН УКРАЇНИ

Розвиток хімічного комплексу України був досить складним. Так, перші хімічні виробництва в Україні були кустарного типу і на їх розвиток впливав іноземний капітал. Через цей факт багато відкриттів, що були зроблені у 19 столітті, не знаходили практичного застосування. До революції розвинулись лише окремі (поодинокі) підприємства. А потужний хімічний комплекс в Україні розвився вже за Радянські часи. Хімічна галузь в Україні в той час виробляла до 20 % хімічної продукції і була на II місці у Союзі [1].

Розпад Радянського Союзу призвів до кризи у промисловості України, в тому числі, й в хімічній промисловості. В 1991–1999 роках хімічна галузь перебувала у глибокій кризі. Але в цей час розпочалась масова приватизація хімічних підприємств, після закінчення якої хімічна галузь показала позитивні тенденції – щорічний приріст виробництва становив більше ніж 6 %. Сучасний хімічний комплекс України нараховує більше 200 промислових підприємств та об'єднань, 26 науково-дослідних та проектних інститутів. У структурі промислового виробництва України хімічна промисловість займає 6 місце. Промисловістю виробляється біля 20 тисяч найменувань різноманітної хімічної продукції.

Отже, хімічний комплекс – один із провідних у структурі сучасної економіки будь-якої країни. Від його розвитку, як і розвитку машинобудування, залежить науково-технічний процес.

Особливістю й основними завданнями хімічного комплексу є:

1. Забезпечення народного господарства матеріалами з наперед визначеними властивостями, певної якості і в необхідній кількості;
2. Розширення асортименту виробництва товарів народного споживання.

У той же час, хімізація виробництва дозволяє постійно збільшувати випуск нових видів хімічних матеріалів для задоволення господарських потреб, забезпечує глибоку переробку природних ресурсів, підвищує ефективність сільського господарства тощо.

У структурі хімічної промисловості України сьогодні виділяють такі промисловості: хімічну (у тому числі, гірничо-хімічну), нафтохімічну і хіміко-фармацевтичну (у тому числі, мікробіологічну) [2].

До хімічної промисловості належать такі галузі – основну або неорганічну хімію, гірничо-хімічну промисловість, промисловість хімічних волокон і тканин, промисловість синтетичних смол і пластмас, лакофарбову промисловість і промисловість синтетичних барвників.

До нафтохімічної промисловості належать галузі продуктів органічного синтезу, шинну і гумо-азбестову промисловості.

Хімічна промисловість України є фактично у кожній області. За обсягами виробництва хімічної продукції найвагоміші області перебувають у наступній послідовності (за зменшенням обсягів): Дніпропетровська, Луганська, Київська, Одеська, м. Київ, Донецька, Івано-Франківська, Чернігівська. При розміщенні хімічної промисловості у першу чергу звертають увагу на сировинну базу, паливно-енергетичний фактор, розміщення споживачів.

Україна має великі потенційні можливості для розвитку хімічного комплексу, зокрема хімічної промисловості. Сировинна база хімічної промисловості є потужною та надзвичайно різноманітна і включає корисні копалини, сільськогосподарську сировину, вторинні продукти промислової переробки, синтетичні хімічні матеріали, повітря і воду.

До мінерально-сировинної бази України можна віднести рудні родовища: залізні, манганові, уранові, титанові, цирконієві руди. Окрім цього, відомі родовища золота, берилію, ванадію, скандію, свинцю, цинку, гафнію, срібла, рідкісноземельних елементів тощо. Серед неметалічних корисних копалин значне місце відводять крейді, каоліну, бентонітовим

глинам, фосфатній сировині тощо, серед яких є унікальні родовища сірки, калійних солей, кам'яної солі, хлоридних солей Na, Mg, Br, графіту та ін. [3,4].

Основні галузі, що найбільше розвинені у теперішній час в Україні, – це основна хімія, хімія органічного синтезу і гірничохімічна промисловість [2].

Основна хімія або неорганічна, яка складається в основному з виробництва кислот, соди та мінеральних добрив. Ця галузь випускає майже 50 % від всієї хімічної продукції. Неорганічна хімія виробляє переважно напівфабрикати, що використовують в інших галузях промисловості. Виняток складають мінеральні добрива.

Виробництво мінеральних добрив – провідна галузь хімічної промисловості України. Азотні добрива виробляють в Рівному, Черкасах, Лисичанську. В основному на імпорتنій сировині (апатити і фосфорити Кольського півострова), з орієнтацією на споживача працюють суперфосфатні підприємства Одеси, Сум, Вінниці, Костянтинівки. На калійні солі Прикарпаття орієнтоване виробництво калійних добрив (центри – Калуш, Стебник).

Територіально виробництво основної продукції неорганічної хімії розташовано:

- кальцинованої соди у Слов'янську, Лисичанську, Красноперекопську;
- сульфатної кислоти у Костянтинівці, Сумах, Вінниці, Одесі, Горлівці, Дніпродзержинську, Лисичанську;
- мінеральних фосфатних добрив на Вінницькому та Костянтинівському хімічному заводі, сумському «Хімпром», Одеському суперфосфатному заводі;
- азотних – у Дніпродзержинську, Лисичанську, Горлівці, Алчевську, Сєверодонецьку, Запоріжжі, Черкасах, Рівно;

- калійні – у Калуші та Стебінському калійному комбінаті.

ПАТ «Азот» один з найбільших виробників хімічної продукції в Україні. До нього відносять «Рівнеазот» (м. Рівне), «Черкасиазот» (м. Черкаси), Сєверодонецьке об'єднання «Азот» (м. Сєверодонецьк, Луганська обл.), «Дніпроазот» (м. Дніпродзержинськ, Дніпропетровська обл.).

Продукція, що виробляється ПАТ «Азот», включає наступні позиції: карбамід, селітра аміачна (марка Б), аміак рідкий технічний, аміак водний технічний (марка А і Б), карбамідо-аміачна суміш (КАС) – розчин суміші карбаміду та аміачної селітри, сульфат амонію кристалічний, капролактам рідкий, капролактам кристалічний, смоли іонообмінні (катіоніти і аніоніти), кисень рідкий технічний та медичний. На долю підприємства припадає 15 % українського виробництва аміаку, 24 % – карбаміду, а по випуску капролактаму та іонообмінних смол ВАТ «Азот» займає провідні позиції в Україні.

Продукцію з маркою ВАТ «Концерн Стирол» (м. Горловка, Донецька обл.) знають в багатьох країнах Європи, Америки і Азії. Спочатку Горловський азотно-туковий завод створювався як великий виробник мінеральних добрив. Сьогодні концерн «Стирол» – це по 3 % світового експорту аміаку і карбаміду, а також третя частина всеукраїнського виробництва мінеральних добрив. «Стирол» також є найбільшим виробником полімерних матеріалів в Україні. В жовтні 1996 р. на території концерну було створено і почало успішно діяти виробництво лікарських препаратів, а сам концерн із хімічного перетворився в хіміко-фармацевтичне підприємство.

В Одеському припортовому заводі (м. Южне, Одеська обл.) виробляються наступні мінеральні добрива: рідкий аміак та гранульований карбамід, а також комплексних азотних добрив та метанолу. Особливістю Одеського припортового заводу є те, що він розташований біля морського порту, тому хімічні продукти зручно вивозити морським транспортом.

ПрАТ «Кримський Титан» (м. Армянськ, АР Крим) – одне з найбільших підприємств хімічної промисловості України, було засноване в 1969 році. Географічне розташування ПрАТ «Кримський Титан» економічно надзвичайно сприятливе. Так, наприклад, «Титан» розташований у північній частині Криму на перешийку, який з'єднує півострів з материком, а, отже, рядом розташовано лінії електропередач, залізниця, автомагістраль.

Основними видами товарної продукції компанії є: пігментний двоокис титану; червоний пігмент на основі феруму (II) оксиду, основними споживачами яких є лакофарбова промисловість. Окрім того, «Кримський Титан» виробляє фосфатні добрива, такі як амофос і амофосфат, а також сульфат алюміній технічний гранульований (16 %). Дочірні підприємства Компанії пропонують споживачам наступні види продукції: азобарвники та азопігменти; пральні порошки та відбілювачі; лаки і фарби, в тому числі, фарбу для розмічання доріг; бетонні суміші, бордюрну плитку, залізобетонні вироби тощо.

ПАТ «Сумихімпром» (м. Суми) виробляє технічну сульфатну кислоту, реактивну сульфатну кислоту, олеум, фосфатну кислоту, фосфорні мінеральні добрива, білі та кольорові пігменти, коагулянти, різні хімічні солі та товари народного споживання.

Костянтинівський національний хімзавод (м. Костянтинівка, Донецька обл.) випускає наступну продукцію: кислоту сульфатну в моногідраті; фосфатні добрива, включаючи муку фосфатну; миючі синтетичні засоби; кислоту хлоридну; мінеральні добрива; чистячі засоби; засоби догляду за автомобілями, мотоциклами, велосипедами; товари побутової хімії; суперфосфат простий на апатитовому концентраті.

ПрАТ Дніпропетровський завод мінеральних добрив (м. Дніпродзержинськ, Дніпропетровська обл.). Завод заснований в серпні 2002 року. Сфера діяльності заводу – це переробка фосфатних руд на азотно-фосфорні та азотно-фосфорно-калійні добрива.

До содових заводів в Україні відносяться ВАТ «Кримський содовий завод», ВАТ «Лисичанська сода» і ВАТ «Славянський содовий завод».

ВАТ «Кримський содовий завод» – найзначніший із трьох содових заводів в Україні. Він розташований на півночі Кримського півострова в м. Красноперекопську. Виробництво соди на ньому було введено в експлуатацію в 1975 р. Крім кальцинованої соди (легкої та важкої) на заводі виробляється вапно будівельне, кухонна сіль; товари народного споживання: чистячі та миючі засоби [5].

Хімія органічного синтезу, яка складається з промисловості пластмасових виробів, склопластиків, шин та гумотехнічних виробів, різних хімічних волокон, лаків, фарб, фотохімічних виробів, і складає вона до 30–40 % від випуску хімічної промисловості. Сировинною базою хімії органічного синтезу є нафта, газ, кам'яне вугілля, а також кухонна сіль. Зазвичай ці хімічні підприємства розміщуються в районах видобутку необхідної сировини або в місцях вжитку готової продукції [2].

Гірничохімічна промисловість утворює сировинну базу передусім для неорганічної хімії. Гірничо-хімічна промисловість займається добуванням і збагаченням сировини, яка отримала розвиток у таких районах:

- Прикарпаття – видобуток нафти, газу, озокериту, природної сірки (Роздольське і Новояверівське родовища), калійних солей (Калуське і Стебниківське), кухонної солі (Солотвинське) та соляних розчинів в Івано-Франківській області;
- Донбас – видобуток вугілля, крейди, вапняків, кам'яної солі (Артемівське) тощо.

Необхідно зауважити, що така важлива на сьогоднішній день промисловість, як хіміко-фармацевтична, не забезпечує своєю продукцією потреб населення. При рівні забезпечення охорони здоров'я медикаментами вітчизняного виробництва у 25 % за асортиментом і 35 % за обсягом від потреби, 40 % обсягу продукції поставляється на експорт. Розвиток хіміко-

фармацевтичної галузі стримує технологічна і сировинна криза (80 % ліків виготовляється з імпоротної сировини) [2].

Найбільші підприємства даної промисловості розташовані в Києві, Житомирі, Одесі, Луганську, Полтаві, Донецьку, Львові. За рахунок власного виробництва ліків Україна задовольняє потреби ринку лише на 1/5. Виробництво фармацевтичної продукції в Україні поступається за технічною оснащеністю зарубіжним підприємствам. За останній час в Україні не споруджено жодного власного нового фармацевтичного підприємства.

За особливостями розміщення хімічна промисловість України є однією з найскладніших. Численні міжгалузеві, внутрішньогалузеві та технологічні зв'язки, широкий асортимент продукції, використання великої кількості палива, енергії та води зумовлюють своєрідність територіальної організації хімічної промисловості.

При розміщенні хімічних підприємств істотне значення має врахування екологічного чинника. При недосконалій технології галузь має багато відходів, що негативно впливають на навколишнє середовище. Всі вищезазначені чинники по-різному проявляються при розміщенні окремих видів виробництв галузі.

За роки незалежності (1990–2015 рр.) хімічна промисловість України значно зменшила обсяги виробництва. Так, у 2 рази скоротилось виробництво мінеральних добрив, а фосфорних і калійних – відповідно у 43,7 і у 10,4 рази, хімічних волокон у 5,8 рази, хімічних засобів захисту рослин у 72 рази, автомобільних шин майже у 2 рази. Таке різке скорочення обсягів виробництва пов'язане з низкою проблем розвитку галузі хімічної промисловості України, а саме [6]:

1. Екологічні проблеми. Широке впровадження хімічних процесів в різних галузях господарства зумовило велику кількість викидів в атмосферу, стоків і відходів, небезпечних для навколишнього середовища. В центрах великої концентрації хімічних підприємств, особливо в містах, роль хімічних відходів збільшується в небезпечних концентраціях.

2. Безконтрольне використання та неправильне застосування багатьох продуктів хімічної промисловості як в промисловій сфері, так і в побуті.

3. Відсутність або недостатність важливих сировинних ресурсів (нафта, природний газ, фосфати, віскозна целюлоза, каучук, напівфабрикати, субстанції для ліків тощо).

4. Низький технічний та технологічний рівень виробництва, хронічне недозавантаження виробничих потужностей і неконкурентно-спроможність продукції більшості підгалузей комплексу.

5. Висока матеріало- та енергоємність за майже монопольної залежності від імпорту енергоносіїв.

6. Неефективна галузева структура: переважають фондо- та енергоємні виробництва, дуже низький рівень наукоємних технологій і виробництв, відсутність завершених технологічних циклів продукції кінцевого споживання.

Оскільки хімічні підприємства є значними забрудниками довкілля, у перспективі розвиток галузі в країні має здійснюватися без будівництва нових підприємств, за рахунок технічного переоснащення і реконструкції діючих з впровадженням ресурсозберігаючих мало- і безвідходних технологій, схеми замкнутого водообороту, при цьому, основними перспективами розвитку хімічної промисловості є [6]:

1. Запровадження сучасних технологій, модернізація заводів, що виробляють найнеобхідніші ліки.

2. Хімізація народного господарства України сприяє широкому використанню мінеральних добрив у різних галузях та сферах народного господарства.

3. Використання потужної сировинної бази для розвитку хімічної промисловості: унікальні родовища самородної сірки у Прикарпатті, значні родовища калійних солей, практично необмежені поклади кам'яної солі в Донбасі, Закарпатті і Прикарпатті.

4. Впровадження комплексних технологій переробки сировини та утилізації багатьох відходів, маловідходних енергоємних технологій.

5. Пропозиції щодо заміни дорогої дефіцитної сировини на більш дешеву та розповсюджену, а також пропозицій щодо впровадження.

6. Належне фінансування для розвитку сучасних напрямлень, що є у світі, – створення нових функціональних матеріалів для різних галузей промисловості, в тому числі, з використанням нанотехнологій.

Запитання та завдання до самоконтролю

1. Яке значення хімічного комплексу в народному господарстві України?
2. Охарактеризуйте основні фактори, що впливають на розміщення галузей хімічного комплексу.
3. Оцініть сировинну базу галузі.
4. Розкрийте особливості розміщення підгалузей основної хімії.
5. Назвіть райони і центри розміщення основних вагомих хімічних підприємств основної хімії в Україні.
6. Визначте головні проблеми розвитку хімічного комплексу.

РОЗДІЛ 2. ФУНКЦІОНАЛЬНІ НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ. СИНТЕЗ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Класифікація та характеристика нових високоефективних та функціональних матеріалів

Сьогодні дуже актуальними напрямками для розвитку будь-якої країни є *пріоритетні* технології. Під пріоритетною технологією розуміють таку технологію, яка здатна докорінно змінити, «перевернути» усю структуру виробництва і соціальних умов життя людства. До таких технологій, безперечно, належать інформаційні технології, біотехнології, генна інженерія та, звісно, нові матеріали [7], при цьому, що стосується останніх, то сьогодні спостерігається тенденція до заміни матеріалів, що використовують сьогодні, на принципово нові матеріали. Про перспективність розробки нових матеріалів свідчить і той факт, що майже третина світових патентів видаються на винаходи саме в цій галузі. Про це свідчить й динаміка росту світових ринків основних видів нових матеріалів.

Особливо помітний прогрес у розробці виробництва неорганічних матеріалів – це конструкційні матеріали (композиційні матеріали), матеріали для мікроелектроніки (напівпровідники, п'єзоелектрики, діелектрики), волоконної оптики, матеріали біомедичного призначення (біоскло та біокераміка) та безліч інших функціональних матеріалів. Таким чином, виходячи з вищесказаного, саме *неорганічна хімія* сьогодні – це основа майбутніх нових функціональних матеріалів. До того ж відбувається інтенсивний розвиток електроніки, фотоніки¹, сенсорики та спінтроніки², які вимагають нових матеріалів зі спеціальними властивостями [7].

¹ Фотоніка – це наука про генерацію та застосування світла та інших видів енергії, квантовою одиницею якої є фотон.

² Спінтроніка – галузь електроніки, що використовує квантові властивості спіну електронів, що характеризуються двома квантовими станами.

Перехід від хімічних елементів до матеріалів досить складний. Так, 99,9 % неорганічних матеріалів перебуває у нерівноважному стані, тобто з ними щось відбувається у часі, наприклад, метал окислюється, а, значить, змінюються і його властивості. Цей процес може бути досить повільним, тому здається, що матеріал має стабільні властивості.

Чим відрізняється стабільний стан речовини від нестабільного? Стабільний стан – це стан, в якому стабільність зберігається при великих збуреннях. Існує також і метастабільний стан – це стан, в якому стабільність зберігається при невеликих збуреннях. Нестабільний стан – це стабільність руйнується при досить малих збуреннях.

У термодинаміці метастабільний стан відповідає одному з мінімумів термодинамічного потенціалу системи при певних зовнішніх умовах, стабільний – відповідає самому глибокому мінімуму. Якщо зафіксувати усі параметри, що характеризують стан системи, то тільки один буде стабільним, решта – метастабільні. Таких метастабільних станів нескінченно багато навіть для однієї речовини фіксованого складу, а властивості у цих станів – різні.

Розглянемо деякі сучасні наукові напрямлення на основі яких створюються нові неорганічні матеріали, що мають певні функціональні властивості [7].

*Хімія іонних та молекулярних прекурсорів*³. Коли за мету дослідники ставлять створення нових матеріалів, то у цьому випадку кінцева ціль – не синтез сполук, а синтез на основі прекурсорів матеріалів з певним комплексом властивостей, при цьому властивості матеріалів залежать від їх структури. У кожного матеріалу є кілька рівнів структури, які пов'язані між собою, і всі вони впливають на властивості матеріалу. Розрізняють такі рівні структури матеріалів:

³ Прекурсор – це попередник, в неорганічній хімії позначають цим терміном вихідну речовину, що вступає у реакцію.

- перший рівень структури – кристалічний. Це структура на атомному та іонному рівнях організації речовини, тобто як розташовані йони, атоми або молекули в кристалічній решітці один відносно іншого;
- другий рівень, більш віддалений від атомного стану, пов'язаний з присутністю в твердому тілі різних лінійних дефектів;
- третій рівень – це макроскопічні дефекти (наприклад, пори), які виникають в твердих тілах в процесі їх формування або використання.

Наприклад, коли у нас в руках монокристал – у ньому кристалічний порядок повторюється у всьому об'ємі, але, частіше ми маємо справу з полікристалічними тілами, тобто такими матеріалами, що складаються з маленьких кристаликів – так званих кристалітів, які по-різному орієнтовані один відносно одного. В цьому випадку виникають додаткові дефекти (дислокації, границі між кристалітами, пори, тріщини), які вносять суттєвий вклад у формування властивостей.

Так, залізо, якщо отримати його у вигляді монокристалу, буде у хімічному відношенні абсолютно інертно. Якщо залізо отримувати розкладанням карбонілу або оксалату заліза, то утвориться полікристалічний матеріал, який відразу згоряє на повітрі з утворенням оксидів. Й те, й інше залізо, але поводить воно себе по-різному. При управлінні властивостями (рівнів структури) майбутніх функціональних матеріалів необхідний певний стан вихідних речовин. Цього, на жаль, не завжди можливо досягти.

Синтезуючи складні речовини, зокрема, типа ферити⁴ зазвичай використовують відомий та простий твердофазний синтез⁵.

Цей метод виявився для синтезу складних речовин, на жаль, неефективним, оскільки він не дає однофазного продукту. Це робить властивості кінцевого матеріалу нестабільними, що значно погіршує його

⁴ Ферити – хімічні сполуки оксиду заліза Fe_2O_3 з оксидами інших металів.

⁵ Твердофазний синтез – це синтез, що заснований на механічному перемішуванні, пресуванні отриманої суміші та наступною високотемпературною обробкою до 1200 °C.

якість. Для подолання цієї труднощі було запропоновано використання вихідних продуктів (тобто прекурсорів) – твердих сольових розчинів⁶.

Пізніше була розроблена кріохімічна технологія⁷ отримання твердих розчинів. Після детального дослідження процесів кріохімічної технології (кріокрисалізація, кріоосадження, кріоекстракція, сублімаційне зневоднення та ін.), вона стала основною технологією для отримання багатьох функціональних матеріалів, а саме, високоміцної кераміки, пігментів, сорбентів, каталізаторів та багато інших.

Важлива особливість солеподібних іонних прекурсорів – це так звана топохімічна пам'ять, тобто здатність пам'ятати своє походження та передавати цю інформацію в наступні реакції, які так і називаються – топохімічними⁸.

Досить сучасними дослідженнями на сьогодні є також дослідження щодо синтезу молекулярних прекурсорів, тому що останні є ідеальними вихідними речовинами для створення тонкоплівкових покриттів на різних матеріалах методом молекулярного нашарування. До цих речовин пред'являють певні вимоги: вони повинні володіти високою летючістю, відносною термічною стабільністю, легко гідролізуватись або розкладатись з утворенням певних сполук, наприклад, оксидів металів.

⁶ Що таке сольові розчини, можна пояснити на наступному прикладі. При розчиненні простої солі NaCl у гарячій воді та подальшому зниженні температури отриманого розчину, останній стане пересиченим і випаде осад. Якщо ми в цей розчин додамо ще й сіль KCl, то при зниженні температури виділяться не індивідуальні солі NaCl і KCl, а кристаліти твердого розчину. В твердому розчині, як і в рідкому, речовини змішуються на атомарному рівні, що призводить до рівномірного їх перемішування. Саме в цьому тверді розчини відрізняються від механічної суміші кристалів.

⁷ Кріохімія – це розділ науки та техніки, які вивчають та використовують хімічні перетворення в рідкій та твердій фазах за низьких (до 70 K) та наднизьких (нижче 70 K) температурах.

⁸ Топохімічні реакції відбуваються на межі розділу фаз твердої вихідної речовини.

Неорганічна нано- і супрамолекулярна⁹ хімія. Інтерес до наноматеріалів пов'язаний з їх незвичайними фізико-хімічними властивостями. Наноматеріали складаються з частинок розміром менше ніж 100 нм і саме в цьому діапазоні відбувається різка зміна властивостей майже в усіх речовинах. Наприклад, зменшення розмірів напівпровідникових частинок нижче деякого критичного значення може призвести до зміни ширини забороненої зони, зменшення розмірів частинок в конструкційних матеріалах призводить до більшої міцності цих матеріалів та ін. Але при цьому найбільша проблема наноматеріалів – це схильність вільних частинок до агрегування, що значно впливає на їх фізико-хімічні властивості. Один із способів подолання цієї проблеми – це нанесення наночастинок на інертну матрицю, яка захистить їх від впливу оточуючого середовища та дасть змогу запобігти агрегації. Методами отримання таких нанокомпозитів також займається неорганічна хімія. Як матрицю для нанокомпозиційних матеріалів можна використовувати силікагель, вуглецеві нанотрубки та інші матеріали з високою питомою поверхнею або розвиненою пористістю.

Сучасна неорганічна супрамолекулярна хімія – це супрамолекулярні ансамблі, які мають завдяки своїй структурі особливими властивостями. Їх будова визначається структурою каркасу – «господаря», а функціональні властивості – природою «гостя». У таких матеріалів зазвичай низьке значення теплопровідності, але висока рухливість носіїв заряду. На рис. 2.1 зображено приклад такої структури – $[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$, що сформована за рахунок само збірки TiCl_6^{3-} і Cl^- у порознинах каркасу $[\text{Hg}_6\text{P}_4]^{4+}$.

⁹ Супрамолекулярна хімія – міждисциплінарна галузь науки, що включає хімічні, фізичні та біологічні аспекти розгляду більш складних, ніж молекули, хімічних систем, пов'язаних в єдине ціле за допомогою міжмолекулярних (нековалентних) взаємодій.

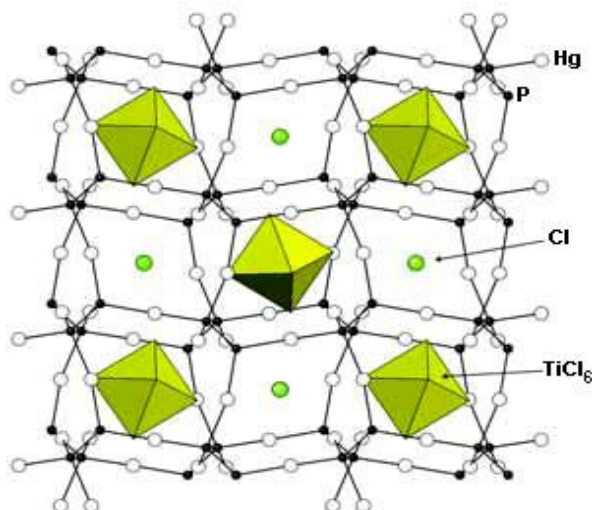


Рис. 2.1. Супрамолекулярний ансамбль $[\text{Hg}_6\text{P}_4](\text{TiCl}_6)\text{Cl}$
(впорядковане розташування гостей двох типів: TiCl_6^{3-} и Cl^-
в порожнинах тривимірного каркасу $[\text{Hg}_6\text{P}_4]^{4+}$) [6]

Сполуки змінного складу. Сполуки змінного складу було відкрив більш ніж 100 років тому Курнаков Микола Семенович, який назвав їх бертолідами. Було винайдено, що майже всі сполуки, що отримуються твердофазним синтезом з іонним типом зв'язку, мають непостійний склад. Залежно від складу у таких сполук можуть бути різні властивості. Наприклад, розглянемо сіль NaCl . Здається, що ця сіль постійного складу, але насправді – змінного. Проте кристалічна структура його зберігається. Так, наприклад, стехіометричний NaCl – безбарвний, і, якщо його кристали обробити парами натрію за високої температури, він стане голубим і почне проводити електричний струм. Якщо ж кристали NaCl обробити парами хлору – він позеленіє і також стане провідником, але в цьому разі вже не за рахунок руху електронів, а за рахунок руху дірок.

Неорганічні біоматеріали. Сьогодні розробляють такі вкрай необхідні і перспективні біоматеріали, як біокераміка на основі фосфатів кальцію (рис. 2.2), біоцементи для стоматології, біокомпозити, біосенсори, мітки ракових пухлин тощо.



Рис. 2.2. Імпланти на основі титану та біокераміки

Популярністю користуються розробки, що проводяться з метою отримання гідроксидапатиту з певними фізико-хімічними властивостями. Особливої уваги набули композиційні матеріали на основі гідроксидапатиту, що застосовуються як аналоги людської кістки. Створення аналога людської кістки є складною задачею.

Кістка, з погляду матеріалознавця, – це композиційний матеріал, що складається в основному з гідроксидапатиту (ГАП) до 63 % та колагену близько 20 %. Окрім того, в кістці є значна кількість йонів Na, Mg, K, Cl, F, CO_3^{2-} та вода. При цьому що забезпечує велику міцність кістки так до кінця і не зрозуміло. Тому сьогодні сучасними методами поки що неможливо створити повний аналог кісткової тканини. Єдина альтернатива – створення імплантатів на основі гідроксидапатиту. При цьому, синтез, модифікація та дослідження кальцію фосфатів із заданими складом та морфологією, оцінка їх майбутньої біоактивності – неординарна задача для всіх хіміків [7, 8].

Класифікація функціональних неорганічних матеріалів. Існує декілька варіантів класифікації функціональних матеріалів. Зупинимось на класифікації, яку пропонують у праці [9], згідно якої функціональні матеріали класифікують наступним чином:

- композиційні матеріали,
- «розумні» матеріали,
- наноматеріали і супрамолекулярні ансамблі,

- біоматеріали,
- магнітні матеріали,
- матеріали на основі напівпровідників,
- каталізатори і сорбенти,
- мембрани.

Композиційні матеріали – це матеріали, що складаються з двох або більше фаз. Сполучення різнорідних речовин призводить до створення нового матеріалу, властивості якого кількісно і якісно відрізняються від властивостей кожного з його складових, в результаті чого композиційні матеріали володіють більш високою міцністю, більш високою твердістю й т.д. Варіюючи сполученням матриці і наповнювача, їх співвідношенням, орієнтацією наповнювача, одержують широкий спектр матеріалів із необхідним набором властивостей. Багато композитів перевершують традиційні матеріали та сплави за своїми механічними властивостями і, в той же час, вони легше. Використання композитів звичайно дозволяє зменшити масу конструкції при збереженні або поліпшенні її механічної характеристики.

«Розумні» матеріали – це матеріали, які використовують для виготовлення конструкцій з адаптивно-перемінними властивостями. Розробляють «розумні» обшивки корпусів морських суден, лопаті вертольотів, які здатні до самозміцнення, звукопоглинальні промислові конструкції.

Завдяки створенню «розумних» матеріалів на основі діелектричних і магнітних наночастинок, стало можливим під впливом електричних і магнітних полів маніпулювати в'язкістю рідкої матерії. Під впливом полів порушується хаотичне розташування частинок усередині рідини, що призводить до зміни фізичних властивостей речовини. Зміна властивостей субстанції прямо пов'язана з явищем, яке називають поляризацією. Здатність заряду міняти свою просторову орієнтацію під впливом зовнішнього поля і є

принцип роботи «розумної рідини» (рис. 2.3). Остання також належить (згідно класифікації) й до наноматеріалів, й магнітних матеріалів.



Рис. 2.3. «Розумна» рідина (рідина на основі магнетиту)

Явище поляризації (знайоме вже з курсу фізики та хімії) можна пояснити за допомогою наступної ілюстрації. На рис. 2.4 представлена модель атома, і можна побачити, що форма атома до впливу поля (ліворуч) і після впливу (праворуч) різна. Як відомо, різнойменні заряди притягуються, однойменні відштовхуються, тому, створюючи поле, ми тим самим змушуємо позитивно заряджене ядро зміститися до ділянки негативного потенціалу, а негативний електрон до ділянки позитивного потенціалу іншого атома. Цим і досягається просторова орієнтація зарядів [10].

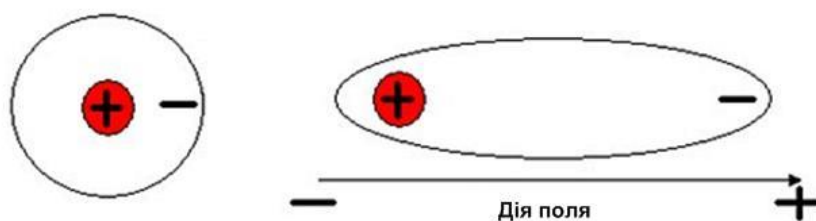


Рис. 2.4. Модель атома до впливу магнітного поля (ліворуч)
і після впливу поля (праворуч)

Коротка характеристика наноматеріалів, супрамолекулярних ансамблів та біоматеріалів наведена вище, а характеристика магнітних матеріалів представлена разом з «розумними» матеріалами.

В основі напівпровідників, сорбентів, каталізаторів та мембран в даному сенсі розглядають клас оксидів металів та композитів на їх основі. Більш детально він буде розглянутий далі.

2.2. Методи синтезу неорганічних функціональних матеріалів

Синтез функціональних матеріалів заснований, в першу чергу, на отриманні матеріалів із заданими властивостями, тому у кожному окремому випадку є свої особливості. Тим не менш, будь-який неорганічний синтез включає ряд загальних стадій. Розрізняють наступні стадії отримання матеріалів [11, 12]:

1. Підготовка вихідної сировини (подрібнення, очищення, розчинення та ін.).
2. Безпосередньо синтез.
3. Виділення цільового продукту та його очищення.
4. Сушіння, термооброблення, подрібнення, упакування.

Специфічне призначення функціональних матеріалів іноді потребує застосування особливих методів і умов їх синтезу. У зв'язку з цим, в технології синтезу функціональних матеріалів використовують як відомі (тобто традиційні) методи одержання, так і нові (нетрадиційні) [11].

Класифікація методів синтезу функціональних матеріалів. Існує декілька підходів до класифікації методів синтезу функціональних матеріалів.

Перший підхід – це класифікація за фазовим станом реагентів, що беруть участь у синтезі, згідно якої розрізняють гомогенні та гетерогенні методи синтезу. Така класифікація широко використовується у неорганічній хімії, у тому числі, і в загальній хімічній технології.

Другий підхід, що використовується у колоїдній хімії, заснований на способах отримання частинок функціональних матеріалів. За цим підходом розрізняють диспергаційні й конденсаційні методи. На цьому ж принципі ґрунтується і класифікація зі створення наноматеріалів: зверху-вниз і знизу-вверх (рис. 2.5).

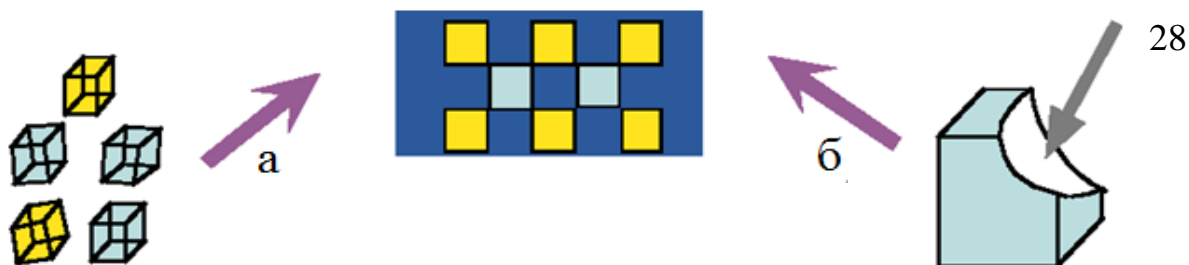


Рис. 2.5. Збірка знизу-вверх (а) і зверху-вниз (б)

Третій підхід ґрунтується на природі процесів, що використовується для синтезу матеріалів, а саме, на хімічних, фізичних та механічних процесах. У цьому підручнику розглядатимемо конденсаційні методи отримання матеріалів як з рідкої, так і газової фаз, що ґрунтуються на хімічних і фізичних процесах.

2.2.1. Методи отримання функціональних матеріалів із рідкої фази

Методи, що використовують для одержання функціональних матеріалів із рідкої фази, представлені на рис. 2.6. Класифікація методів у цьому разі пов'язана з варіацією впливу на рідку фазу з метою отримання частинок необхідної дисперсності і форми. Як можна бачити з рис. 2.6, до цих методів належать хімічне осадження з водних і неводних розчинів, гідротермальний і розчинотермальний синтези, золь-гель технологія, кристалізація у розчинах і у струмені енергоносія, розпилювальне сушіння і плазмохімічний синтез. Розглянемо ці методи більш детально.



Рис. 2.6. Методи отримання функціональних матеріалів із рідкої фази

2.2.2. Хімічне осадження з розчинів

Хімічне осадження з розчинів – це складний фізико-хімічний процес, який включає наступні стадії [13]:

1. Змішування реагентів;
2. Хімічна взаємодія осаджувача з компонентами розчину;
3. Утворення твердої фази;
4. Взаємодія осаду з матковим розчином (старіння осаду).

Змішування реагентів – це фізичний процес переносу маси реагуючих компонентів один до одного. Ефективність перемішування залежить від фазового стану реагентів і умов організації цього перемішування. У зв'язку з цим, за фазовим станом вихідних реагентів розрізняють гетерогенне і гомогенне осадження.

Під час гетерогенного осадження осаджувач і речовина, що осаджується, перебувають у різних фазах і їх взаємодія починається тільки зі змішуванням фаз. При гомогенному осадженні осаджувач і речовина, що осаджується, перебувають в одній фазі (розчині). Осадження починається тільки при утворенні осаджувача або йонів, що осаджують, з проміжної речовини в результаті додаткової реакції у всьому об'ємі розчину. Умови, які утворюються при гомогенному і гетерогенному осадженні, суттєво різні й впливають на наступні стадії процесу осадження, визначаючи властивості отриманих осадів. Швидкість процесів змішування залежить від методів організації взаємодії реагентів (послідовності й швидкості їх введення в контакт).

Хімічна взаємодія в розчинах визначається розчинністю вихідних реагентів у розчинах, де відбувається синтез, і розчинністю твердої фази, що в них утворюється. Умовою утворення твердої фази при хімічному осадженні є одержання в продуктах реакцій малорозчинних сполук, що і утворюють тверду фазу. На стадії хімічної взаємодії йонів осаджувача з йонами речовини, яка осаджується, в результаті реакції утворюється нова речовина,

концентрація якої збільшується доти, поки вона не перевищить розчинність даної речовини у розчині, тобто створюється його пересичення¹⁰.

Ступінь пересичення характеризується розміром абсолютного (α) та відносного (β) пересичення [10]:

$$\alpha = C - C_0; \quad (2.1)$$

$$\beta = \frac{(C - C_0)}{C} = \frac{\alpha}{C}, \quad (2.2)$$

де C – концентрація розчиненої речовини у даний момент часу τ , моль/дм³;

C_0 – концентрація (розчинність) насиченого розчину за даних умов, моль/дм³.

Осадження твердої фази відбувається самовільно тільки з пересичених розчинів. Залежно від ступеня пересичення і зовнішніх умов пересичені розчини можуть бути лабільними і метастабільними. Осадження з лабільних пересичених розчинів починається практично миттєво, а в метастабільних розчинах пересичення менше і фазова рівновага може зберігатися тривалий час. Пересичення значною мірою впливає на кінцевий розмір частинок твердої фази.

З класичної літератури [13] відомо, що процес утворення нової фази складається з двох основних стадій: утворення зародків і їхнього росту. Зародком називається тверда фаза, яка знаходиться в рівновазі з середовищем, що має нескінченно великі розміри в порівнянні з зародками і є пересиченим стосовно даної фази. Тому утворення зародків є гетерогенним процесом і відбувається за рахунок флуктуацій концентрації у розчині за естафетним механізмом при послідовному приєднанні частинок a :

$$a + a = a_1, \quad a_1 + a = a_2, \quad a_n + a = a_{n+1}.$$

Зародки, що утворюються, не є стабільними і можуть розпадатися. Вище певних критичних розмірів зародки є стабільними і починають зростати. Критичний розмір зародків (r_k) залежить від роботи утворення

¹⁰ Пересичення – це збільшення концентрації речовини вище межі розчинності за даних умов.

твердої фази, яка зумовлена силою поверхневого натягу на межі поділу фаз σ , і ступеня пересичення розчину α :

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{10^4 \cdot \rho \cdot R \cdot T \cdot \ln \alpha}, \quad (2.3)$$

де M – молекулярна маса, г/моль;

σ – поверхневий натяг на межі розподілу «зародок-розчин», Дж/м²;

ρ – густина, г/см³;

R – газова постійна, Дж/(моль·К);

T – абсолютна температура, К.

Швидкість утворення (W_y) стабільних зародків визначається рівнянням [12]:

$$W_y = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{a \cdot \sigma^3 \cdot M^2 \cdot N_A}{3 \cdot \rho \cdot (R \cdot T)^3 \cdot \ln \alpha}\right), \quad (2.4)$$

де N_A – число Авогардо;

K_1, a – сталі.

Після утворення стабільних зародків починається їх зростання зі швидкістю (W_p), що характеризується такою залежністю [12]:

$$W_p = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{b \cdot \chi^2 \cdot M \cdot N_A}{\rho \cdot \delta^2 \cdot (R \cdot T)^3 \cdot \ln \alpha}\right), \quad (2.5)$$

де K_2 – стала;

b – коефіцієнт, що враховує форму зародка;

χ – поверхнева енергія двохмірного зародка, Дж/м²;

δ – товщина двохмірного зародка, м.

Розміри частинок твердої фази, що утворюються, визначаються співвідношенням швидкостей утворення зародків і їх росту. З приведених рівнянь випливає, що зі збільшенням пересичення можливість утворення зародків різко зростає і відповідно збільшується дисперсність частинок твердої фази, що утворюються. У протилежному випадку, коли пересичення невелике, переважає ріст частинок над їх утворенням, внаслідок чого розміри

частинок збільшуються. Аналогічна ситуація виникає і у тому випадку, коли в результаті утворення зародків пересичення в системі знижується до такого рівня, що виникнення нових зародків стає неможливим, і їх ріст ще може продовжуватися.

Неорганічні речовини, що одержані хімічним осадженням, належать, як правило, до малорозчинних сполук, утворення яких створює високі ступені пересичення. В результаті спочатку утворюються високодисперсні системи з розмірами частинок 30-50 Å, які називають первинними частинками. Високодисперсні системи, що утворилися, нестабільні та з часом залежно від умов утворення і природи речовини більш-менш швидко коагулюють.

Процес коагуляції перебігає поступово: у результаті зіткнення із первинних частинок виникають агрегати, що мають форму «ланцюгів» і «грон», у яких частинки об'єднані слабкими міжмолекулярними силами. Розміри агрегатів первинних частинок у залежності від хімічної природи речовини і умов осадження (Т, рН, методу осадження і т.д.) можуть досягати від 200 Å до 1000 Å і більше. Коагуляційні зв'язки не є міцними, і осад, що утворився, при зміні умов, наприклад, механічному впливі або введенні пептизатора (дезінтегратора) може знову перетворитися у високодисперсну систему. Коагуляційні агрегати, що утворилися, надалі, взаємодіють із розчином, піддаються структурним та хімічним перетворенням, тобто відбувається старіння осаду.

Процеси взаємодії осаду, що утворився, з матковим розчином поділяють на фізичне і хімічне старіння. Незворотні зміни структури осаду після його утворення називаються фізичним старінням. Старіння зі зміною хімічного складу осаду і маткового розчину в результаті їх взаємодії – хімічним старінням.

Фізичне старіння, що перебігає незворотно і самочинно, може відбуватися за трьома механізмами: а) агрегування; б) рекристалізація; в) Оствальдське дозрівання.

Агрегування частинок осадів проявляється в орієнтованому укрупненні частинок з утворенням агрегатів до 1 мкм і більших розмірів, при цьому поверхня зменшується більш ніж у 10 разів і можлива блокова кристалізація.

Рекристалізація частинок осаду є основним процесом фізичного старіння, який виявляється у різкому скороченні внутрішньої поверхні в порівнянні з зовнішньою, що обумовлено упорядкуванням внутрішньої структури осаду: розчиненням надлишкових поверхневих дефектів кристалічних утворень або агрегатів.

Оствальдське дозрівання полягає в розчиненні дрібних частинок осаду і наростанні великих частинок за рахунок розчиненої маси дрібних, що обумовлено різницею розчинності дрібних і великих частинок. Залежність розчинності частинок від їх розмірів описується рівнянням Оствальда-Фрейндліха:

$$\frac{R \cdot T}{M} \cdot \ln \frac{C_1^0}{C_2^0} = \frac{2 \cdot \sigma}{\rho} \cdot \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right), \quad (2.6)$$

де C_1^0 , C_2^0 – розчинність (моль/дм³) сферичних частинок з радіусами (м) r_1 і r_2 ; де $r_2 > r_1$.

Процес відбувається під дією сил поверхневого натягу, що прагнуть зменшити міжфазову межу.

Рекристалізацію та Оствальдське дозрівання можна уповільнити або призупинити адсорбцією домішок органічної і неорганічної природи, наприклад, барвника метилового фіолетового або желатину. Структурна рекристалізація може бути прискорена локальним підігрівом частинок осаду.

Хімічне старіння характерне для систем гідроксид металу/вода, будь-яка важкорозчинна сіль/вода, при цьому з первинного аморфного осаду утворюються дрібні і великі кристали, що дають чіткі дебаєграми¹¹ і супроводжуються переходом метастабільних модифікацій у стабільні.

¹¹ Дебаєграми – це дифрактограми.

Наприклад, при хімічному старінні співосаджених гідроксидів феруму з Ni^{2+} , Co^{2+} утворюються нові хімічні сполуки – ферити, шпінелі.

Хімічне старіння систем осад/розчин може викликати такі процеси:

- 1) взаємодія основного осаду з кислою сіллю у матковому розчині, тобто реакція нейтралізації;
- 2) взаємодія осаду з водою, тобто реакція гідролізу;
- 3) взаємодія твердого осаду з нейтральною сіллю – реакція обміну;
- 4) взаємодія компонентів складного осаду між собою з утворенням нової сполуки – реакція синтезу, утворення твердих розчинів заміщення, а також взаємодія осаду у відкритій системі з розчиненими газами (реакції окиснення, карбонізації та ін.).

Можливий перебіг на поверхні твердої фази декількох типів процесів, повнота і час перебігу яких визначатимуть проміжні й кінцеві властивості системи в цілому та осаду зокрема. Хемостаріння перебігає одночасно з фізичним старінням, що змінює властивості системи осад/розчин у цілому, тому властивості твердої фази можуть як поліпшуватися, так і погіршуватися.

Для отримання матеріалів хімічним осадженням з певними характеристиками на практиці використовують різні методи і прийоми. До одних з таких методів належать «метод приливання» та «метод зливання» (рис. 2.7). При цьому «метод приливання» здійснюють як «прямим», так і «не прямим» способом. Порядок зливання дає змогу отримувати осад постійного і перемінного складу, так як він формує склад середовища й заряд поверхні утвореної твердої фази. Йони маткового розчину, які однойменні з йонами в твердій фазі, сорбуються на поверхні твердої фази, визначаючи її заряд. Знак заряду поверхні впливає на хімічний склад, швидкість його формування і властивості поверхні та об'єму осаду.

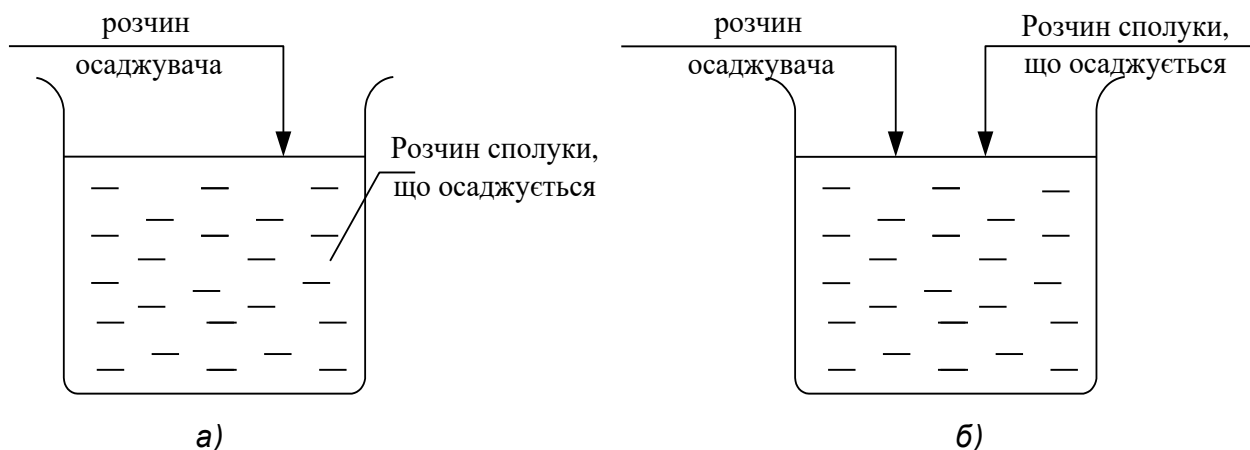


Рис. 2.7. Схема «методу приливання» (а) і «методу зливання» (б)

При отриманні осадів з певними властивостями користуються узагальненими закономірностями по П. П. Веймарну [13]:

1. У разі безперервного збільшення концентрації розчинів, що реагують, середній розмір частинок осаду, який утворюється через задані проміжки часу після початку осадження, проходить через максимум. При концентраціях розчинів від 0,001 до 1 М осад, що утворюється, все менш досконалий з великою часткою дендритних форм. При концентраціях розчинів більш 1 М спочатку утворюються осад у вигляді желеподібної маси, потім поступово переходять у дрібнозернистий осад.

2. Добуток концентрації (C , моль/дм³) речовин, що реагують, на розмір частинок (d , м) є величина постійна:

$$C \cdot d^n = \text{const}, \quad (2.7)$$

де n – показник ступеня.

3. Якщо дана речовина має різну розчинність у ряді дисперсійних середовищ, то при будь-якій концентрації розчину частинки найменшого розміру будуть утворюватися у тому середовищі, де її розчинність найменша.

На основі цих закономірностей сформульоване правило одержання осадів із кращими фізичними властивостями (правило Веймарна–Габера): хімічне осадження треба вести з розведених розчинів, при інтенсивному перемішуванні та повільно доливаючи осаджувач.

Співвідношення орієнтації й агрегування визначає форму осаду, який утворюється – кристалічним або рентгеноаморфним. Це правило не враховує старіння і ролі «затравки» («зачеплення», ініціювання «кристалізації») при осадженні.

М. О. Тананаєв сформулював таке правило одержання аморфних і кристалічних осадів: аморфні осади необхідно осаджувати швидко з концентрованих розчинів; кристалічні осади варто осаджувати повільно з розведених розчинів.

Ліофобні осади, за Н. П. Клячко та Ю. А. Кондратюком [13], варто осаджувати за класичним правилом – з розведених розчинів і повільно, або за правилом М. О. Тананаєва – із концентрованих розчинів і швидко.

Залежно від умов осадження багато осадів можуть бути ліофобними або ліофільними. Для їх визначення запропоновано ряд правил: речовину осаджують із розведених розчинів один раз швидко, другий раз повільно, і, якщо осад, що утворився, більш компактний при швидкому осадженні, то він є, в даних умовах, ліофільним і його варто осаджувати за правилом Н. П. Клячко та Ю. А. Кондратюка, при повільному – за правилом М. О. Тананаєва.

О. А. Ніколаєв [13] зробив висновок щодо обмеження росту розмірів частинок, який пов'язаний з тим, що малорозчинні осади являють собою повторні кристали, які утворені з неправильно зрощених первинних блоків, що викликає напруги і обмеження росту їх розмірів, а це визначає густину осадів і швидкість їх фільтрації.

Таким чином, фізико-хімічні властивості осаду визначаються умовами одержання, складом, структурою і наявністю домішок. Для осадів постійного складу характерно тільки фізичне старіння, а для осадів перемінного складу – хімічне старіння.

Для одержання твердої фази з заданим хімічним складом і фізичними властивостями необхідно, по-перше, встановити функціональний зв'язок структури і властивостей твердої фази з пересиченням розчину в процесі

осадження та, по-друге, залежність складу твердої фази від перебігу вторинних топохімічних реакцій при хімічному старінні в періодичному процесі.

Хімічний склад твердої фази в системах з осадами перемінного складу залежить від вибраного методу осадження. У разі надлишку одного з реагентів в розчині при хімічному старінні перебігають реакції синтезу, нейтралізації та обмінної взаємодії. У зв'язку з цим осади перемінного складу необхідно одержувати безперервним або напівперервним способом при регулюванні стехіометричних співвідношень реагентів.

2.2.3. Синтез золь-гель методом

Під золь-гель методом розуміють перехід від вільнодисперсної системи (золю) до зв'язаної системи (гелю) за рахунок коагуляції, структуроутворення та ін. При цьому, золь – це ультрамікрогетерогенна система з рідким дисперсійним середовищем і твердою дисперсною фазою, частинки якої мають розміри від 5 до 100 нм (тобто вони беруть участь у броунівському руху); гель – це дисперсна колоїдна система з рідким дисперсійним середовищем, в якій частинки утворюють просторову структурну сітку.

Перше використання золь-гель технології як способу синтезу неорганічних оксидних матеріалів (кераміки, скла та ін.) відноситься до середини 19 ст. У роботах П. Ебельмапа і В. Грехема [12] було показано, що гідроліз тетраоксиду кремнію (тетраетилортосілікату) у «кислих» умовах веде до утворення SiO_2 у формі склоподібного матеріалу. З в'язкого гелю можна було витягнути волокна або сформувати рівні монолітні оптичні лінзи. Але потім (у 1950-х рр.) почався новий етап у розвитку золь-гель технології завдяки розвитку хімії алкооксидів металів. На основі цих алкооксидів було синтезовано багато нових керамічних оксидних композицій, що включають оксиди Al, Si, Ti, Zr та інші метали, які

неможливо отримати за допомогою традиційних методів порошкової кераміки.

Основні стадії золь–гель методу [10]:

- 1) змішування вихідних реагентів;
- 2) утворення твердої фази — золю;
- 3) перехід золю в гель;
- 4) сушіння;
- 5) термообробка.

Схематично процеси золь–гель технології можна представити, як зображено на рис. 2.8. Спочатку змішуються вихідні реагенти з утворенням істинного розчину, в якому потім під дією зовнішніх або внутрішніх факторів утворюється золь.

Залежно від того який продукт необхідно отримати, золь–гель технологію проводять за наступними методами:

1) «Колоїдний» золь–гель метод. У цьому випадку процес проводять у дві стадії: гідроліз вихідних компонентів з утворенням стійкого концентрованого золю; формування з нього плівок або волокон за рахунок гелеутворення. Цей метод має свої труднощі, тому що при реалізації його у випадку багатоконпонентних систем виникає складність одержання стійких концентрованих золів.

2) «Об'єднаний» метод. Стадії одержання золю і гелю об'єднують, тобто формування гелю йде безпосередньо услід за утворенням високодисперсних частинок, а іноді й паралельно. Трудність, що може виникнути при одержанні матеріалів таких як волокна, високодисперсні порошки, моноліти, аерозолі – це необхідність забезпечення однакової швидкості гідролізу всіх вихідних реагентів.

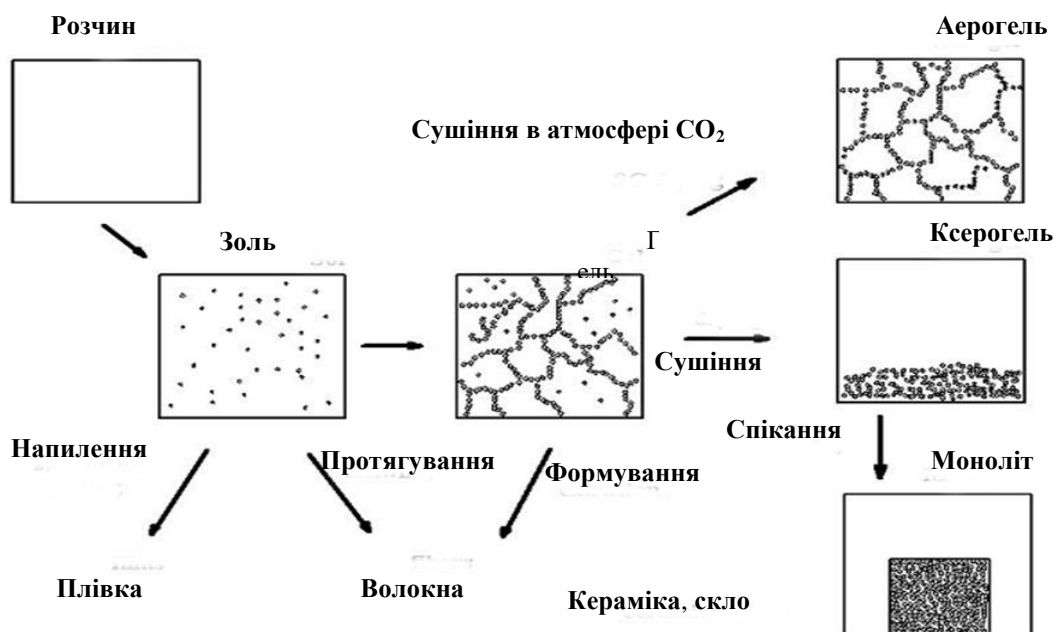


Рис. 2.8. Процеси золь-гель технології

3) Метод «контрольованого» гідролізу. У даному випадку реалізують частковий гідроліз при нестачі води, у результаті чого відразу формується гомогенний гель (або полімерний гель) за рахунок появи металоокисневих зв'язків в усьому об'ємі розчину. Частинки оксидів формуються вже під час сушіння та термооброблення гелю. Такий спосіб золь-гель методу використовують при отриманні плівок, волокон, монолітів. Цей метод найбільш складний в плані контролю процесів золь-гель методу.

«Колоїдний» та «об'єднаний» методи дуже подібні між собою за хімізмом. Принциповою відмінністю є те, що стадії отримання золю і гелю відокремлені між собою у часі, а в другому випадку – ні. Впливати на швидкість тієї чи іншої стадії процесу можливо за допомогою таких параметрів, як рН (вихідний та кінцевий) середовища, температура процесу, природа прекурсору, тип розчинника, концентрація солей металів у водних і неводних розчинах. Як приклад, на рис. 2.9 наведено вплив рН на швидкість процесу гідролізу, тобто швидкість утворення золю.

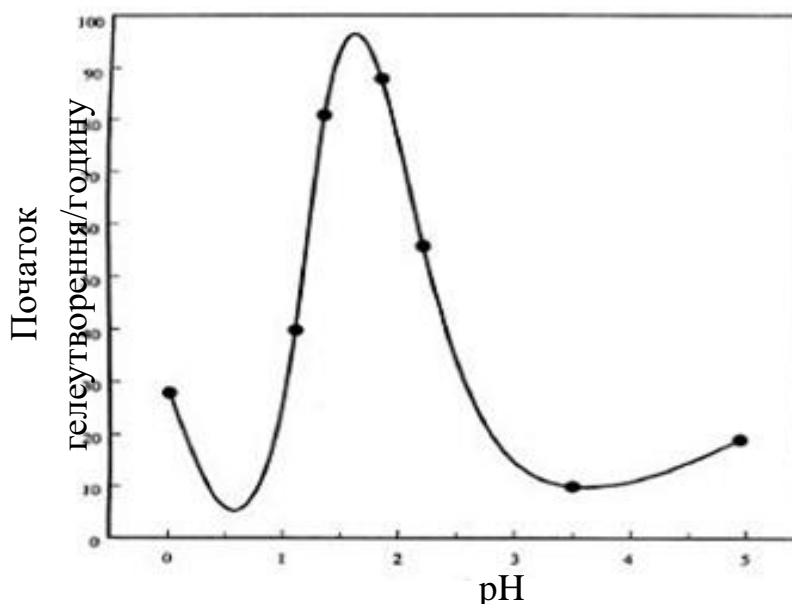
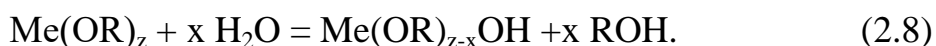


Рис. 2.9. Вплив pH середовища на швидкість процесу гідролізу

«Контрольований» гідроліз – це гідроліз алкоголятів металів у спиртових розчинах під час додавання певної кількості води. Додаючи ту чи іншу кількість води, можна впливати на кількість та розмір частинок золю, що утворюються.

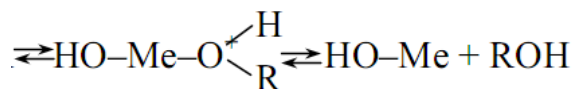
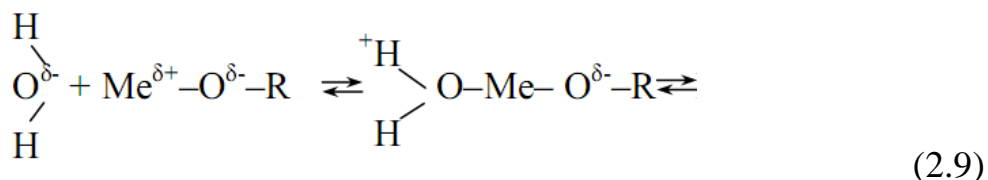
Отже, золь–гель технологія дозволяє отримувати порошки, моноліти, покриття, плівки, волокна, аерогелі, скло, кераміку, гібридні матеріали. При цьому, порошки можна отримувати як в кристалічній фазі, так і в аморфній.

Гідроліз¹², конденсація й сушіння є ключовими моментами у золь–гель технології, що визначають розмір частинок кінцевого продукту. Гідроліз для алкоголятів металів можна представити наступним чином:

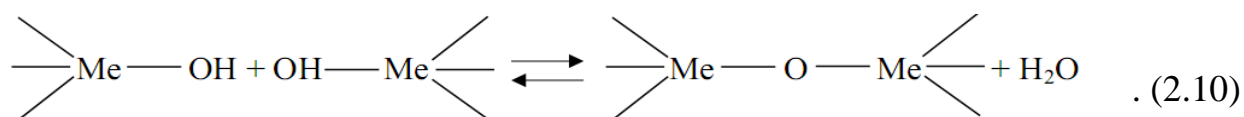


Механізм цієї реакції включає введення від'ємної зарядженої групи $\text{HO}^{\delta-}$ в позитивно заряджений центр металу $\text{Me}^{\delta+}$, після чого позитивно заряджений протон приєднується до алкогрупи з наступним видаленням ROH :

¹² Гідроліз алкооксидів металів – це нуклеофільна реакція із водою.

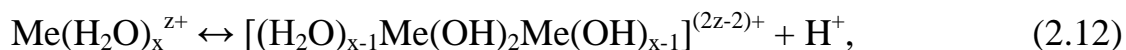
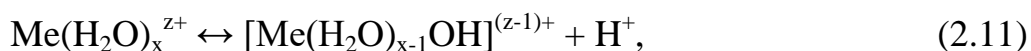


Конденсація реалізується тільки за умови, коли молекули гідроксиду зв'язуються між собою, в результаті чого вивільнюються молекули води і утворюється гель-сітка гідроксиду:



Швидкості гідролізу і поліконденсації є основними параметрами, що мають вплив на властивості кінцевого продукту. Повільний й більш контрольований гідроліз звичайно дозволяє отримувати більш дрібні частинки.

Аналогічним чином проводять синтез золь-гель методом оксидів металів із неорганічних прекурсорів. Реакції гідролізу і конденсації, відповідно, для неорганічних прекурсорів можна представити наступними загальними рівняннями:



де Me – йони металу;

x – валентність металу;

z – заряд аніону.

Виходячи з представлених реакцій (2.8–2.12) золь-гель метод може проходити або через процес гідролізу (взаємодія металів із водою з утворенням аквакомплексів металів), або через процеси конденсації-

полімеризації (також через утворення аквакомплексів металів). І в першому, і в другому випадку утворюється золь, який далі перетворюється у гель.

Згідно з реакцій (2.8–2.12), схему типового золь-гель методу отримання нанорозмірних порошків оксидів металів можна представити, як наведено на рис. 2.10, а принципову схему – як на рис. 2.11.

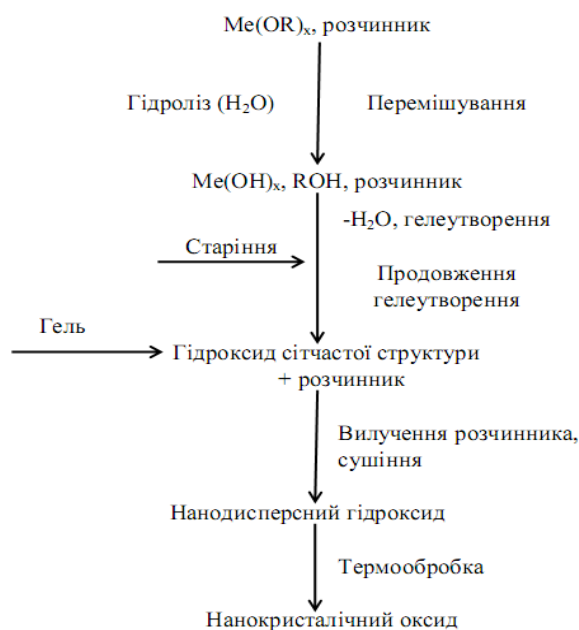


Рис. 2.10. Схема отримання порошків оксидів металів золь-гель методом [12]

До переваг золь-гель методу можна віднести наступне:

- можливість забезпечення чистоти кінцевих матеріалів у випадку використання таких прекурсорів як алкооксидів металів;
- можливість отримання продукту з високим рівнем гомогенності;
- можливість одержання гелів з регульованою мікроструктурою (у широких межах можна варіювати густину, пористість, розміри пор, питому площу поверхні, що є дуже важливим у виробництві каталізаторів, сорбентів, пористих плівок та ін.);
- золь-гель метод дозволяє отримувати нові кристалічні й аморфні речовини та ін.
- можливість одержання високодисперсійних порошків з низькою полідисперсністю (дуже близьких до монодисперсійних).

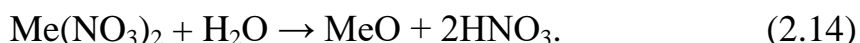


Рис. 2.11. Принципова схема золь-гель методу

2.2.4. Гідротермальний синтез

Гідротермальний синтез ґрунтується на нагріванні розчинів вихідних реагентів при заданих температурах та тисках впродовж певного часу. Сутність його заключається у тому, що при проведенні процесу нагрівання (гідротермальної обробки) водних розчинів реагентів в закритому реакторі автоклава до температур, які перевищують 100 °С, підвищується тиск насиченої пари над розчином до значень понад 0,1 МПа (1 атм). При цьому, температура може сягати до 550 °С, а тиск — до 100 МПа [12].

Цей метод використовується для синтезу багатьох оксидів металів за рахунок проходження реакцій гідролізу за даних умов:



За підвищеного тиску відбувається процес переходу солей металів у нанодисперсні порошки – оксиди, оминаючи стадію перетворення солі в гідроксид. В звичайних умовах ці реакції не відбуваються, тому що оксиди металів розчиняються у кислотах. Таким способом отримують особливо

чисті оксиди з можливістю отримання часток в нанодіапазоні. Температура повинна бути вище лінії рівноваги оксид – гідроксид на Р-Т діаграмі.

Автоклав, що використовується у цьому разі, це реактор на основі сталюого товстостінного реактора, що повинен бути футерований тефлоном, або кварцем, або скловуглецем, який герметично зачиняється. Отже, це апарат періодичної дії.

Гідротермальний метод дозволяє отримувати наночастинки оксидів металів розміром від 10 нм з високим ступенем монодисперсності [10, 12], при цьому можна додавати кислоти або луги для уникнення зміни рН розчинів у процесі обробки, а також пероксид водню – для гальмування гідролізу й за рахунок цього – отримання менших за розміром частинок. При отриманні нанооб'єктів гідротермальним способом знайдено, що за більшої тривалості гідротермальної обробки наночастинки оксидів металів отримують більших розмірів. Те саме стосується й температури: під час оброблення за більш високих температур отримують більш великі розміри твердої фази.

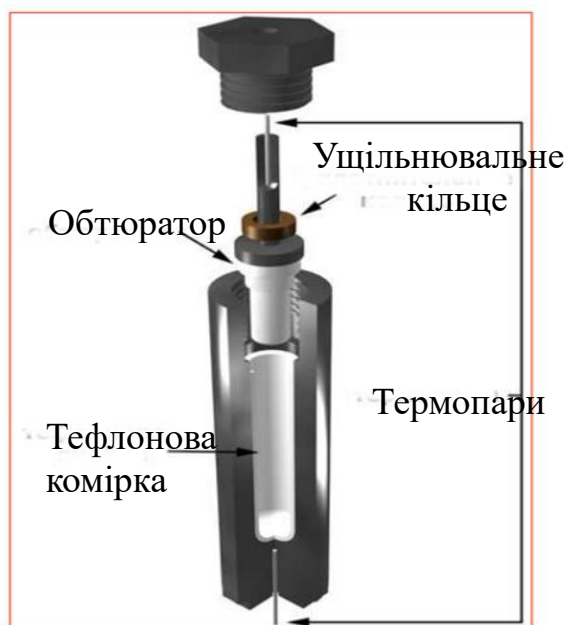


Рис. 2.12. Реактор для проведення гідротермального синтезу

У той же час гідротермальний синтез є складним у апаратурному оформленні та досить енерговитратним. Більш того, до матеріалів, з яких

виготовляються реактори (рис. 2.12) та автоклави, висуваються жорсткі вимоги: вони повинні бути хімічно інертними в кислих і лужних середовищах при підвищених температурах та тисках, але, на відміну від золь-гель і термічного методів, гідротермальний метод, з точки зору основних параметрів керування (тиск і температура), є більш раціональним і ефективним.

2.2.5. Кріохімічна технологія

Сутність кріохімічної технології полягає в тому, що вихідний розчин з розчинними у ньому солями розбризкується в низькотемпературному розчиннику, де охолоджуються краплі.

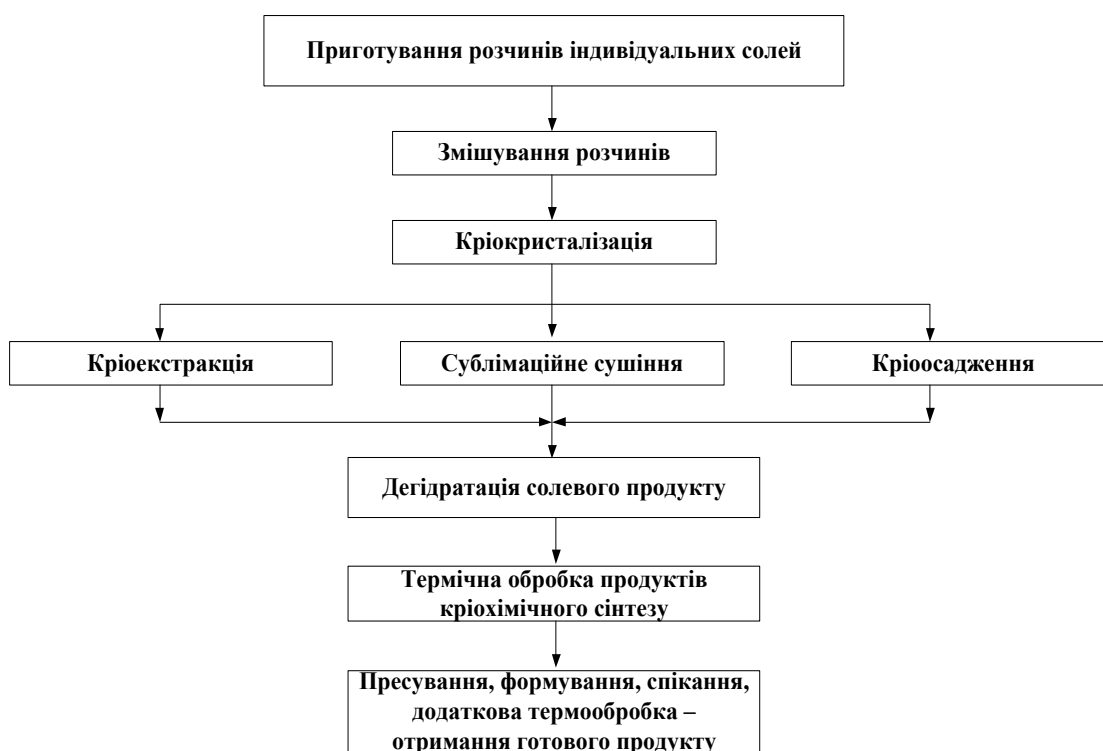


Рис. 2.13. Схема кріохімічного технологічного процесу [14]

Після охолодження краплі затвердівають у вигляді криги. Під зниженим тиском крига сублімується, тобто відбувається сушіння без плавлення – сублімаційне сушіння. В процесі сушіння водний розчин не утворюється, а значить, не відбувається ріст частинок та їх коагуляції. На рис. 2.13 і 2.14 можна побачити типову схему кріохімічного технологічного процесу і схему отримання оксидних порошків відповідно.

Цей метод використовується для синтезу багатьох порошків як неорганічного, так і органічного походження. Цю технологію дуже часто використовують для багатокомпонентних систем з метою більшої їх гомогонізації та отримання з них порошків певної дисперсності.

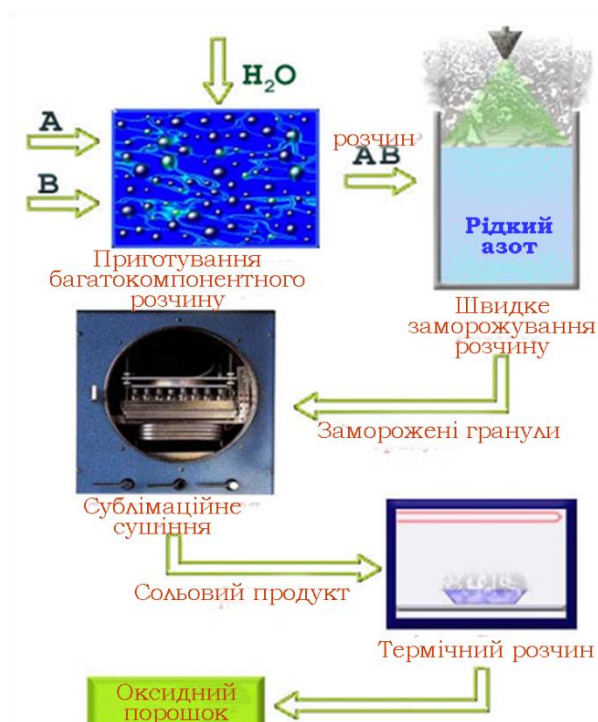


Рис. 2.14. Схема кріохімічної технології отримання оксидних матеріалів [14]

2.2.6. Технології газофазного та плазмохімічного синтезу функціональних порошків

Газофазний та плазмохімічний методи синтезу за природою дуже близькі між собою завдяки схожості їх ключового процесу – переводу сировини в газоподібний стан за допомогою енергоносія (розігрітого газу або плазми), при цьому із сировинними компонентами можуть відбуватися хімічні і/або фізичні перетворення. Регулюючи параметри процесів можливо отримання частинок певного розміру і морфології, а також, заданого складу.

Розпилювальне сушіння. Розпилювальне сушіння на сьогодні вже досить відомий процес та, до того ж, добре відпрацьований. За його допомогою отримують багато харчових сипучих продуктів, в тому числі, і безліч функціональних неорганічних матеріалів такі як оксиди металів.

Розпилювальне сушіння використовується для отримання з розчинів або суспензій порошкоподібного або гранульованого сухого продукту. Для проведення розпилювального сушіння використовують спеціальні пристрої, принципова схема яких зображена на рис. 2.15. Якість кінцевого продукту залежить від процесу сушіння, реалізація якого досягається завдяки спеціальним пристроям – форсункам, дискам тощо, при цьому відбувається інтенсивний тепло- і масообмін з газовим носієм (нагріте повітря, газу продуктів горіння). Сухий продукт у вигляді порошку падає на дно камери розпилювальної сушарки і вивантажується з неї у бункер готового продукту. Та частина, яка не випала та відлетіла з газом, уловлюється в циклонах і повертається у бункер готового продукту.

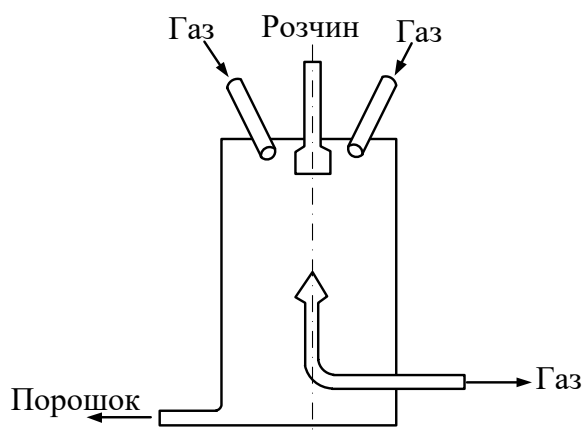


Рис. 2.15. Принципова схема розпилювальної сушарки [15]

У розпилювальній сушарці основним технологічним процесом є взаємодія крапель розчину (або суспензії) з високотемпературним теплоносієм. Розпилювальні сушарки ділять за двома основними ознаками: напрямку руху газу і продукту в сушильній камері; за способом розпилення рідкої фази.

За першою ознакою сушарки діляться на ті, що працюють при паралельному, протиточному і змішаному потоках газу і продукту, що висушується.

Найбільшого поширення набули сушарки з подаванням розчину зверху вниз при паралельному потоці (рис. 2.16, а). Переваги: можливість

застосовувати високу температуру газу без перегрівання розчину (температура сухих частинок визначається температурою газу на виході); менше налипання частинок на стінки камери; розміри частинок кулястої форми однорідні, при цьому, окрім вертикального розпилу рідини, можливо реалізовувати й горизонтальний (рис. 2.16, б).

При паралельних потоках (рис. 2.16, в) необхідно, щоб швидкість потоку газу була вище швидкості польоту найбільш великих частинок. При цьому способі сушіння перебігає більш рівномірно (великі частинки перебувають довше дрібних). Недолік: потрібно строго контролювати однорідність розпилу [15].

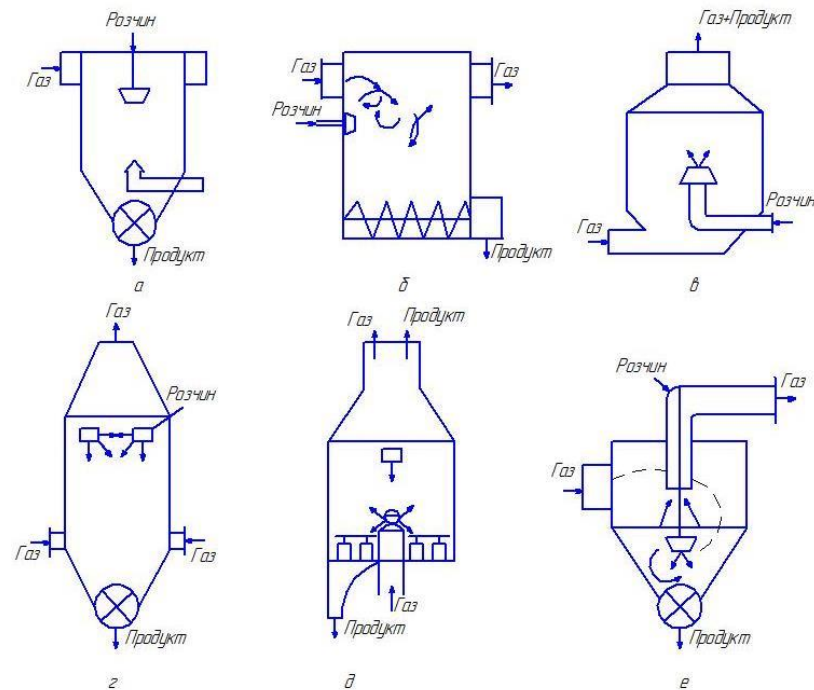


Рис. 2.16. Схеми роботи сушильних камер [15]: а, б, в – за паралельним потоком; г – за протитечією; д, е – за змішаним потоком

Реалізація процесу за протитечією (рис. 2.16, г) є зручним способом завдяки видаленню продукту знизу камери, але через низьку температуру теплоносія ефективність сушіння мала та й в цьому випадку існує велика ймовірність налипання частинок на стінках камери. Протитечію застосовують при суміщенні сушіння і випалу, або за потреби отримати

великий об'єм порошку. Більш технологічними є сушарки за схемою (рис. 2.16, д) (великі частки вивантажують знизу, а дрібні зверху), але ефективність їх теж низька. Змішана схема (рис. 2.16, е) більш ефективна, але через зіткнення великих частинок з дрібними у висхідному потоці відбувається їх злипання і отримується продукт неоднорідний за розмірами [15].

При розпилювальньому сушінні потрібно забезпечити однорідність розподілу газів по перерізу (потрібно створити максимально турбулентний режим). Одним з визначальних етапів технологічного процесу є раціональне приготування складу суспензії для розпилення. Під складом суспензії мають на увазі процентне співвідношення дисперсної фази (порошку), дисперсного середовища (води) і органічних речовин різного функціонального призначення. Варіюючи склад суспензії, можна в широких межах регулювати їх властивості, характеристики висушених матеріалів, а також технологічні режими їх отримання.

Розглянемо типовий (рис. 2.17) технологічний процес одержання порошку розпилювальною сушкою. На базі такого процесу створено виробництва ряду технологічних порошків різного функціонального призначення. Після хімічного аналізу на вміст основної речовини і розрахунку шихти вихідні матеріали зважуються на вагах, попередньо змішуються в змішувачі і разом з розрахунковою кількістю води та органічних добавок завантажуються в атритори для приготування суспензії. У разі необхідності, шихта після змішування піддається хімічному аналізу. Приготована суспензія перевантажується в механічну мішалку, де надалі інтенсивно перемішується щоб уникнути розшарування та утворення коагуляційних структур. Одночасно мішалка служить витратною ємністю для розпилювальної сушарки. надалі відбувається сушіння і гранулювання шихти в розпилювальній сушарці. Гранульована шихта піддається попередньому випалу в обертовій печі. Потім проводиться одночасно подрібнення обпалених гранул і приготування суспензії в другому атриторі. Прес-

порошки готуються в другій сушильно-грануляційній установці. Отриманий прес-порошок розсіюється фракціями на спеціальному віброситі після чого направляється на операцію пресування виробів.

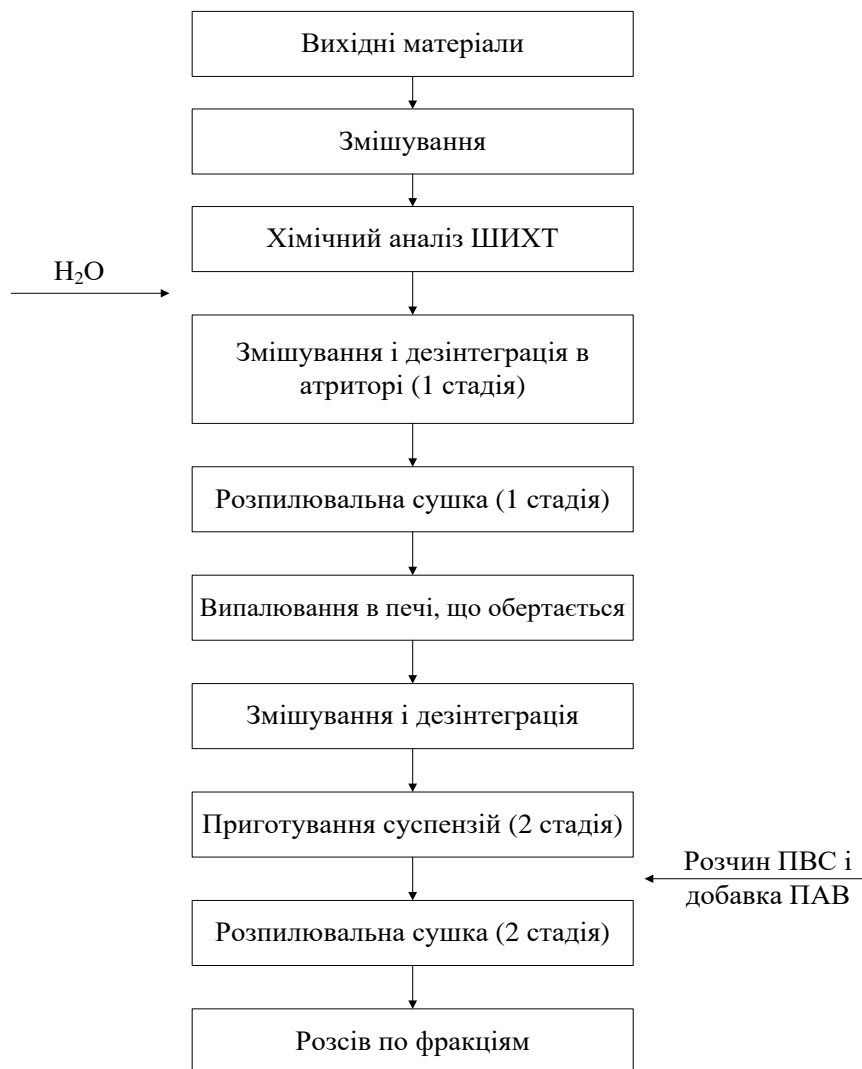


Рис. 2.17. Принципова технологічна схема отримання порошків розпилюючою сушкою [15]

Перевагами розпилювального сушіння вважають високу швидкість процесу, можливість регулювання в широкому діапазоні характеристиками порошків (розмір та форма частинок, вологість, об'ємна вага тощо), можливість сушіння у великому температурному діапазоні. До недоліків – великі габарити сушарки, значні капіталовкладення, збільшені витрати на енергію.

Плазмохімічний синтез. Ключову роль у цьому синтезі грає плазмоутворюючий газ. Теоретично плазмоутворюючим газом може бути будь-який газ, який дозволяє створювати в реакторі необхідне середовище (окисне, відновне або нейтральне).

Плазмоутворювальний газ характеризують за такими параметрами [15]:

1. значенням питомої ентальпії (вона характеризує тепловміст, ΔH кДж/кг);
2. максимальною температурою нагрівання (Т, К);
3. фізико-хімічними властивостями (густина, в'язкість, коефіцієнт дифузії, теплопровідність тощо);
4. його цільовим призначенням (носіїв або носіїв-реагент);
5. поведінкою при закалці та очищенні.

На рис. 2.18 зображено принципову схему плазмохімічного синтезу. Перед надходженням газу в плазмотрон газ слід очистити від пилу, домішок, води, кисню та проконтрольований на вміст домішок. Очищення від пилу проводиться в масляних фільтрах з кільцями Рашига, очищення від парів води – адсорбцією силікагелем або активним глиноземом. Синтетичні цеоліти та іоніти використовують для очистки від парів води, CO_2 , Ar, O_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S і т.д.

Для створення плазменного потоку (генерації плазми¹³) використовують спеціальні пристрої – плазмотрони. В плазмохімічній технології порошків використовують як дугові, так й високочастотні плазмотрони. В залежності від газу, що використовується, плазмотрони здатні утворювати температуру плазми: 4000-10000 К.

¹³ Плазма – це частково або повністю іонізований газ, що характеризується електричною провідністю і в якому густина позитивних та негативних зарядів практично однакова.

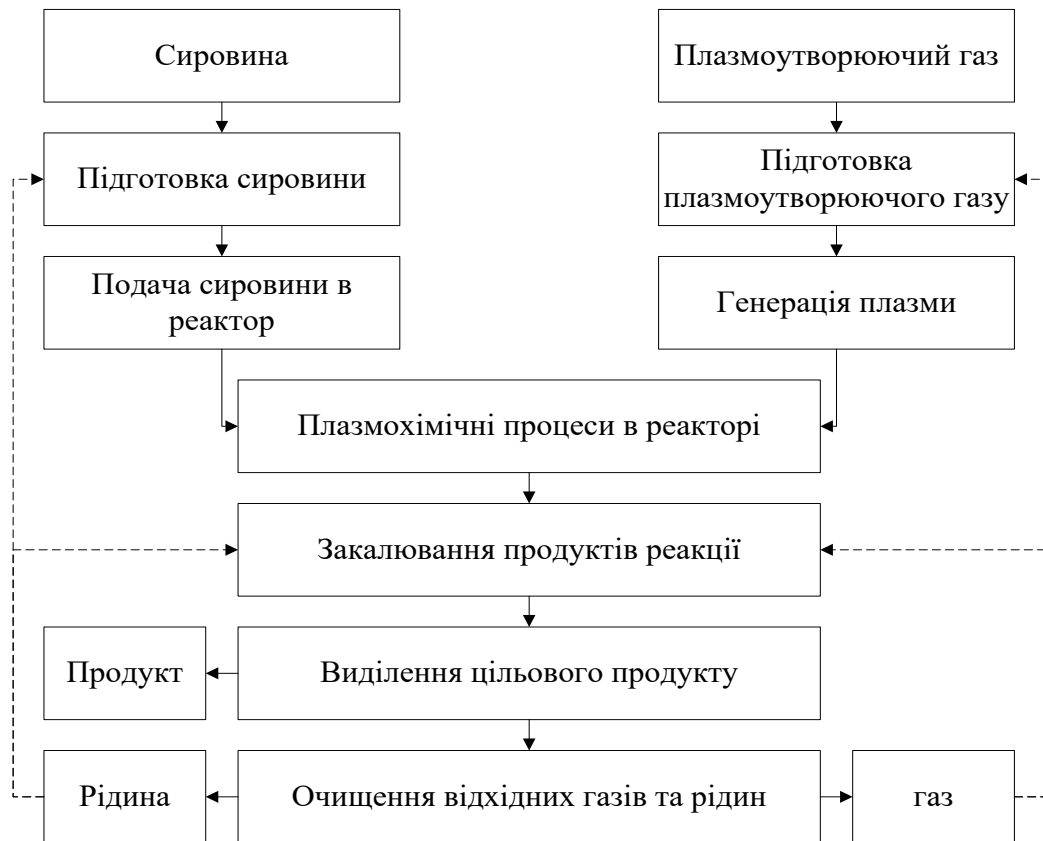


Рис. 2.18. Принципова схема плазмохімічного синтезу [15]

На стадії підготовки сировини хімічну суміш максимально гомогенізують (дробленням, подрібненням, змішуванням) та відділяють шкідливі домішки. Сировина подається живильником, який повинен забезпечити рівномірність подачі і можливість регулювання витратою. Тверду сировину подають через дозатор і далі пневмотранспортом у реактор. Рідку сировину подають у реактор у вигляді крапель, а газоподібну – через калібровані отвори.

Синтез у плазмохімічному реакторі відбувається за наступними стадіями:

1. Змішування сировини з плазмою.
2. Нагрівання сировини.
3. Хімічна реакція.
4. Утворення та зростання частинок.

Переробка сировини в плазмохімічному реакторі супроводжується процесами плавлення, випаровування, конденсації і кристалізації. В зоні

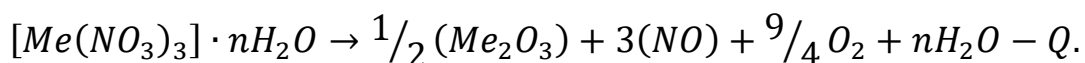
високих температур практично всі речовини знаходяться у газоподібному стані. При охолодженні за температур, близьких до температури випаровування для твердої фази, можна видокремити дві зони: малого пересичення (тримірні зародки не утворюються) та малого та великого пересичень (одночасно перебігають два процеси – утворення нових центрів і зростання раніше утворених центрів, відбувається утворення полідисперсного продукту).

На дисперсність кінцевого продукту впливають такі фактори, як швидкість реакції, температура і швидкість її зміни, наявність у системі центрів зародкоутворення, хімічна природа речовин, що кристалізуються.

Закалку використовують для фіксації утворених за високих температур продуктів та запобігання їх розкладання. Закалка – це охолодження, що виражається в К/с, тобто наскільки Кельвінів охолоджується газова суміш за секунду. Закалку можна забезпечити різними методами: рекуперативний або регенеративний теплообмін, введення в потік холодних струменів або частинок реагентів, використання сопла Лавалю.

Із реактору виходить в основному суміш із цільових та побічних продуктів (сировина, що не прореагувала; плазмуючий газ; рідина або газ, що використовувався для закалки). Методи та апарати, що використовують для виділення цільових продуктів, не відрізняються від методів, що використовують в традиційних технологіях. Для розділення систем газ-тверда речовина найбільш розповсюджені наступні методи: розділення під дією сил тяжіння, розділення під дією інерційних сил, фільтрування, вологе пиловловлювання, розділення під дією електростатичних сил.

Розглянемо отримання оксидних порошків у плазмохімічному реакторі. Процес термолізу солей, які зазвичай перебувають у рідкій фазі, описується сумарним хімічним рівнянням:



Форма і розмір частинок оксидів, що утворюються при розкладанні, залежить від багатьох факторів [15]:

- вихідного розміру краплі, який визначається типом та режимом роботи форсунки;
- динамічної взаємодії крапель з потоком теплоносія, яке призводить до подрібнення крапель;
- подрібнення частинок на етапі утворення твердої кірки в результаті випаровування при наявності рідкого ядра (характерно для солі, що не утворюють розплавів в кристалізаційній воді);
- самоподрібнення частинки на дрібніші, при розкладанні по схемі $(AB)_T \rightarrow A_T + B_T$, коли обсяг фази $(AB)_T$ зазвичай більше ніж у A_T .

До основних переваг цього методу синтезу належать: високі продуктивність методу і чистота продуктів, що утворюються; можливість отримання складних сполук з різним ступенем легування (допування); висока активність порошків (у випадку каталізаторів), що отримуються. До недоліків слід віднести високу корозійність і величезні енергетичні витрати.

Плазмохімічна технологія використовується для отримання простих та складних оксидів металів, які використовують у кераміці, мікроелектроніці, як ферити та каталізатори тощо. При цьому останні, що отримуються за цією технологією, вважаються найбільш активними каталізаторами, ніж отримані за іншими технологіями (за рахунок нерівноважних умов проходження процесу).

2.2.7. Отримання матеріалів із газової фази

За сучасною класифікацією методи функціональних матеріалів з газової фази можна поділити на фізичні та хімічні. Фізичні, або як ще їх називають у світовій літературі PVD (physical vapor deposition) методи, засновані на випаровуванні матеріалу за контрольованої температури в інертній атмосфері або у вакуумі з наступною конденсацією біля або на холодній поверхні. Цей спосіб вважається найпростішим за рахунок його

високої продуктивності. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, що випаровуються у інертній атмосфері, швидше втрачають свою кінетичну енергію за рахунок зіткнень з атомами інертного газу та утворюють кластери.

Хімічні, або як ще їх називають CVD (chemical vapor deposition) методи, засновані на термічному розкладанні різних солей при заданій температурі, з утворенням цільових продуктів. Схематично обидва методи зображені на рис. 2.19 [16].

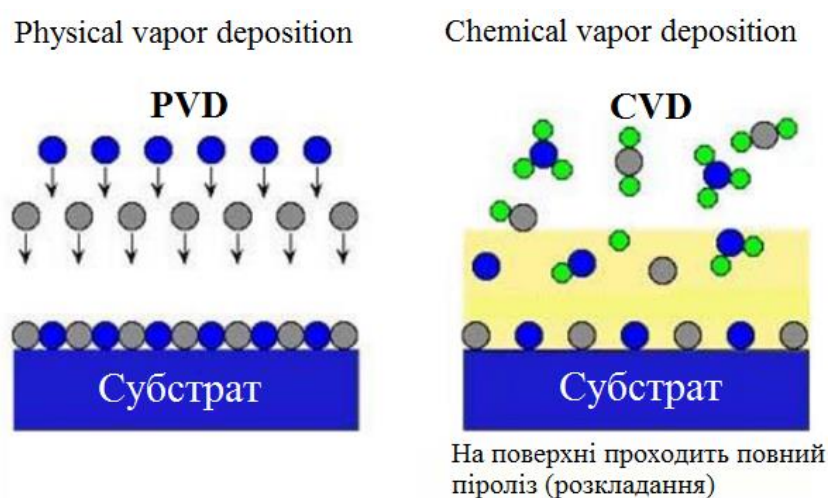


Рис. 2.19. Осадження з газової фази

Пристрої, що призначені для отримання функціональних матеріалів методом PVD, розрізняються способом введення матеріалу, що випаровується; способом підводу енергії для випаровування; робочим середовищем; організацією процесу конденсації; способом відбирання порошку, що отримується. Як приклад, на рис. 2.20 та 2.21 зображено два способи реалізації PVD-методу. У першому випадку випаровування матеріалу (міді) відбувається безпосереднім його нагрівом, в результаті чого утворюються атоми купруму, транспортуються і осаджуються на трубку, яка охолоджується всередині рідким азотом. У другому – матеріал випаровується за рахунок електродугового розряду в плазмі та осаджується на спеціально підготовлену пластину – так званий субстрат.

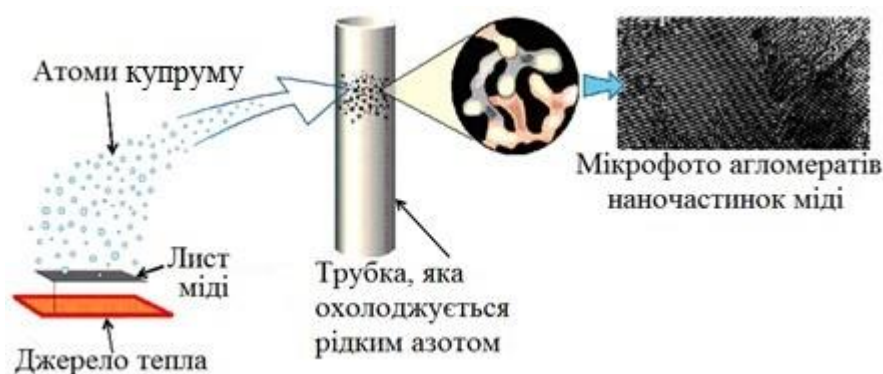


Рис. 2.20. Отримання покриття з купруму PVD-методом [16]

За допомогою PVD-методу можна отримувати частинки розміром від 2 нм і вище. Цей метод найбільше використовується у наукових цілях – для отримання невеликих кількостей порошків, або надтонких плівок.

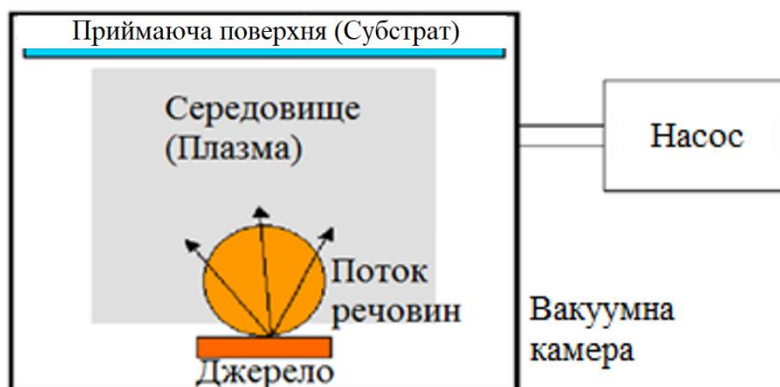


Рис. 2.21. Отримання плівок (порошків) PVD-методом з використанням електродугового розряду в плазмі [16]

CVD метод використовують для отримання функціональних покриттів, плівок і порошків шляхом хімічного розкладання прекурсорів з наступним осадженням продуктів на поверхню або в об'ємі.

Головними перевагами CVD методу у порівнянні з PVD є можливість отримання функціональних матеріалів у менших енергетично-витратних режимах, що не потребують спеціальних умов (високого вакууму, розчинів електролітів, розплавів та ін.), а також можливість використання великої кількості різноманітних вихідних реагентів (прекурсорів), що дозволяє отримувати одні й ті самі речовини з різними функціональними

характеристиками і таким чином оптимізувати матеріали з заданими властивостями.

Спочатку хімічне одержання використовували для одержання покриттів із тугоплавких металів шляхом розкладання йодидів, гідридів, карбонілів. Це і визначило «класичну» схему методу CVD, який містить у собі такі компоненти і процеси [17]:

1. як прекурсори використовують переважно координаційні сполуки металів, що складаються з центрального атому металу й одного або декількох лігандів, що спроможні переходити і стійко існувати в газовій фазі в умовах реакційного середовища на шляху до підкладки-субстрату;
2. реакційне середовище – це простір, у якому транспортуються пари реагенту в ділянку, де відбувається розкладання вихідних реагентів;
3. речовина-носіє – це інертна речовина до прекурсора і продуктів розкладання. Вона забезпечує транспорт прекурсору в реакційне середовище і відвід продуктів розкладання із реакційного середовища;
4. підкладка (субстрат) – речовина, на якій відбувається розкладання і ріст продуктів із реакційного середовища.

Схему методу CVD можна представити, як це зображено на рис. 2.22.

В останні роки було розроблено численні модифікації методу CVD, що відрізняються умовами проведення синтезу, апаратурним оформленням та типом прекурсору. У зв'язку з цим вони поділяються на: атмосферні, низького тиску і вакуумні; аерозольні та з прямою інжекцією рідини; плазменні і ряд специфічних CVD-методів.

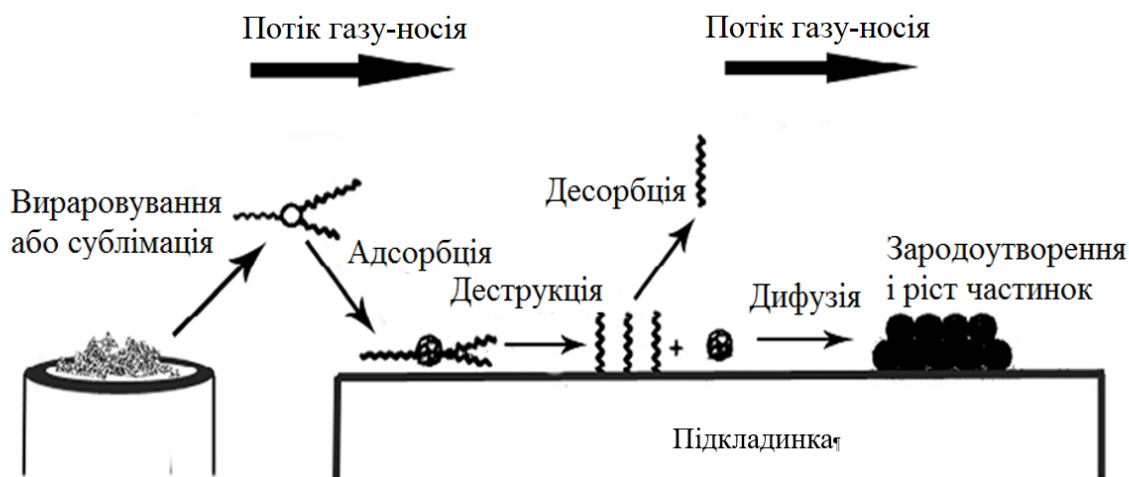


Рис. 2.22. Схема хімічного парового осадження (CVD метод) [17]

Особливим методом CVD є метод епітаксії. На рис. 2.23 представлені приклади утворення вуглецевих нанотрубок і нанодротів силіцію цим методом. У першому випадку вуглецева нанотрубка росте на каталізаторі, у другому – для отримання нанодроту з силіцію в атмосферу сілана (SiH_4) вміщують наночастинку золота як каталізатор, на якій сілан розкладається на Si і H_2 . Рідкий Si скочується під наночастинку Au і кристалізується там. Нанодріт зростає доки процес епітаксії триває. Діаметр каталізаторів визначає діаметри нанодротів.

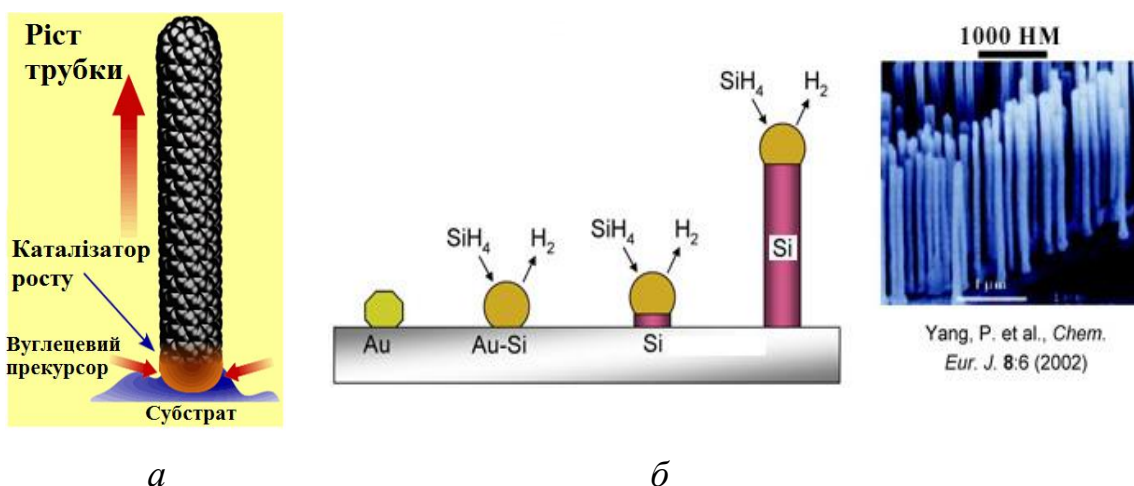


Рис. 2.23. Отримання нанодротів методом епітаксії

Дуже цікавим є синтез функціональних матеріалів аерозольним CVD методом, що дозволяє отримувати порошки сферичної форми у вигляді пористої або щільної оболонки (частинки). Таке різноманіття можна

отримувати змінюючи певні умови синтезу: природу прекурсорів, їх концентрацію, температуру, тиск та ін. На рис. 2.24 зображена схема аерозольного CVD методу.

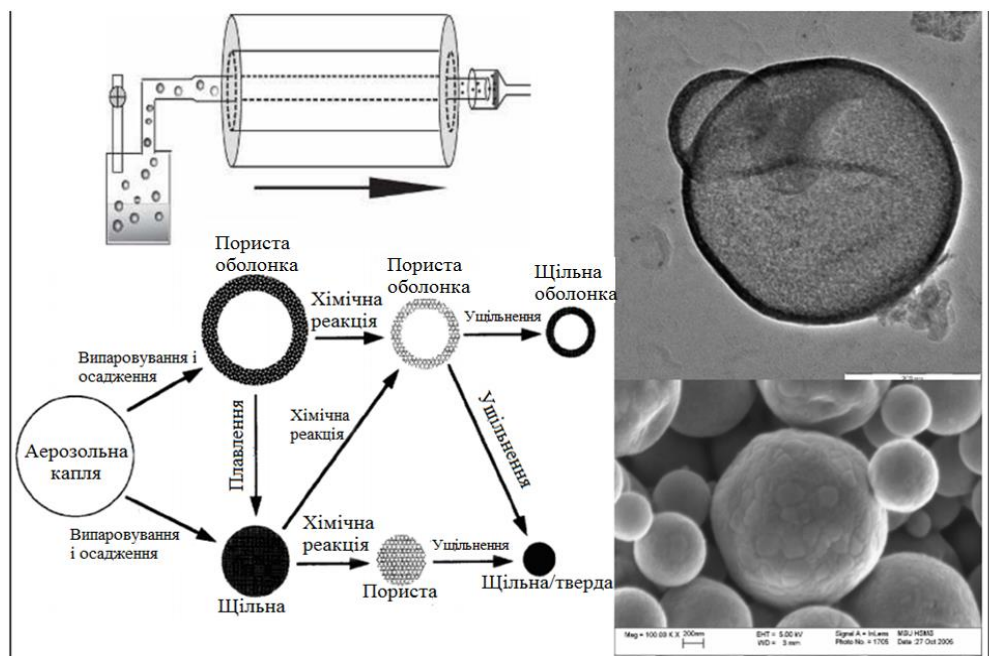


Рис. 2.24. Аерозольний CVD метод

Найбільш поширеним є метод CVD, який використовує металоорганічні прекурсори. Синтез проводять у спеціально сконструйованому реакторі (рис. 2.25), який складається з випаровувача, у який вводять вихідні реагенти (через інжектор) та кисень з газом-носієм. Реагенти транспортуються через гарячу зону до кварцового реактору, де відбувається реакція та осадження отриманих продуктів на підкладинку. Непрореагований продукт та газ-носієй видаляються з реактора за допомогою насосу.

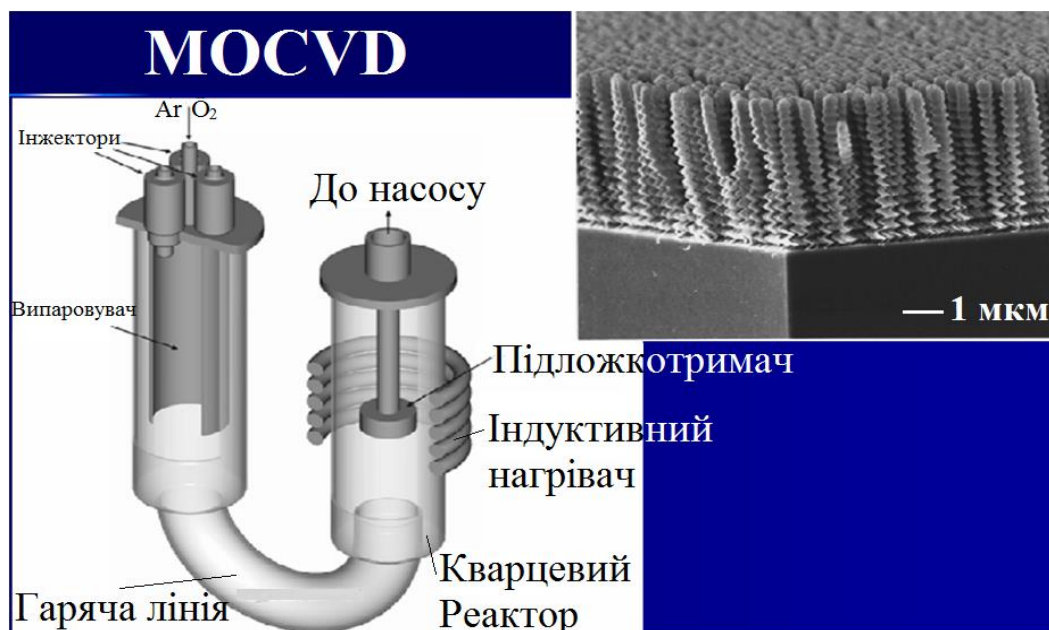


Рис. 2.25. Металоорганічний CVD метод

2.2.8. Темплатний синтез

Останнім часом набув широкої популярності темплатний синтез. Під темплатним (або матричним) синтезом розуміють синтез, який відбувається у просторовому обмеженні, що дозволяє керувати структурою фази, що утворюється, і яка задається за допомогою шаблону – так званого темплату. При цьому відбувається полімеризація або поліконденсація темплату, за яких будова частинок, що утворюються, визначається макромолекулами темплату (матрицею). Найбільш яким прикладом темплатного синтезу є синтез білкових молекул, матрицями для яких виступають нуклеїнові кислоти [18].

За допомогою темплатного синтезу отримують матеріали з порами заданого розміру (мезопористі матеріали), певних форм і розмірів наночастинок. При цьому пориста матриця визначає не тільки форму та розміри часток, але й їх просторове розташування.

Темплат або шаблон є центром, навколо якого організуються основні структурні одиниці матриці, і формується каркас. Як темплат можна використовувати міцели, що утворюються органічними молекулами (поверхнево-активними речовинами) в розчинах. Подальше видалення темплату призводить до утворення порожнини з частинок такого ж самого

розміру і форми, як органічна міцела. Схема темплатного синтезу наведена на рис. 2.26.

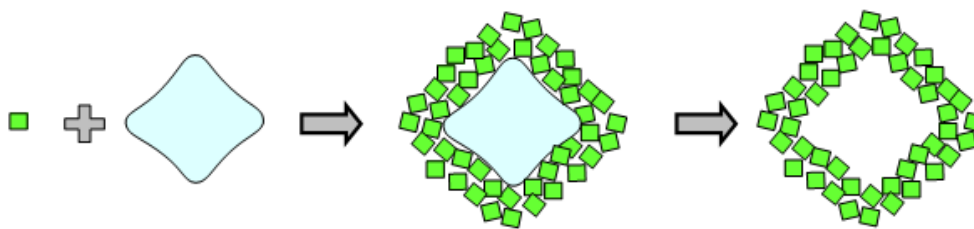


Рис. 2.26. Схема темплатного синтезу [18]

Точність, за якою форма пор повторює форму темплату, залежить від трьох факторів:

1. природи сил взаємодії темплату і матриці;
2. здатності матриці повторювати форму темплату;
3. співвідношення розмірів темплату і «будівельних» блоків.

Залежно від природи молекул темплат їх підрозділяють на наступні групи:

- аніонні (сульфокислоти, карбонові кислоти тощо);
- катіонні (різні солі алкіламонію та алкілпірідінію);
- неіонні (первинні аміни і ефіри).

Основною вимогою до темплатів є здатність утворювати міцели. Саме утворенням міцел та їх концентрацією і визначається структура мезопористого майбутнього матеріалу. Ключову роль в формуванні майбутньої структури грають критичні концентрації міцелоутворення ПАВ у розчинах, де відбувається синтез, так звані ККМ1¹⁴ і ККМ2¹⁵. Окрім цього, на структуру мезопористого матеріалу впливають умови синтезу (температура, тип розчинника і темплату) та взаємодія продуктів гідролізу з молекулами темплату. На рис. 2.27 представлена фазова діаграма бромиду цетилтриметиламонію (СТАВ).

¹⁴ ККМ1 – концентрація ПАВ у розчині, за якої виникає нова колоїдна (міцелярна) фаза.

¹⁵ ККМ2 – концентрація ПАВ у розчині, за якої відбувається перекривання подвійного електричного шару міцел при збереженні їх сферичної форми.

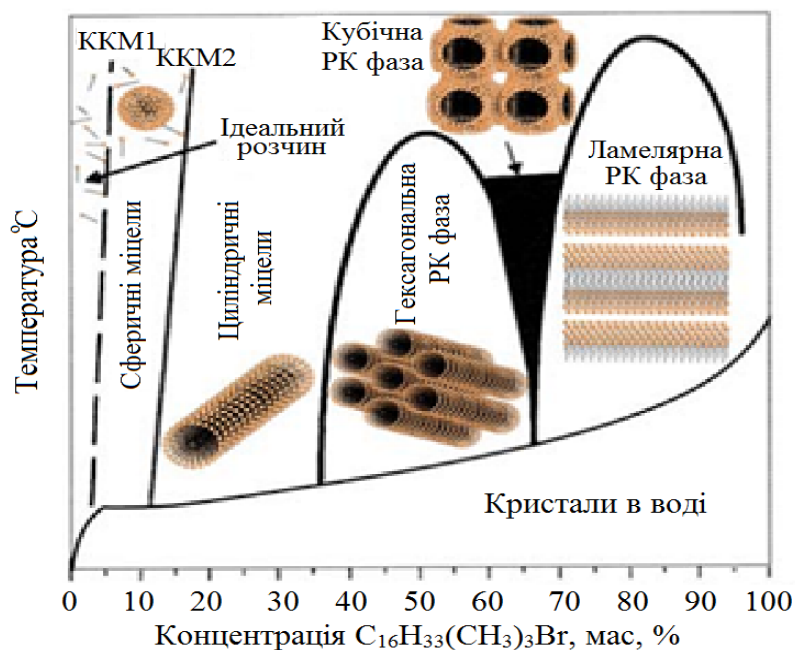


Рис. 2.27. Схематична фазова діаграма $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ (СТАВ) – вода

Оксидні мезопористі матеріали отримують гідролізом різних прекурсорів (металоорганічні, комплексні та неорганічні) у розчинах, що містять темплати. Найбільш повно, на сьогодні, вивчено темплатний синтез мезопористого SiO_2 , схема утворення якого представлена на рис. 2.28.

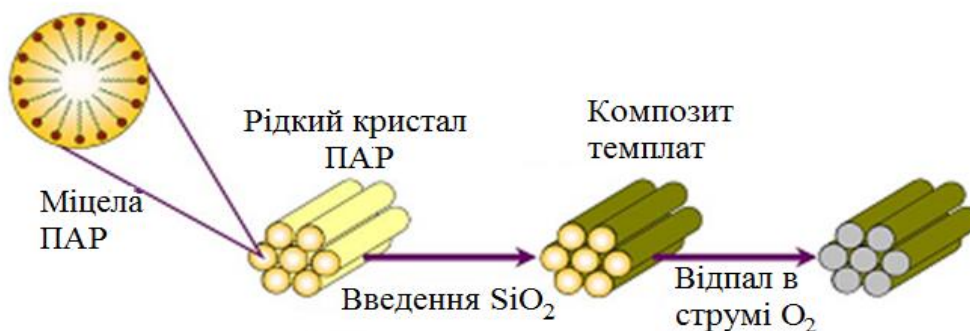


Рис. 2.28. Схема одержання мезопористого силіцію оксиду

2.3. Методи дослідження функціональних матеріалів

Дослідження функціональних матеріалів – так звана характеристикація – це невід’ємна частина неорганічного синтезу з метою контролю та отримання речовин із заданими властивостями. Розрізняють наступні методи дослідження:

1. хімічні (виявляють хімічний аналіз та визначають реакційну здатність речовин);
2. фізичні (проводять ідентифікацію речовин, їх фазовий склад, будову, та встановлюють їх властивості від певних параметрів);
3. фізико-хімічні (отримують діаграми «склад-властивість»).

При дослідженні неорганічної речовини спочатку необхідно виявити її структуру. В залежності від того яку структуру матиме сполука (молекулярну¹⁶ або немoleкулярну¹⁷) використовують два різних підходи при її дослідженні.

Якщо хімічна сполука має молекулярну структуру, то її досліджують хімічними та спектральними методами аналізу. Для молекулярних речовин ідентифікація та дослідження структури, як правило, не є кінцевою ціллю. Увага в цьому випадку, переважно, зосереджена на вивченні властивостей та хімічної активності цих сполук.

При вивченні немoleкулярних кристалічних тіл використовують здебільшого рентгенівські методи, які доповнюють результатами або хімічного, або спектрального методами аналізу [19]. Для немoleкулярних сполук поняття «структура» має величезне значення. Тверда речовина вважається повністю охарактеризованою, якщо встановлено:

1. монокристалічне або полікристалічне тіло (для полікристалічних тіл вказують кількість, розмір, форму кристалітів);
2. тип кристалічної структури;
3. розподіл різних дефектів кристалічної структури, їх природа і концентрація;
4. наявність домішок, що потрапили випадковим і не випадковим чином, та їх розподілення в об'ємі;

¹⁶ Молекулярні речовини – це речовини, найдрібнішими структурними частинками є молекули.

¹⁷ Немoleкулярні речовини – це речовини, найдрібнішими структурними частинками є атоми або йони.

5. структура поверхні, в тому числі, її неоднорідність і наявність абсорбційних шарів.

Як правило, тверду речовину неможливо повністю охарактеризувати за допомогою тільки одного методу дослідження. Тому, найчастіше для її характеристики використовують декілька методів, які, зазвичай, відносяться до фізичних методів. Всі фізичні методи, що використовують для дослідження твердих тіл, можна розділити на такі основні групи:

1. дифракційні методи (рентгенографія, нейтронографія, електронографія);

2. спектральні методи (коливальна: ІЧ- і КР-спектроскопії; резонансна ЯМР-, ЕПР-, ЯГР-, ЯКР-спектроскопії; електронна: УФ-, ФЕС-, РЕС-, ОЖЕ-спектроскопії);

3. мікроскопічні методи (електронна мікроскопія: ТЕМ або ПЕМ, СЕМ; АСМ; оптична мікроскопія);

4. термічні методи (термографія: ТГА, ДТА, ДТГ; калориметрія);

5. електрофізичні та магнітні методи.

У табл. 2.1 подано відомості про те, яку інформацію про структуру речовини можна отримати, використовуючи деякі методи дослідження матеріалів.

Таблиця 2.1. Характеризація твердих тіл деякими методами дослідження [19]

Метод дослідження	Тип хімічного елемента	Електронна	Електронний аналіз	Макроструктура порошкових матеріалів	Структура поверхні	Ближній порядок, упорядкування	Кристалічна	Елементарна комірка, просторова	Аморфний або кристалічний стан	Ідентифікація фази	Структурні дефекти
Рентгенографія	(+)			(+)		(+)	+	+	+	+	(+)
Електрографія і електронна мікроскопія			+	+	+		+	+	+	+	+
Нейтроннографія							+	+	(+)	(+)	+
Оптична мікроскопія				+	(+)				+	+	(+)
ІЧ-спектроскопія	(+)		(+)		+	+				+	
УФ-спектроскопія і спектроскопія видимого випромінювання	+	+	(+)			+					(+)
ЯМР- і ЕПР- спектроскопія	(+)	(+)	+			+				(+)	(+)
Електронна- спектроскопія (ЕСХА, РФС, УФС, Оже-спектроскопія СХВБЕ)	+	+	+		+	+					(+)
Рентгенівська спектроскопія (РФ, ТСКП, ПТСРС)	(+)	(+)	+		+	+					(+)
Ядерна γ -резонансна (Мессбауерівська) спектроскопія	(+)		(+)			+					

Дифракційні методи – це найбільш важливі методи при дослідженні кристалічних твердих тіл, серед яких найбільшої популярності набув метод *рентгенографії*, сутність якого полягає в наступному. При падінні рентгенівського променя на впорядковано організовану кристалічну ґратку кристалу, атоми останнього стають центрами випускання вторинної хвилі. І при певній довжині хвилі рентгенівське випромінювання посилюється під певними кутами розсіювання (рис. 2.29, а). В результаті ми отримуємо рентгенограму, що становить набір піків різної інтенсивності, положення

яких визначається міжплощинними відстанями (d) або брегівськими кутами розсіювання (θ) (рис. 2.29, б). Для кожної кристалічної речовини положення рентгенівських ліній строго фіксовано і характерно тільки їй.

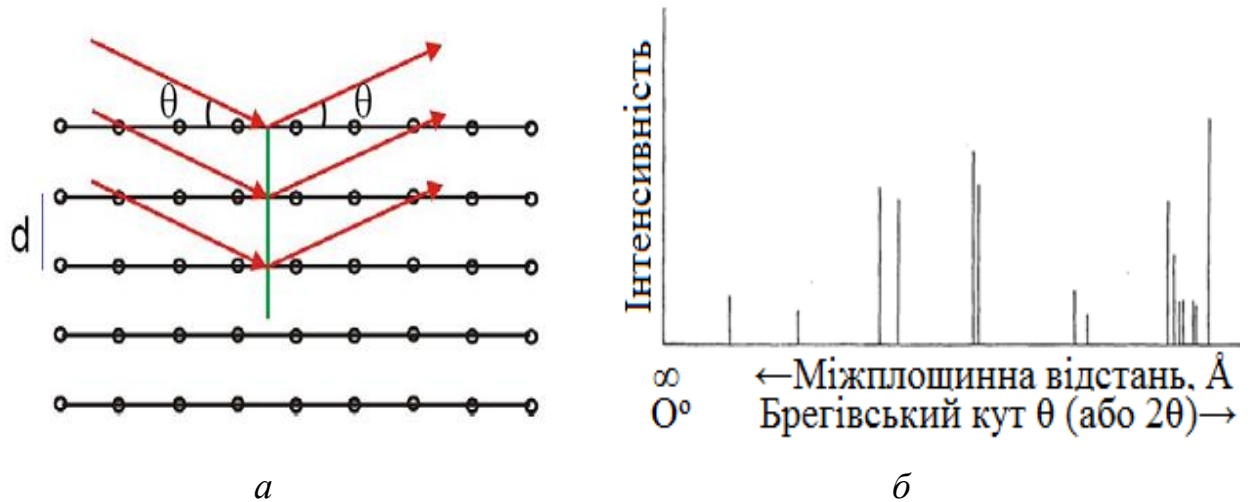


Рис. 2.29. Дифракція рентгенівського випромінювання на кристалі (а) та типова рентгенограма (б)

Кожна кристалічна речовина має індивідуальну (тільки їй притаманну) дифрактограму, яку можна використовувати для її ідентифікації. Ідентифікують, накладаючи експериментальні дані на дані стандартних дифрактограм (рис. 2.30).

Збіг основних піків дає підстави для визначення речовини. Стандартні дифрактограми зібрані у картотеці порошкограм, яка відома як картотека JCPDS (раніше ASTM). В даній картотеці зібрано більше ніж 35 000 порошкограм неорганічних речовин, які щорічно поповнюються.



Рис. 2.30. Рентгенограма $(\text{NH}_4)_6(\text{NiMo}_9\text{O}_{32}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

За отриманими з дифрактограм даними можна розрахувати відстані між площинами кристалічної решітки (формула Брега) [19]:

$$2d * \sin\theta = n\lambda, \quad (2.13)$$

де λ – довжина хвилі, Å;

d – міжплощинна відстань, Å;

$n=1$ (порядок дифракції, беруть 1);

θ – брегівський кут, рад.

Піки, які містяться на дифрактограмі, мають свої індекси hkl , що називаються індексами Міллера. Після ідентифікації та визначення hkl , можна розрахувати параметри решітки та розмір кристалів (ОКР).

Параметри решітки розраховують за формулою

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.14)$$

де hkl – індекси Міллера;

a, b, c – параметри елементарної комірки (періоди решіток).

З винайдених значень міжплощинних відстаней і квадратичних форм, що зв'язують d^2 та періоди ґраток (табл. 2.2), можна обчислити реальні періоди решіток для всіх кристалографічних систем.

Розміри кристалітів розраховують за формулою Шерера:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B * \cos\theta}, \quad (2.15)$$

де B – уширення піків, радіани.

Уширення піків знаходять за формулою:

$$B = \sqrt{B_{зр}^2 - B_{ст}^2} \quad (2.16)$$

де $B_{зр}$ – уширення піку зразка, рад;

$B_{ст}$ – уширення піку для макродисперсного порошку, рад.

Таблиця 2.2. Квадратичні для всіх кристалографічних систем

Сингонія	Міжплощинні відстані d_{hkl}
Кубічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Тетрагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ромбічна	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ромбоєдрична	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Гексагональна	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + kh + K^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Моноклінна	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$
Триклинна	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + s_{12}hk + s_{23}kl + s_{13}hk]$

Отже, дифракційні методи дозволяють провести ідентифікацію речовини, розрахувати параметри елементарної комірки та розміри ОКР, виявити будову кристалічної ґратки. Наприклад, TiO_2 має три модифікації – рутил, анатаз і брукіт. У кожної з них своя будова, а отже, й своя рентгенограма (рис. 2.31).

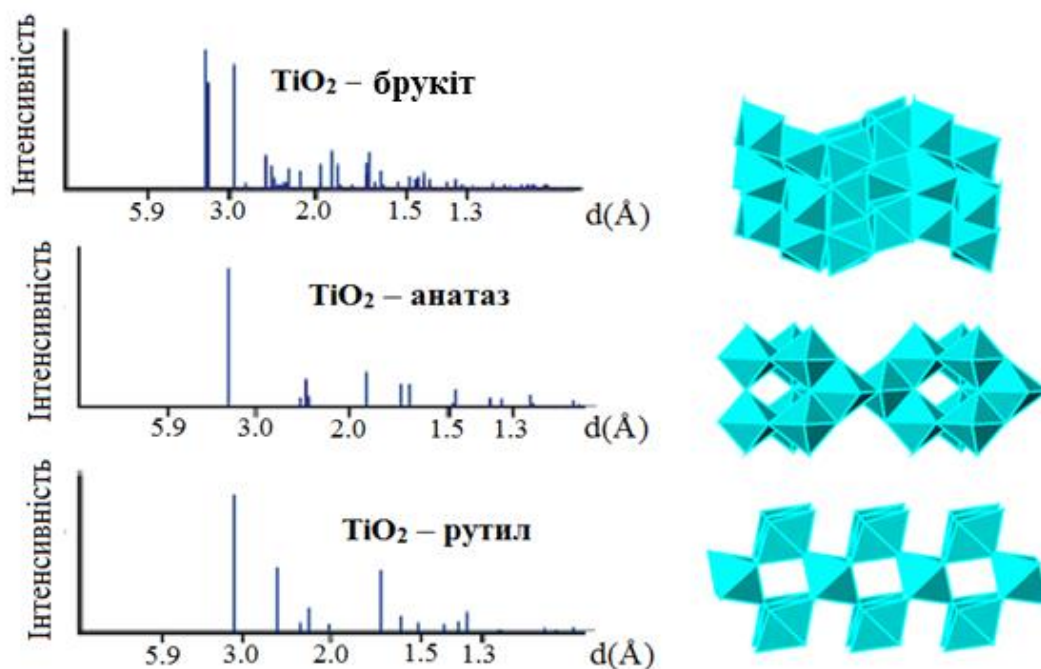


Рис. 2.31 Речовини з однаковим хімічним складом, але різною кристалічною будовою

До дифракційних методів також належать *електронографія* і *нейтронографія*. Електронографія ґрунтується на хвильових властивостях електронів та їх високій розсіювальній здатності. Недоліком цього методу є вторинна дифракція. Цей метод часто використовується з просвічуючою електронною мікроскопією. Нейтронографія відноситься до коштовних методів аналізу, тому що для створення інтенсивного джерела нейтронів необхідне ядерний реактор. Лише окремі лабораторії світу мають це устаткування. Цей метод є дуже цінним при дослідженні магнітних матеріалів.

На сьогодні для дослідження будови речовин використовується багато різних *спектральних методів* (табл. 2.3), в основу яких покладено один і той самий принцип: за певних умов речовини здатні поглинати або випускати різні види енергії. Зазвичай, це електромагнітні випромінювання, але можуть бути й звукові хвилі, матеріальні часточки та ін. Отримані в ході дослідження спектральні дані (спектри) становлять залежність інтенсивності поглинання або випускання від енергії (або частоти чи довжина хвилі).

Енергія часток та довжина хвилі пов'язані між собою співвідношенням:

$$E = hf = hc\lambda^{-1}, \quad (2.17)$$

де h – стала Планка, Дж·с;

f – частота, с⁻¹ (Гц);

c – швидкість світла, м/с;

λ – довжина хвилі, м.

Таблиця 2.3. Характеристична шкала спектроскопічних методів

Шкала/ спектр	Гамма- промені	Х- промені	УФ область	Видиме світло	ІЧ область	Мікро- хвилі	Радіо- хвилі
Частота, Гц	$10^{20} - 10^{18}$	$10^{18} - 10^{17}$	$10^{17} - 10^{15}$	10^{14}	$10^{13} - 10^{12}$	$10^{12} - 10^9$	$10^9 - 10^7$
Хвильове число, см ⁻¹	$10^{10} - 10^8$	$10^8 - 10^7$	$10^7 - 10^5$	10^4	$10^3 - 10^2$	$10^2 - 10^{-1}$	$10^{-1} - 10^{-3}$
Довжина хвилі, см	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-8} - 10^{-7}$	$10^{-7} - 10^{-5}$	10^{-4}	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-1}$	$10^{-1} - 10^3$
Енергія, еВ	$10^7 - 10^5$	$10^5 - 10^3$	$10^3 - 10^1$	1	$10^{-1} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-7}$
Спектро- скопія	ЯГР ¹⁸	РФЕС ¹⁹	УФ, видима		ІЧ, КР ²⁰	ЕПР ²¹	ЯМР, ЯКР ²²

¹⁸ Метод ядерного гамма-резонансу (мессбауерівська спектроскопія) заснований на ефекті Мессбауера, який полягає в резонансному поглинанні монохроматичного γ -випромінювання, що випускається радіоактивним джерелом.

¹⁹ Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія – заснована на явищі зовнішнього фотоэффекту. Спектри РФЕС отримують опроміненням матеріалу пучком рентгенівських променів в надвисокому вакуумі з реєстрацією залежності кількості електронів, що випускаються, від їх кінетичної енергії. Досліджувані електрони випускаються верхнім шаром досліджуваного матеріалу товщиною 1 – 10 нанометрів.

²⁰ Спектроскопія комбінаційного розсіювання (раманівська спектроскопія) – розділ оптичної спектроскопії, що вивчає взаємодію монохроматичного випромінювання з речовиною, що супроводжується зміною енергії розсіяного випромінювання в порівнянні з енергією падаючого на об'єкт (збуджуючого) випромінювання.

²¹ Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу, відома також під назвою спектроскопії електронного спінового резонансу (ЕСР), являє собою метод, що реєструє переходи між спіновими рівнями неспарених електронів молекули в зовнішньому магнітному полі. ЕПР (ЕСР) – спектроскопія заснована на поглинанні мікрохвильової енергії електромагнітного поля зразком, поміщеним у таке поле. Поглинання являє собою функцію неспарених електронів, що містяться в молекулі.

²² Ядерний квадрупольний резонанс – резонансне поглинання радіохвиль, обумовлене квантовими переходами ядер між енергетичними станами з різною орієнтацією електричного квадрупольного моменту ядра у зв'язку з наявністю градієнтів електричного поля в кристалах. На відміну від ядерного магнітного резонансу (ЯМР) чистий ЯКР може спостерігатися і за відсутності зовнішнього магнітного поля.

Спочатку спектральні методи застосовувались для вивчення молекулярних речовин, переважно, рідин або газів. Сьогодні їх застосовують і для вивчення твердих речовин – як кристалічних, так і аморфних. Дослідження твердих тіл спектральними методами доповнюють дифракційні результати. Дифракційні методи дозволяють отримати інформацію щодо дальнього порядку в речовині, а спектральні методи призначені для визначення ближнього порядку, а саме симетрії молекул, дефектів, домішок.

ІЧ- та *КР-спектроскопії* застосовуються, передусім, для ідентифікації функціональних груп, перш за все органічних, та деяких неорганічних: OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} та ін. Коливальні спектри неорганічних твердих тіл можна використовувати для ідентифікації фаз, але однозначно ідентифікувати неорганічні сполуки цим методом поки неможливо (на відміну від органічних сполук). Коливальні методи можуть також бути корисні для отримання структурної інформації (рис. 2.32).

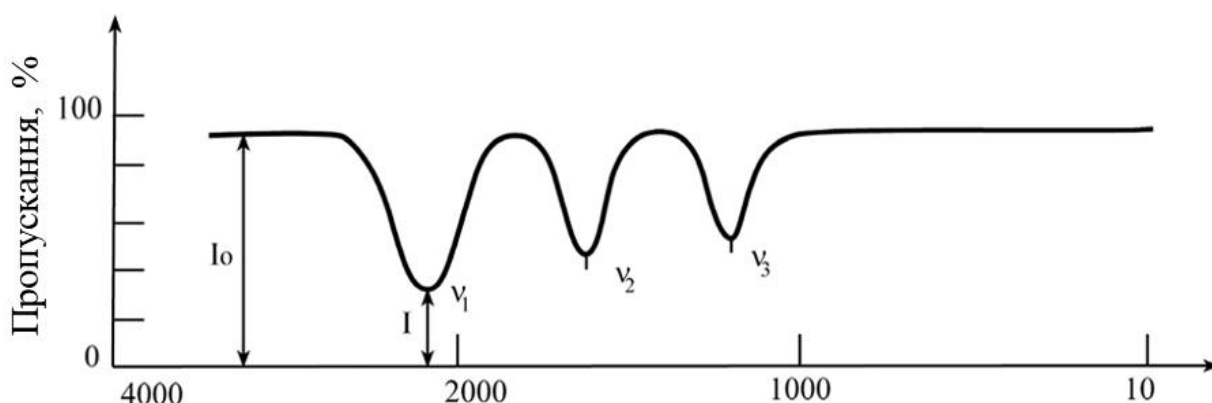


Рис. 2.32. Спектр, одержаний методом ІЧ-спектроскопією

Електронна спектроскопія (видимий та УФ) використовується для отримання інформації щодо структури аморфних тіл і лазерних матеріалів, за рахунок отримання інформації щодо енергетичних рівнів та можливих електронних переходів. *Резонансна* спектроскопія, зокрема ЯМР, дозволяє проводити структурні дослідження, визначати ступінь ковалентності хімічних зв'язків та ін. [19].

За допомогою *мікроскопічних досліджень*, окрім розміру частинок, можливо встановлювати морфологію (тобто форму частинок) порошків, що отримуємо, яка іноді грає вирішальну роль у властивостях тієї чи іншої речовини. Для проведення мікроскопічних досліджень використовують різні типи мікроскопів, які можна поділити на оптичні та електронні.

За допомогою оптичних мікроскопів можна бачити частинки діаметром в декілька мікрометрів. Граничний розмір частинок, що можна спостерігати в оптичний мікроскоп, обмежений довжинами хвиль видимого світла – 0,4–0,7 мкм. Для дослідження менших частинок використовують електронні мікроскопи. За допомогою електронних мікроскопів можна спостерігати частинки діаметрами в декілька ангстрем, тобто сьогодні вже стало можливим побачити окремі атоми.

Як в оптичній, так і в електронній мікроскопії використовують два типи приладів. Перші – це ті, які працюють на реєстрації зображення в відбитому світлі (коли промені світла або електрони відбиваються від поверхні зразка), другі – які працюють на проходженні світла або електронів крізь нього (промінь світла або електрони проходять скрізь зразок).

В оптичній мікроскопії до перших належать поляризаційні мікроскопи (світло відбивається від досліджуваного зразка), до других – металографічні мікроскопи (світло проходить крізь зразок); в електронній мікроскопії – скануючі мікроскопи СЕМ (електрони відбиваються від зразка), просвічуючі мікроскопи ТЕМ або ПЕМ) (електрони проходять крізь зразок). В залежності від використаних мікроскопів отримують електронні фотографії, що зображені на рис. 2.33, де *a* і *б* – це ТЕМ-зображення, а *в* і *г* – СЕМ-зображення. Отже, ПЕМ-зображення дозволяють отримувати інформацію щодо розмірів та форми частинок, дефектів кристалічної ґратки, будови кристалів; СЕМ-зображення дозволяють отримувати інформацію щодо розмірів та форми часток, текстури, будови поверхні.

На практиці використовують як просвітлюючі, так і скануючі електронні мікроскопи. Багато СЕМ та ПЕМ забезпечені ще й численними

додатковими приставками, які дають змогу досліджувати елементний склад зразків (точковий), отримувати електронні спектри (ОЖЕ-спектроскопія) та електронні дифрактограми (електронографія).

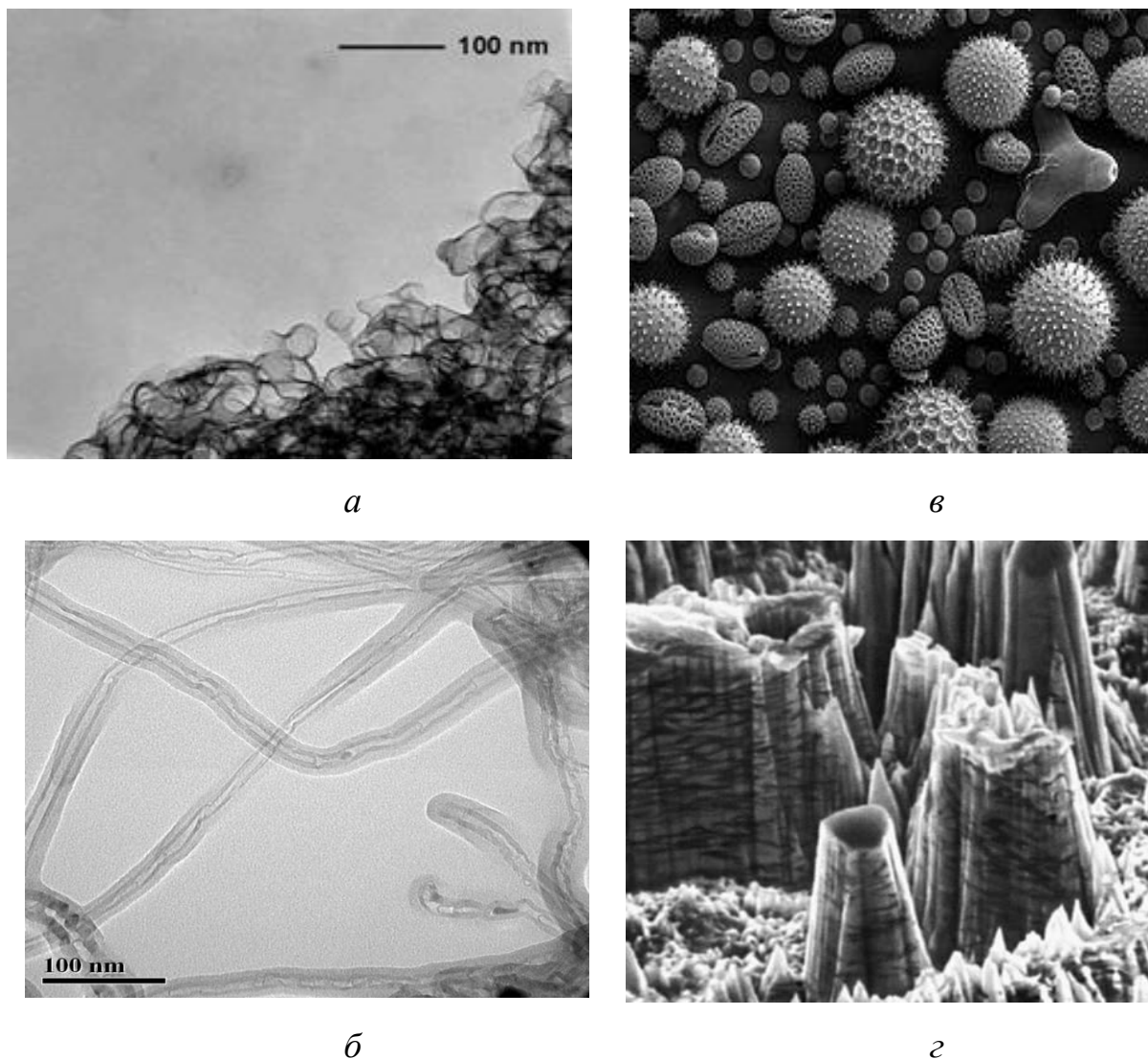


Рис. 2.33. TEM (а і б) та SEM (в і г) зображення

Під *термічним аналізом* (ТА) розуміють зміну фізичних та хімічних властивостей матеріалів залежно від температури. На практиці за допомогою ТА визначають такі властивості речовин як ентальпія, теплоємність, маса, коефіцієнт термічного розширення.

Термічний аналіз використовують для дослідження твердофазних реакцій, реакцій термічного розкладання, фазових перетворень, побудови фазових діаграм. Багато речовин, що змінюють свої властивості зі зміною температури, можна вивчати за допомогою термічного аналізу.

Основними різновидами ТА є термогравіметричний (ТГА) та диференціалнотермічний аналіз (ДТА). В першому випадку реєструється зміна маси в залежності від температури або часу, у другому – різниця температур (ΔT) в режимі нагрівання або охолодження. На рис. 2.34 приведена типова крива втрати маси зразка у процесі розкладання речовини.

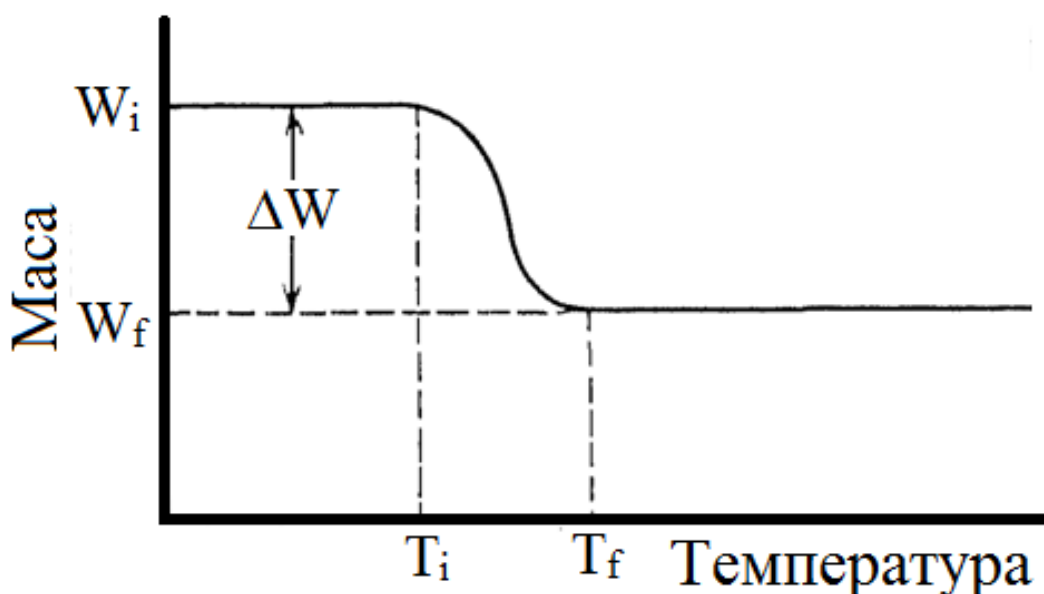


Рис. 2.34. Типова термограма

У ході експерименту зразок (зазвичай ~ декілька мг) нагрівається з постійною швидкістю (1-20 °C/хвилину, зазвичай 10 °C/хвилину). Як видно з рис., розкладання починається за температури T_i і закінчується T_f . Значення W_i , W_f , ΔW – це основні характеристики, що визначаються експериментально і використовують в подальшому для кількісних розрахунків. Температури T_i , T_f залежать від швидкості нагрівання твердої речовини, оточуючого середовища. Вплив навколишнього середовища при цьому може бути значним (рис. 2.35).

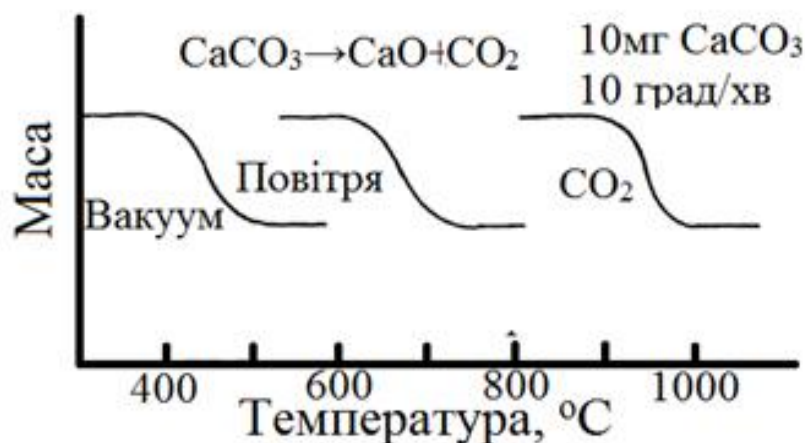


Рис. 2.35. Вплив оточуючого середовища на температуру розкладання

Диференціальнотермічний аналіз ґрунтується на порівнянні температури зразка з температурою еталону в процесі запрограмованої зміни температури, у результаті чого отримують залежність ΔT від T . Метод ДТА дозволяє встановити теплові ефекти, які виникають у процесі нагрівання зразка.

Питання до самоконтролю

1. Наведіть сутність та переваги золь-гель технології для отримання функціональних матеріалів.
2. Приведіть функціональну схему золь-гель технології.
3. Охарактеризуйте газофазний і плазмохімічний методи синтезу для отримання матеріалів з заданими властивостями.
4. Надайте характеристику кріохімічній технології та наведіть її принципову схему.
5. Що таке PVD і CVD методи?
6. Приведіть способи реалізації PVD-методу.
7. Наведіть компоненти і процеси «класичної» схеми методу CVD.
8. Які переваги CVD методу перед методом PVD?
9. Що розуміють під темплатним (або матричним) синтезом? Які параметри в цьому синтезі є вирішальними?

10. Приведіть класифікацію методів дослідження, що використовують для дослідження функціональних неорганічних матеріалів.
11. Яку інформацію отримують при дослідженні твердих тіл різними методами дослідження?
12. Яку інформацію отримують при використанні дифракційних методів?
13. На чому засновані спектральні методи аналізу речовин?
14. Яку інформацію можна отримати за допомогою мікроскопічних досліджень?
15. Які властивості речовин визначають за допомогою термічного аналізу?

РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК, ЕЛЕКТРОННА ТА РЕАЛЬНА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ

3.1. Хімічний зв'язок

У природі відомі три силових поля, які здатні діяти на матеріальні частинки: електронні, магнітні і гравітаційні. Останні два види дуже слабкі та не можуть бути відповідальні за експериментально встановлену високу міцність міжатомних зв'язків, тому зв'язок в атомах обумовлений тільки силами електричної взаємодії між позитивними та негативними зарядами, що призводить до зменшення потенціальної енергії усіх атомів речовини та енергії валентних електронів, які й беруть участь у хімічному зв'язку.

Конкретний механізм електричної взаємодії залежить від електронної структури атомів даної речовини, тобто від їх положення у таблиці Менделєєва. При цьому розрізняють наступні види електричної взаємодії і відповідно до цього типи хімічного зв'язку [20]:

1. *Кулонівська взаємодія.* Вона може бути статичною (взаємодія між йонами або зміщеними центрами тяжіння зарядів різного знаку – це випадок *іонного* (гетерополярного) зв'язку) та динамічна (взаємодію міжатомних (міжмолекулярних) зарядів різного знаку, визваних явищем динамічної поляризації – це випадок *вандерваальсового* зв'язку).

2. *Взаємодія рушійних валентних електронів з ядрами.* Цей вид взаємодії також носить двоякий характер. В першому випадку при наближенні атомів перекриваються орбіталі пари валентних електронів з протилежними спінами, які до наближення належали одному з сусідніх атомів. Такі пари безперервно рухаються від одного атому до іншого. Але перехід відбувається за так званими «мостиками», що поєднують найближчі атоми за певними напрямленнями. Електронна густина зосереджена тільки за цими напрямленнями, отже, валентні електрони є локалізовані – це випадок *ковалентного* (гомеополярного) зв'язку. В другому випадку виникає

взаємодія делокалізованих (колективних) валентних електронів всіх атомів, які утворюються за наступним можливим механізмом де локалізації – багатьох перекривань валентних орбіталей. Це випадок *металічного* зв'язку.

Загальною характеристикою типу зв'язку є електронна густина δ^{23} . Вона описує характер розподілу валентних електронів у просторі кристалічної решітки. У хімічних елементів (тим більше сполук) має місце накладання декілька типів зв'язку. При цьому, з чотирьох можливих типів зв'язку: вандерваальсового, ковалентного, металічного та іонного, в елементарних речовинах можливі тільки перші три, а у сполуках – усі чотири типи.

3.2. Структура та властивості речовин з різними типами хімічного зв'язку

Іонний зв'язок реалізується за рахунок електростатичної кулонівської взаємодії між різноманітними зарядженими йонами, що розрізняються здатністю притягувати до себе електрони. Здатність атомів притягувати до себе електрони у хімічному зв'язку називають електронегативністю. Елементи I групи характеризуються мінімальною електронегативністю, VII групи – максимальною (рис. 3.1). В загальному випадку, до іонних сполук відносяться, в яких різниця електронегативності компонентів сполуки складає 1,5-20 еВ [22].

Іонний зв'язок неспрямований, тому решітки іонних кристалів порівняно компактні та володіють високою симетрією (частіше кубічною). Найбільш компактною є решітка по типу NaCl (рис. 3.2), яку можна розглядати як дві кубічні ГЦК²⁴ решітки (Na та i Cl). Разом з цим інші іонні кристали з такою же стехіометричною формулою (наприклад, CsCl, ZnS) мають інший тип кубічних решіток – ОЦК²⁵ решітки. Це обумовлено тим, що

²³ Розмірність електронної густини δ – ел./нм³. Електронну густину ще називають густиною вірогідності.

²⁴ Гранецентрована кубічна.

²⁵ Об'ємноцентрована кубічна.

розбіжність типів ґраток у речовин з однаковою стехіометричною формулою залежить не тільки від стехіометричної формули, але й від розмірів аніонів та катіонів. Для іонних кристалів характерні координаційні числа 4, 6 і інколи 8.

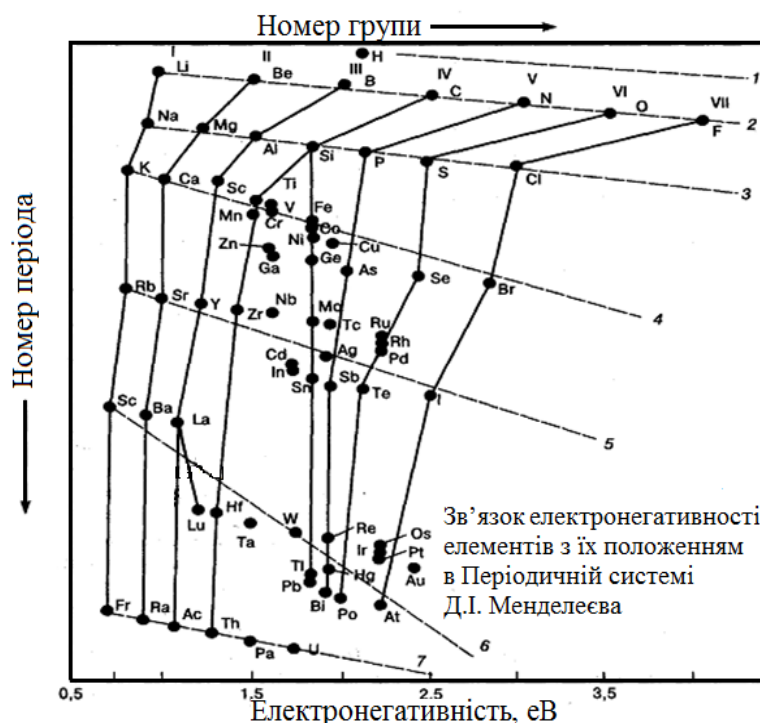


Рис. 3.1. Залежність електронегативності елементів від їх розташування в періодичній таблиці

Енергія кристалічної ґратки для іонних кристалів практично повністю характеризується силами кулонівської взаємодії. Важлива особливість іонного зв'язку – це її поляризованість, що зумовлена поляризованістю йонів, тобто розбіжністю в них центру тяжіння негативного та позитивного зарядів.

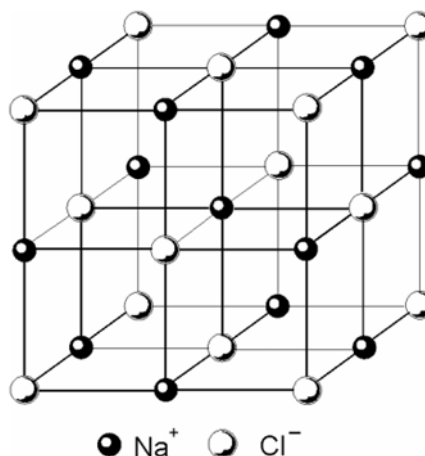


Рис. 3.2. Ґратка кристалу NaCl

Вандерваальсовий (поляризаційний) зв'язок (ВдВ-зв'язок), як й іонний, обумовлений кулонівською взаємодією між різнойменними зарядами, в якому центри тяжіння зміщені один відносно одного. Але, якщо у випадку іонного зв'язку, різнойменні заряди належать різним атомам – катіонам і аніонам, то у випадку ВдВ-зв'язку, різнойменні заряди, що зміщені один відносно одного (диполі), створюються всередині даного атому (молекули) за рахунок поляризації зарядів ядра і електронів – це так звана електронна поляризація. ВдВ-зв'язок відноситься до слабких зв'язків. Окрім того, енергія ВдВ-зв'язку дуже різко зменшується при збільшенні відстані між атомами. Із вище сказаного, випливає, що цей тип зв'язку, повинен бути притаманний атомам усіх речовин без виключення. Але атоми тих речовин, у яких наряду з ВдВ-зв'язками маються й інші (сильніші) зв'язки, цей тип зв'язку або зовсім не проявляються, або проявляються у тих напрямленнях, в яких сильні зв'язки слабкі. У тих елементів Періодичної системи, в яких зовнішні валентні оболонки заповнені повністю, сильні зв'язки не проявляються. В цьому випадку ВдВ-зв'язки є єдиними зв'язками. Тому елементи VIII групи – благородні гази – хімічно інертні і, зазвичай, не утворюють сполук та мають саму низьку температуру плавлення. ВдВ-зв'язки неспрямовані, тому ці речовини мають прості кубічні решітки [21].

Металевий зв'язок виникає за рахунок делокалізації валентних електронів атомів. Валентні електрони металів внаслідок ряду причин слабкіше зв'язані з ядром, легше відриваються від ядер, утворюючи так званий електронний газ, який вільно переміщується від ядра до ядра.

Важливою відмінністю металів від інших твердих речовин є неспрямованість і ненасиченість їх хімічних зв'язків, унаслідок чого метали мають структуру з високими симетрією та компактністю структур. Найбільше розповсюджені серед металів щільноупаковані решітки з координаційними числами 12 і 8 (рис. 3.3), а також через ненасиченість металевих зв'язків метали, здебільшого, здатні утворювати тверді речовини з великим відсотковим вмістом домішок.

Експериментально показано [20], що в кристалах з *ковалентними зв'язками* електронна густина валентних електронів нерівномірно розподілена у просторі (рис. 3.4). Зв'язок здійснюється парами валентних електронів, що знаходяться на загальній для двох сусідніх атомів зв'язуючій орбіті, при цьому в разі елементарних сполук кожен атом «віддає» на зв'язок по одному валентному електрону. Таким чином, для утворення ковалентного зв'язку необхідна наявність двох неспарених електронів з протилежною орієнтацією спінів. При утворенні ковалентного зв'язку кожен атом добудовує свою оболонку до 8 електронів за рахунок неспарених зв'язуючих електронів від кожного з 4 найближчих сусідів у решітці.

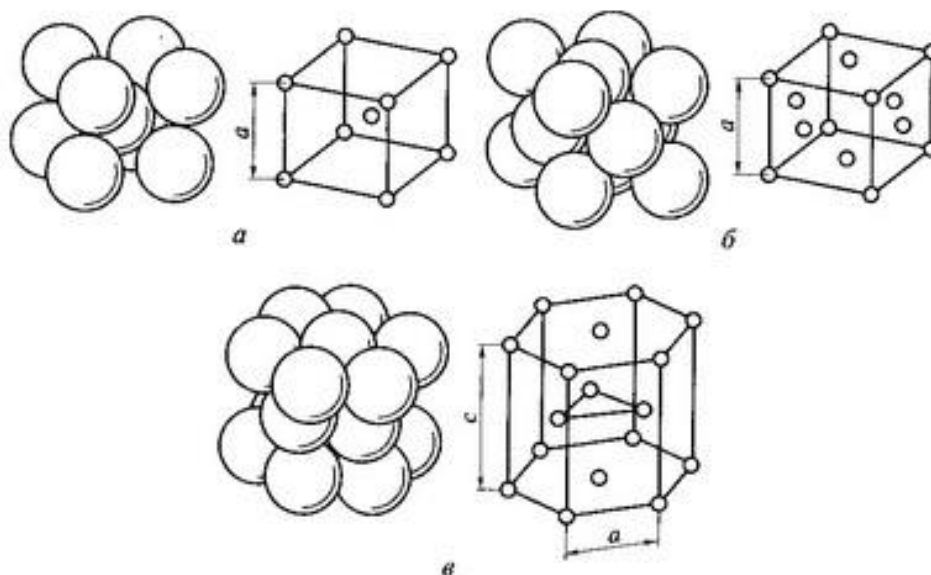


Рис. 3.3. Найбільш розповсюджені типи решіток металів:

a – об'ємноцентрована кубічна решітка, b – гранецентрована кубічна решітка, c – гексагональна щільноупакована решітка

В утворенні ковалентних зв'язків в загальному випадку беруть участь s - , p - і d - електрони. В одних випадках при утворенні зв'язку орбіти валентних електронів майже не змінюється, в інших – відбувається різка зміна орбіт: виникають змішані та гібридні орбіти. Ковалентний зв'язок спрямований. Уявлення про спрямованість ковалентного зв'язку в кристалі представлено в теорії спрямованих валентностей. Спрямування хімічного

зв'язку визначають за методом молекулярних орбіт та за методом валентних зв'язків [22].

Ковалентні зв'язки призводять до виникнення специфічних кристалічних структур, а також своєрідному енергетичному спектру валентних електронів. Головна своєрідність структур з ковалентними зв'язками – це наявність забороненої зони енергій між валентною зоною і зоною провідності. Ширина такої забороненої зони (ΔE) залежить від температури та тиску. За температури 0 К валентна зона заповнена повністю, а зона провідності повністю вільна (рис. 3.5, а). Таким чином, електроопір такого напівпровідника прагне до нескінченності і він не є електропровідним.

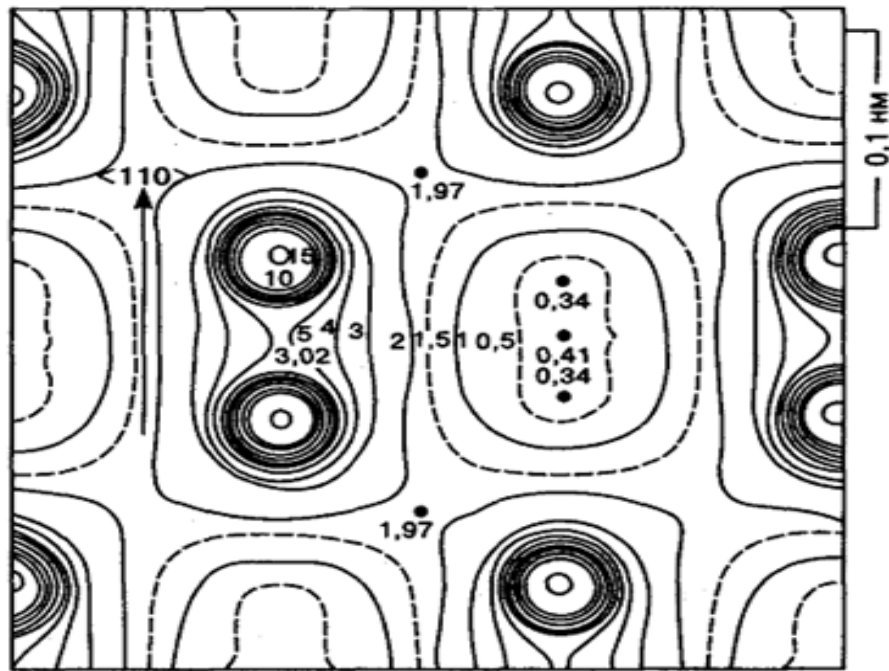


Рис. 3.4. Розподілення електронної густини в решітці алмаза [20]

Підвищення температури понад 0 К призводить до появи у кристалічній решітці температурних флуктуацій, які забезпечують перекидання електронів з валентної зони у зону провідності (рис. 3.5, б). Таким чином, при $T > 0$ К в напівпровідниках з'являються електрони в зоні провідності і дірки в валентній зоні. Отже, вони стають електропровідними. Також, у кристалах можуть утворюватись й водневі зв'язки, які утворюються у деяких молекулярних речовинах, в склад яких входить водень і один із

сильно електронегативних елементів (фтор, кисень, нітроген). Водневий зв'язок є спрямованим і за міцністю він перевищує ВДВ-зв'язок, але значно поступається ковалентному.

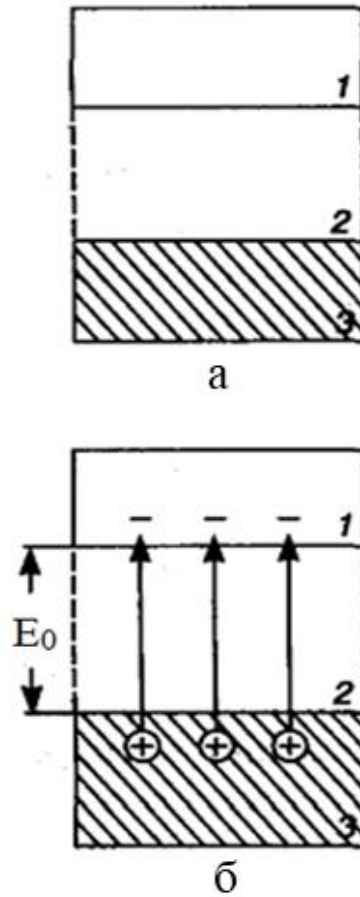


Рис. 3.5. Схеми розподілення електронів провідності за енергіями в нелегованих (недопованих) напівпровідниках [20]: *а* – при $T \rightarrow 0$ К, *б* – при $T > 0$ К

У табл.3.1 наведено приклади сполук з різними типами зв'язку, їх деякі характеристиками та властивостями.

Таблиця 3.1. Приклади сполук із різними типами зв'язку, їх деякі характеристики та властивості [21]

Тип зв'язку	Характеристики речовин				Загальні властивості
	Речовина	Кристалічна структура	Енергія зв'язку, еВ/молекулу	a, Å	
Іонний	KCl AgBr BaF ₂	Кубічна	7.3 5.4 17.3	3.14 2.88 2.69	За низьких температур діелектрики. За високих температур іонна провідність. Прозорі в видимій частині спектру. Поглинання світла в ІЧ-області
Ковалентний	Si InSb Mg ₂ Sn	Кубічна	3.7 3.4 1.0	2.35 2.80 2.92	Висока температура плавлення. Висока міцність. Діелектрики або напівпровідники
Металевий	Na Ag Ni	ОЦК, ГЦК, ГЦК	1.1 3.0 4.4	3.70 2.88 2.48	Висока електропровідність. Відсутність прозорості
Водородний	Лід	Гексагональна	0,5	1.75	Діелектрики. Оптична прозорість
Вандер-ваальсовий	Ar Cl ₂	ГЦК, тетрагональна	0.1 0.3	3.76 4.34	Низькі температури плавлення і кипіння

3.3. Електронна структура

Закономірності електронної будови атомів різних речовин лежать в основі Періодичної системи Д. І. Менделєєва. Глибоке розуміння електронної будови атомів та поведінки електронів дає квантова механіка, що базується на хвильових функціях електронів, які описує рівняння Шредінгера. Рішення рівняння Шредінгера для одного електрону дає можливість визначити значення енергії електрону в кристалі [21].

При утворенні кристалу енергетичний рівень електрона розщеплюється в енергетичну зону²⁶. Для зображення енергетичних зон кристалу користуються зазвичай спрощеною енергетичною схемою (рис. 3.6).

²⁶ Утворення енергетичних зон розглядає зонна теорія.

Оскільки чимало процесів в кристалі (електричні, магнітні, оптичні) пояснюються станом валентних електронів, то на схемі відображаються тільки дві зони: валентна зона, що відповідає нормальному (незбудженому) стану цих електронів, і зона провідності, що відповідає збудженому стану електронів. Зонна теорія²⁷ пояснює розподіл речовин на провідники, напівпровідники та діелектрики через особливості заповнення валентної зони та зони провідності кристала електронами.

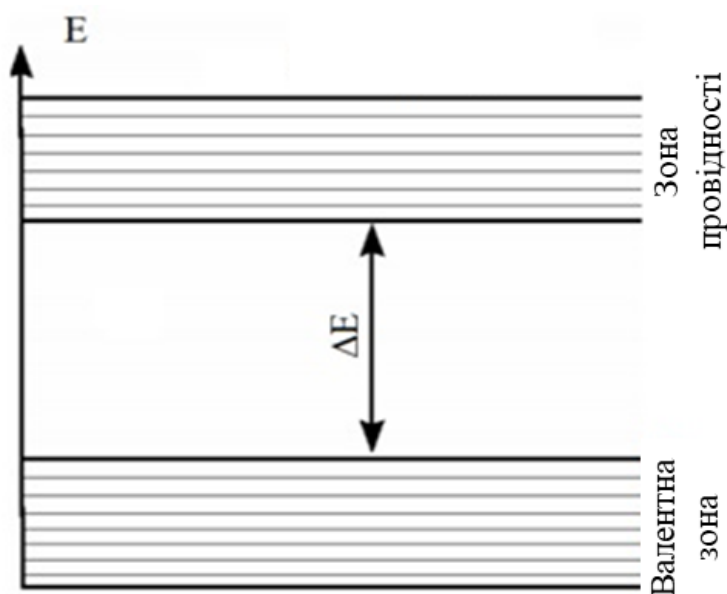


Рис. 3.6. Спрощена енергетична схема кристалу

Розглянемо, як утворюються енергетичні зони в кристалах в деяких хімічних елементів, і як ці зони заповнюються електронами.

В атомі літію в нормальному стані $2e$ на $1s$ рівні і один електрон на $2s$ рівні. При утворенні кристалу з йонів літію відбувається розширення і розщеплення обох рівнів в зони. На рис. 3.7 зображено розщеплення (справа) цих рівнів в залежності від відстані між атомами d (де d_0 – постійна кристалічної решітки (параметр елементарної комірки) літію в звичайному стані) і схема енергетичних зон кристала літію (зліва). В $1s$ зоні всі рівні заповнені, вони не можуть брати участь у створенні електричного струму в кристалі. В $2s$ зоні заповнена тільки половина рівня, тому ці електрони

²⁷ Квантовомеханічна теорія руху електронів в твердому тілі.

приймають участь у електропровідності²⁸, тому кристали з йонів літію є провідниками. Так само й кристали з йонів натрію, калію та ін.

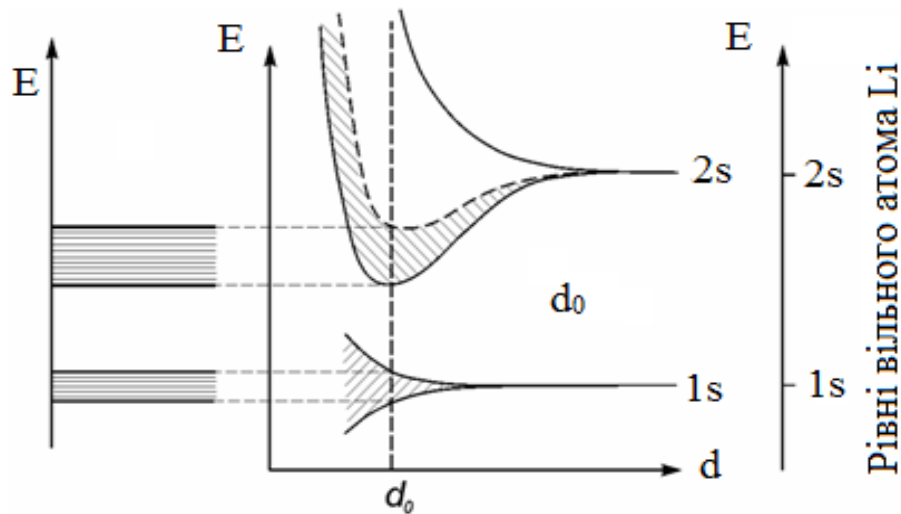


Рис. 3.7. Енергетична діаграма кристала літію [20]

В атомі берилію $2s$ рівень повністю заповнений і теоретично вони не беруть участь у електропровідності, але $2p$ рівень пустий і, як можна бачити зі схеми (рис. 3.8), заповнена зона $2s$ перекривається з вільною $2p$, і при значенні $d=d_0$, в ньому утворюється частково заповнена зона. Завдяки цьому кристал з йонів берилію проводить електричний струм.

Якщо в кристалі повністю заповнена валентна зона відділена від зони провідності забороненою зоною, то у відсутність зовнішнього збудження (наприклад, нагрівання, опромінення) кристал не електропровідний.

В атомі алмазу (ковалентний зв'язок) 4 валентних електрона, що розподіляються по 2 на рівнях $2s$ і $2p$. При зближенні атомів вуглецю рівні $2s$ і $2p$ спочатку розщеплюються на 2 обособлені зони, а потім при $d_1 < d < d_2$ зони зливаються. При подальшому зближенні енергетична зона знову розщеплюється на 2 зони. Однак, всі електрони і $2s$, і $2p$ знаходяться на нижньому рівні цілком заповнюючи її за рахунок sp^3 гібридизації, тому верхня зона залишається незаповненою. Алмаз є діелектриком, у якого $\Delta E = 5,6 \text{ eV}$.

²⁸ Згідно з зонною теорією: якщо валентна зона кристалу заповнена не повністю, то кристал є провідником.

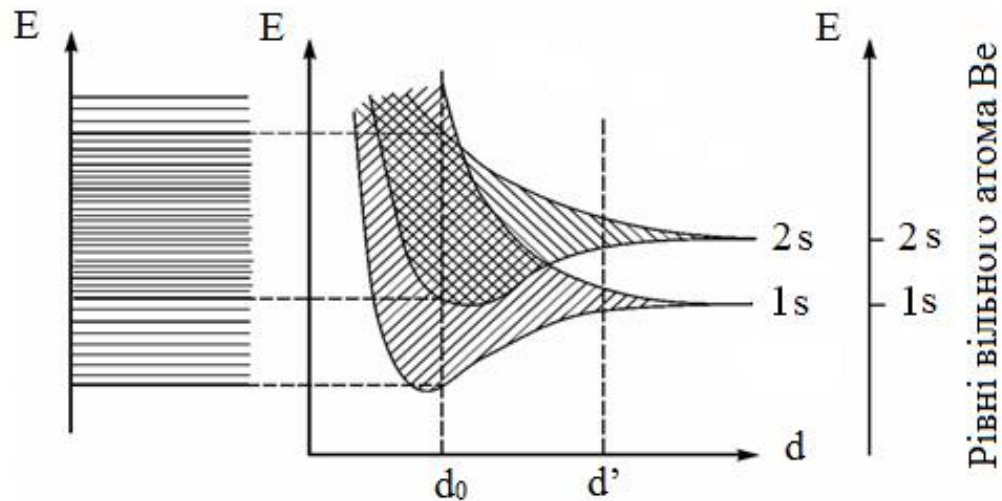


Рис. 3.8. Енергетична діаграма кристала берилію [20]

Умовно вважають напівпровідниками речовини, ширина забороненої зони в яких менша ніж 3 eV (в деяких джерелах менше за 4 eV). Діелектриками (ізоляторами) вважають речовини з шириною забороненої зони більше ніж 3 eV.

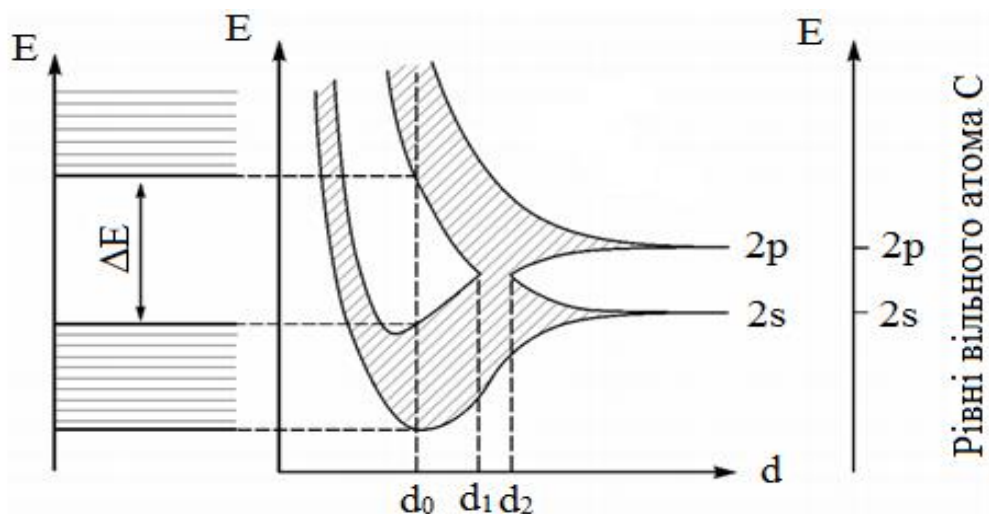


Рис. 3.9. Енергетична діаграма кристала алмазу [20]

В кристалах NaCl (іонний зв'язок) енергетичні зони утворюються в результаті розширення та розщеплення енергетичних рівнів йонів натрію та хлору, які мають заповнені електронні оболонки типу оболонок благородних газів (Na^+ по типу Ne, Cl^- по типу Ar). З рис. 3.10 можна бачити, що в розділених атомах 3s рівень атома Na розташований нижче 3p рівня Cl, а при наближенні цих атомів зона 3p виявляється нижче зони 3s. Це зумовлено тим,

що валентні $3s$ електрони атому Na переходять у зону $3p$ атому Cl й заповнюють в ній всі вакантні енергетичні рівні. Таким чином, зона $3p$ зайнята, а зона $3s$ вільна. При цьому, ці зони розділені широкою забороненою зоною (6 eV), отже, кристал є не електропровідним.

Таким чином, основна відмінність напівпровідників і діелектриків від металів пов'язана з розходженням природи хімічного зв'язку і електронної структури цих матеріалів, з характером заповнення валентними електронами зон дозволених енергій, з наявністю носіїв заряду двох знаків і т.д.

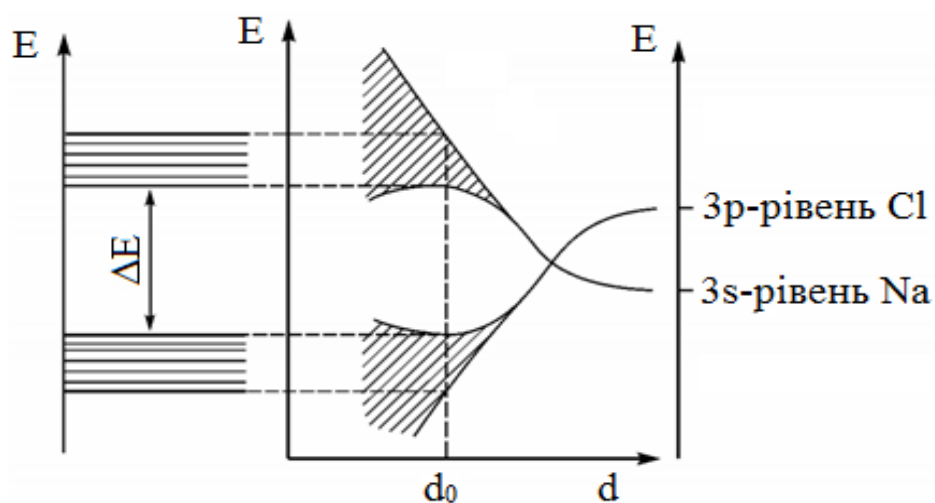


Рис. 3.10. Енергетична діаграма кристала хлориду натрію [20]

3.4. Дефекти у кристалах

Будь-які відхилення від симетрії кристалу називається дефектом. Дефекти можуть проявлятися, якщо атома немає у вузлі ґратки, є атом іншого сорту, є додаткові атомів тощо. Дефекти суттєво впливають на властивості кристалічних речовин. Найбільш чутливим до навіть незначної кількості дефектів є такі властивості як електропровідність, фотопровідність, пластичність, прозорість, колір, люмінесценція.

Розрізняють такі типи дефектів [21]:

- Точкові (нульмірні).
- Лінійні (одномірні).
- Поверхневі (двомірні).

- Об'ємні (тримірні).

До *точкових дефектів* належать вакансії, міжвузлові атоми, домішки інших металів (рис. 3.11).

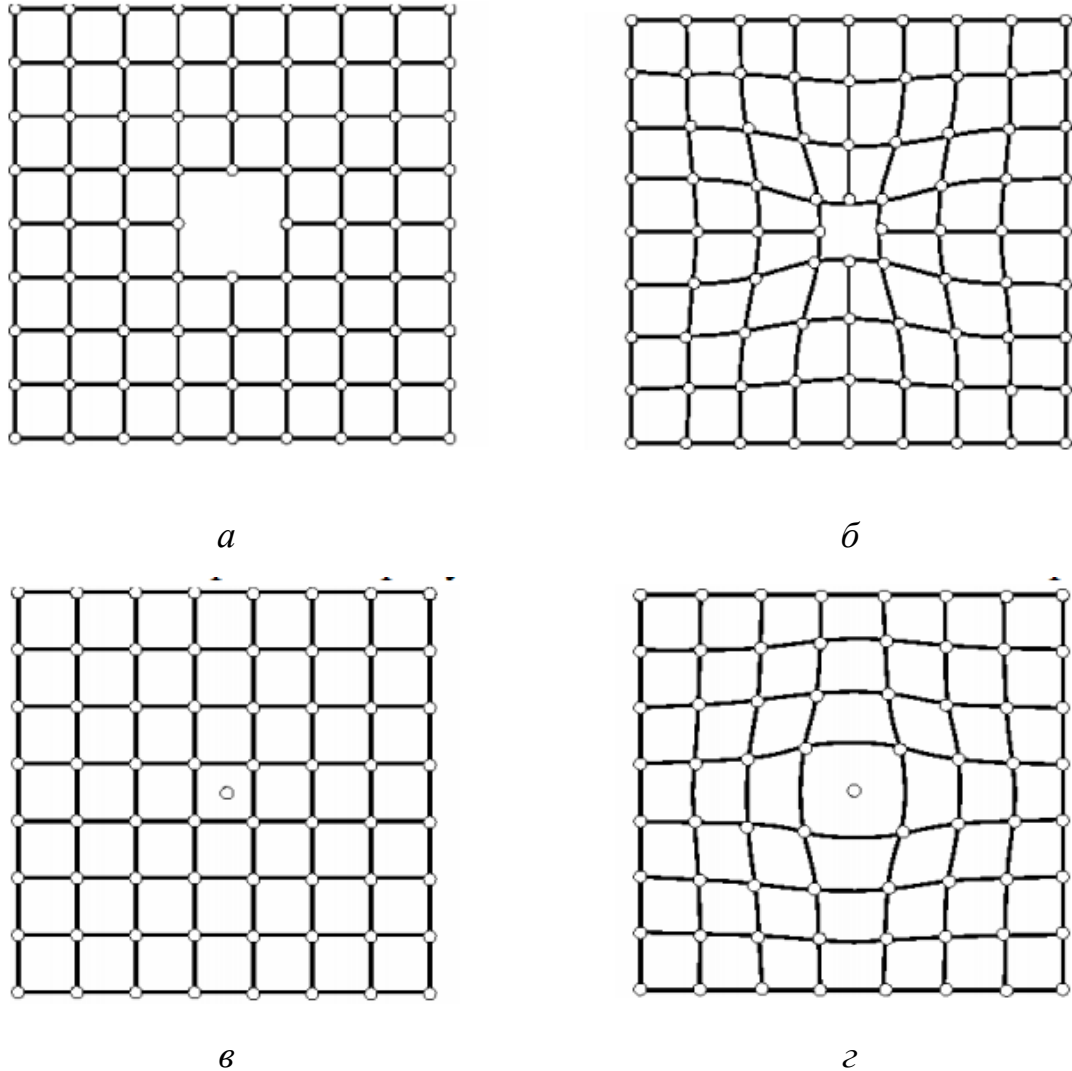


Рис. 3.11. Зображення точкових дефектів: *a* – відсутність атому, *б* – викривлення кристалічної решітки внаслідок відсутності атому, *в* – додатковий атом у кристалічній решітці та *г* – викривлення решітки внаслідок цього [19]

Існує два основних механізми утворення точкових дефектів. В першому випадку з вузла кристалічної решітки атом переходить у міжвузловий простір, при цьому одночасно утворюється й вакансія, й міжвузловий атом (рис. 3.12, *a*). Такі парні дефекти називають по Френкелю. Ці дефекти найчастіше виникають у тих кристалах, в яких великі міжатомні проміжки. У щільно упакованих структурах виникають інші дефекти, які

називаються по Шоттки. При цьому виникає вакансія, а зайвий атом покидає структуру кристала (рис. 3.12, б). Як правило, це відбувається на поверхні кристалу, коли атом у результаті теплового руху виходить з верхніх шарів речовини на поверхню. Утворена вакансія мігрує в об'єм кристалу.

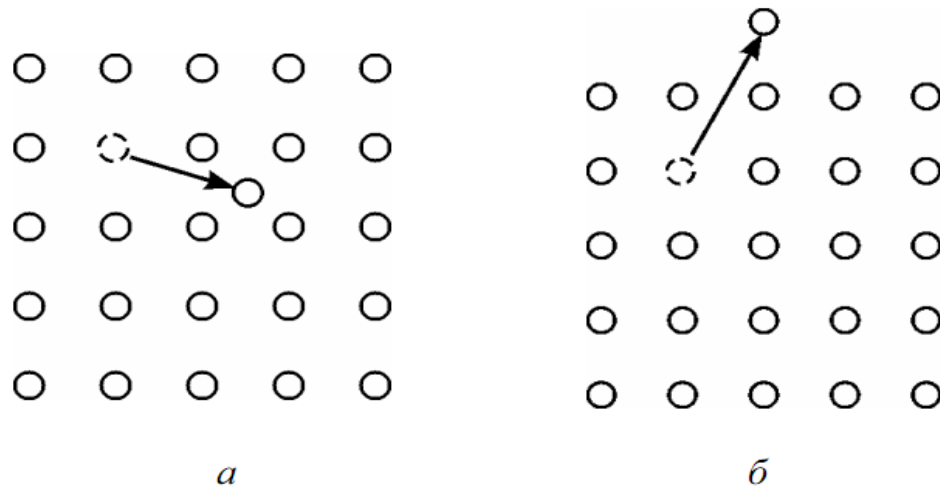


Рис. 3.12. Дефекти за Френкелем (а) та Шотткою (б) [19]

Точкові дефекти можуть з'являтися у результаті нагрівання твердих тіл, відхилення від стехіометрії, пластичної деформації тощо. Точкові дефекти мають величезний вплив особливо в іонних кристалах на такі властивості як електропровідність та фотопровідність.

До *лінійних дефектів* відносяться різні дислокації та ланцюжки точкових дефектів (рис. 3.13), які простягаються на відстані набагато більші, ніж параметри елементарної комірки. Дислокації виникають, зазвичай, в процесі пластичної деформації, в процесі зростання кристалу або при наступних обробках.

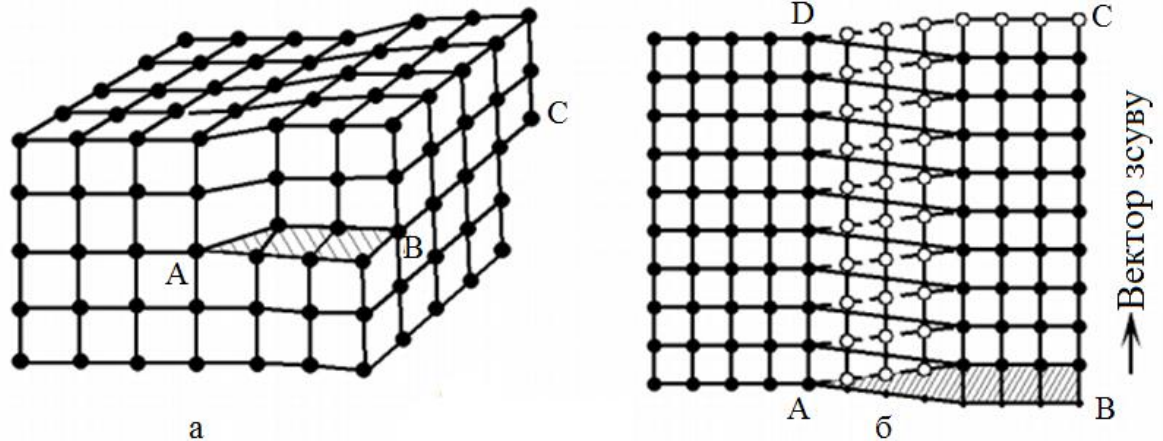


Рис. 3.13. Зображення лінійних дефектів: а – дислокації,
б – ланцюжки точкових дефектів [21]

Поверхневі дефекти мають розміри, що у багато разів перевищують параметри елементарної комірки. До них належать границі зерен, грані кристалів, міжфазні границі та ін. Поверхневі дефекти впливають на каталітичні, сенсорні та сорбційні характеристики матеріалів.

До *об'ємних дефектів* належать мікропустоти, щілини, вкраплення іншої фази. Їх вплив розповсюджується на такі властивості як міцність, сорбційна та йонообмінна здатність тощо.

Домішки – є найбільш важливими та розповсюдженими дефектами структури реальних кристалів. Вони значно впливають на електронну структуру матеріалів, особливо напівпровідників.

Питання до самоконтролю

1. Приведіть механізм утворення хімічного зв'язку та відповідно до нього типи хімічного зв'язку.
2. Які види взаємодії ви знаєте?
3. Наведіть особливості утворення іонного зв'язку.
4. Охарактеризуйте вандерваальсовий та водневий зв'язки.
5. Приведіть властивості металевого зв'язку.
6. Приведіть особливості речовин з ковалентним зв'язком.

7. Надайте спрощену енергетичну схему кристалу.
8. Наведіть схему електронної структури діелектриків, напівпровідників і металів. Вкажіть основні відмінності між ними.
9. Які типи дефектів можуть виникати у кристалічних тілах?
10. Поясніть утворення дефектів по Френкелю та Шоттки.
11. На які властивості впливають різні типи дефектів?

РОЗДІЛ 4. НАПІВПРОВІДНИКИ: ХІМІЧНІ СЕНСОРИ, ФОТОКАТАЛІЗАТОРИ, КВАНТОВІ ТОЧКИ

4.1. Хімічні сенсори

Згідно із класифікацією IUPAC²⁹ *хімічний датчик* – це пристрій, що перетворює хімічну інформацію в аналітичний сигнал. Інформація може отримуватись або з перебігу хімічної реакції аналіту, або зміни фізичних властивостей досліджуваної системи. Зазвичай хімічні сенсори складаються з рецепторів і перетворювачів.

Існує декілька класифікацій хімічних сенсорів. Дуже зручною є класифікацією, заснована на природі взаємодії рецептору з аналітом. Згідно з нею хімічні сенсори поділяють на фізичні, хімічні та біохімічні [23].

Фізичні датчики реєструють інформацію, яка є результатом фізичного процесу такого як зміна маси, поглинання, заломлення, температури або провідності. Принцип дії хімічних датчиків заснований на реєстрації перебігу хімічних реакцій між аналітом і рецептором. Біохімічні сенсори є підкласом хімічних сенсорів з однією відмінністю – вони реєструють інформацію щодо проходження біохімічних процесів. Більш детальніше Розглянемо хімічні сенсори.

Хімічні сенсори класифікують за [23]:

- 1) принципом дії: оптичні, електрохімічні, магнітні та інші;
- 2) типом рецептора (чутливого матеріалу): металоксидні, полімерні, неорганічні;
- 3) технологією виготовлення: трафаретний друк, газотранспортний синтез, таблетування, пресування, спікання;
- 4) сферою застосування: автомобільні, медичні та для екологічного моніторингу.

²⁹ IUPAC – міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії.

Розглянемо металоксидні (напівпровідникові) газові сенсори, що використовують для детектування газових компонентів у суміші і створюються на основі неорганічних металоксидних систем, які ще називають хеморезистивними. Сутність хеморезистивного ефекту заключається у зміні провідності напівпровідників при хемосорбції газів. Основним чутливим елементом (рецептором) таких сенсорів є металоксидні сполуки, найчастіше стануму (IV) оксид (SnO_2). Структура типового металоксидного плівкового газового датчику, чутливим матеріалом якого є SnO_2 , зображено на рис. 4.1.

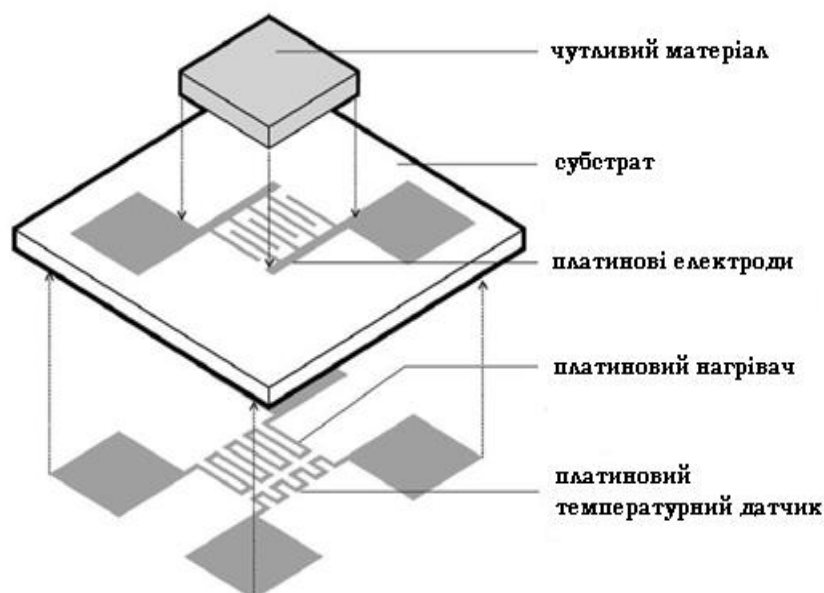


Рис. 4.1. Схема типового газового сенсору на основі оксидів металу [24]

Чутливий шар оксиду металу наносять на субстрат, на якому вже заздалегідь нанесені платинові (можливо срібляні або золоті) електроди товщиною 0,5 мкм, які і вимірюють електропровідність чутливого шару. Як субстрат використовують діелектричні матеріали, такі як скло (в лабораторних умовах), Al_2O_3 та Si (в промисловості). Зазвичай субстрат має розміри 10 мм x 10 мм. Знизу субстрату нанесений платиновий нагрівач та регулятор температури для створення робочої температури при вимірюванні.

На сьогодні найбільш використовуваними у промисловості є плівкові газові датчики, які розрізняють за тонкоплівковими (до 2 мкм) та товстоплівковими (більше 2 мкм) сенсорами. Наявні й інші види сенсорів. Різновиди блокових сенсорів схематично зображено на рис. 4.2. В цих двох пристроях принципово по-різному отримуються чутливі шари з металоксидних матеріалів. У першому випадку використовують методи трафаретного друку або газофазний синтез. У другому випадку порошок пресується у таблетку й спікається або наноситься на поверхню керамічної трубки напилюванням з подальшим спіканням.

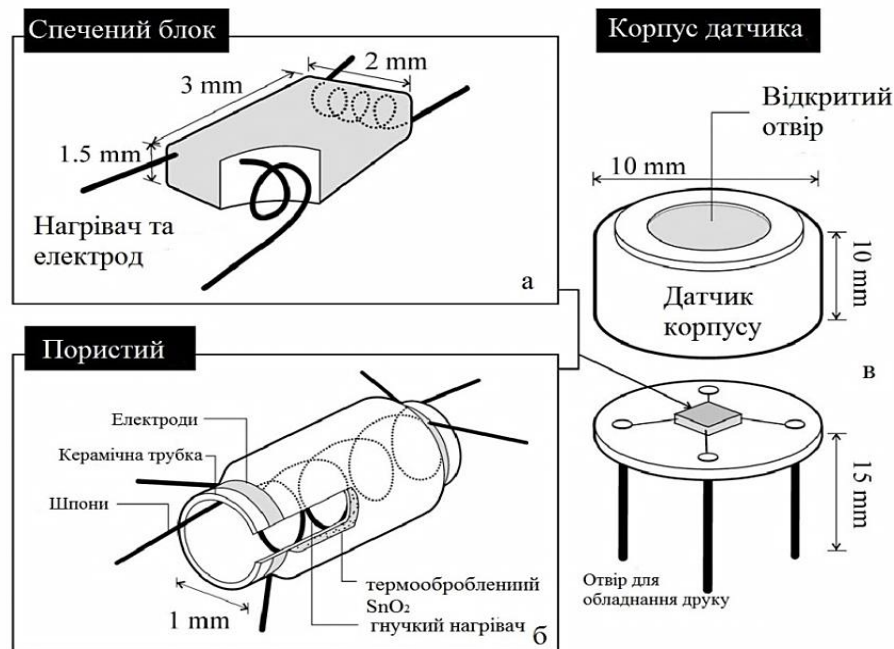


Рис. 4.2. Різновиди блокових сенсорів: а – у вигляді таблетки,
б – нанесений на трубку [24]

Сьогодні найпоширенішою технологією нанесення чутливого шару у промислових масштабах є трафаретний друк, але в цьому випадку чутливий шар є товстим, що обумовлює великі витрати енергії для підтримання робочої температури. Тому на даний момент актуальним є вирішення даної проблеми – отримання наноплівкового чутливого шару оксиду металу на субстраті.

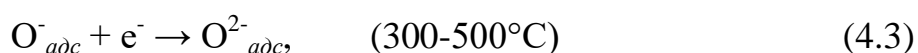
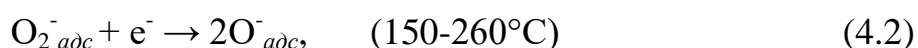
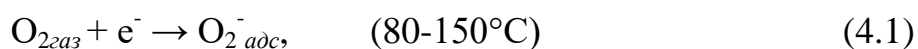
Ефективність роботи газових датчиків характеризується наступними важливими параметрами [25]:

- 1) *Чутливість (sensitivity)* – зміна вимірювального сигналу при зміні концентрації аналіту, тобто нахил градуювального графіку.
- 2) *Селективність (selectivity)* – це характеристика, що визначає наскільки ефективно датчик реагує на цільовий аналіт у суміші.
- 3) *Стабільність (stability)* – здатність датчика забезпечити відтворюваність результатів через певний період часу.
- 4) *Межа виявлення* – найнижча концентрація аналіту, яка може бути виявлена.
- 5) *Час відгуку* – час, який необхідний для отримання сигналу.

Іншими параметрами для охарактеризування газових датчиків є динамічний діапазон, лінійність калібрувального графіку, час відновлення, життєвий цикл тощо.

Усі ці параметри використовують для опису властивостей конкретного чутливого матеріалу, або пристрою. Ідеальний хімічний сенсор повинен мати високу чутливість, великий динамічний діапазон, володіти високою селективністю та стабільністю, низькою межею виявлення, лінійністю, малим часом відгуку, тривалим життєвим циклом. Різні типи реальних сенсорів частково володіють тими чи іншими більш-менш наближеними до ідеальних характеристиками.

Розглянемо механізми, що відбуваються у процесі вимірювання аналіту металоксидними газовими сенсорами, на прикладі SnO_2 . Зміна електропровідності металоксидних напівпровідників при вимірюванні аналітів спричинено насамперед з хемосорбцією кисню з повітря на поверхні SnO_2 . При цьому, можуть мати місце наступні реакції [25]:



Отже, як видно з реакцій 4.1-4.3, форма кисню, що адсорбована на поверхні SnO_2 , залежить від робочої температури датчика. За температури нижче 150°C кисень на поверхні знаходиться у молекулярній формі O_2^- , вище – в іонних формах: O^- та O^{2-} . В результаті цього передавання електронів з поверхні SnO_2 до хемосорбованого кисню утворюється область, що позбавлена електронів, і яка є областю високого опору. Отже, електропровідність чутливого матеріалу падає. Цей механізм зображено зліва на рис. 4.3.

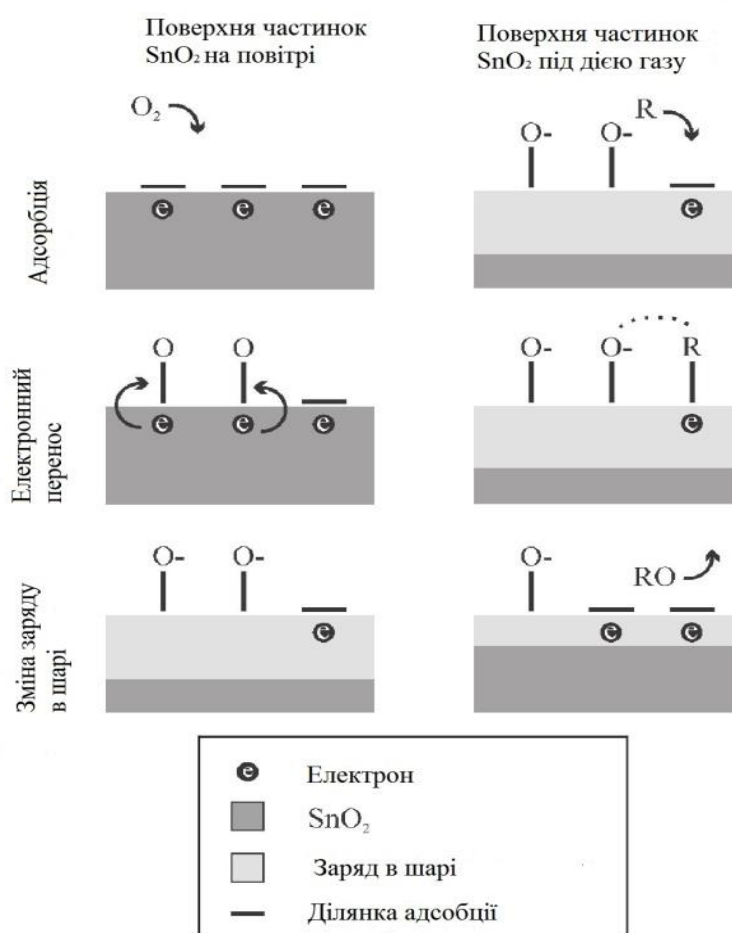


Рис. 4.3. Процеси на поверхні SnO_2 у відсутності (ліворуч) і присутності (праворуч) аналітів [25]

В присутності аналітів (наприклад, CO) перебігають наступні поверхневі реакції з хемосорбованим киснем:





в результаті чого вивільняється електрон і повертається до SnO_2 – електропровідність матеріалу зростає.

На сьогодні для опису фізичних і хімічних процесів, які відбуваються при взаємодії газів з поверхнею SnO_2 , набули поширення два механізми – електронний (фізичний) та каталітичний (хімічний). Електронний та каталітичний механізми, що відбуваються на поверхні чутливого шару, розглянемо на прикладі допованого металом оксиду металу (рис. 4.4).

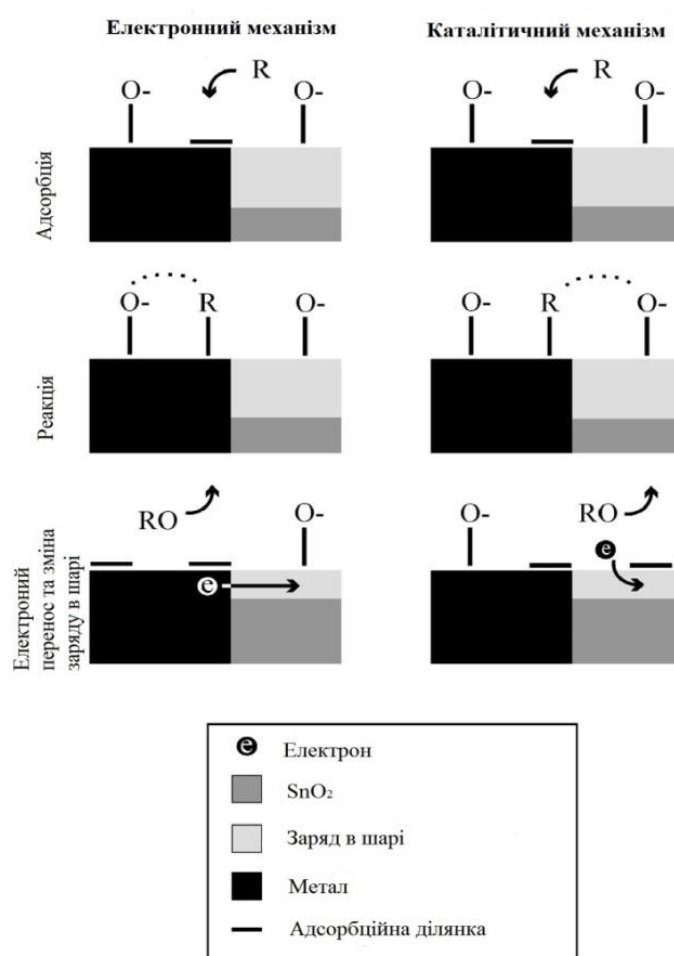


Рис.4.4. Схематичне зображення електронного та каталітичного механізмів, що відбуваються на поверхні допованого металом оксиду металу [25]

За електронним механізмом, який також називається механізмом контролю енергії Фермі³⁰, стиснений газ реагує з поверхнею металевого

³⁰ Знаходиться приблизно посередині забороненої зони.

допанту, при цьому вивільняється електрон, що транспортується на SnO_2 . Зміни в електронній густині біля поверхні SnO_2 призводять до зниження опору.

За каталітичним механізмом металевий допant виступає як каталізатор, з якого стиснений газ транспортується до поверхні SnO_2 , де реагує з адсорбованим киснем, а вивільнений електрон призводить до зменшення опору. Таким чином, різниця між цими механізмами – це спосіб перенесення зарядів.

Згідно представлених механізмів можна запропонувати наступні загальні стадії детектування аналізу чутливим матеріалом:

1. адсорбція окисену на поверхні;
2. передача йому електрона;
3. адсорбція аналіту;
4. хімічна реакція;
5. передача електрону металоксидному матеріалу;
6. десорбція продуктів реакції.

Створення сенсорних матеріалів, які б володіли високою чутливістю і низькою межею виявлення, стало сьогодні можливим завдяки останнім світовим науковим напрацюванням. Згідно останнім найбільший вплив на сенсорні характеристики чутливого шару мають розмірні ефекти і допання металоксидних матеріалів металами або оксидами інших металів.

На рис. 4.5 зображена експериментально знайдена залежність чутливості газового сенсору SnO_2 від розмірів його кристалітів [26]. Як видно з рис. 4.5, значне підвищення чутливості сенсору починається при зменшенні розмірів кристалітів до 10 нм і менше. Однак, такі маленькі розміри частинок важко впровадити на практиці, тому що сенсори, чутливий матеріал яких складається з кристалітів SnO_2 розміром менше 10 нм, володіють низькою механічною міцністю. До того ж, в процесі роботи за робочої температури 200-500 °C кристаліти мають здатність до агрегування.

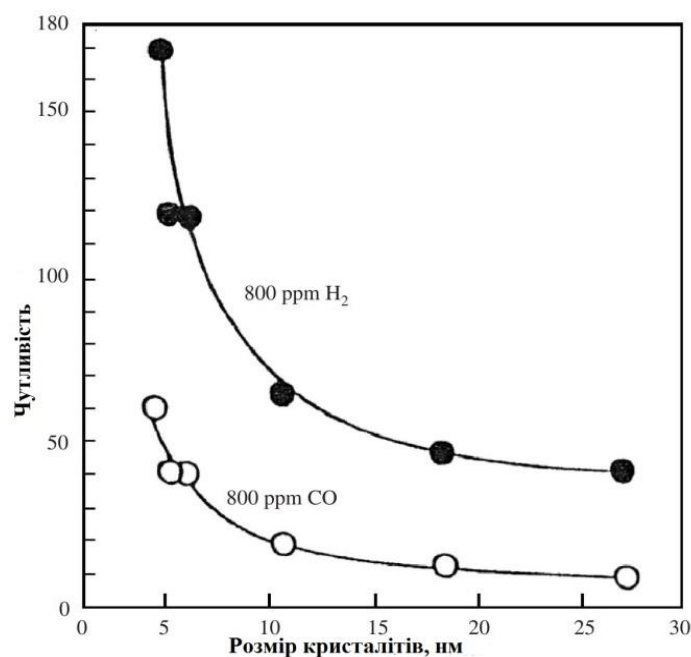


Рис. 4.5. Залежність чутливості від розміру кристалів стануму (IV) оксиду [26]

Для подолання цієї проблеми сьогодні вже запропоновано використання різних носіїв, наприклад, вуглецевих нанотрубок, які стабілізують частинки SnO₂.

Напівпровідники *n*-типу³¹, такі як SnO₂, володіють низькою адсорбційною здатністю до O₂ порівняно з, наприклад, благородними металами. Це спричинено потенціальними бар'єрами на поверхні частинок. Окрім цього, частка поверхні SnO₂, яка може бути зайнята, досить мала (<1%) [26]. Таким чином, додавання сполук, що утворюють додаткові адсорбційні центри, може суттєво збільшити чутливість матеріалу, але, як показано на рис. 4.6, наявність допантів може мати і негативний вплив: збільшувати (у випадку додавання алюмінію до SnO₂) або зменшувати (у випадку додавання стибію до SnO₂) дебаєвську довжину³², а отже й чутливість сенсора. Також, при модифікуванні поверхні стануму (IV) оксиду різними допантами змінюється характер взаємодії газів з поверхнею сенсору, а значить і перенесення зарядів по поверхні. Все це у кінцевому випадку впливає на чутливість сенсорів.

³¹ До *n*-типу належать напівпровідники, в якому основні носії заряду – електрони провідності.

³² Це радіус екранування – довжина, що характеризує екранування кулонівського потенціалу.

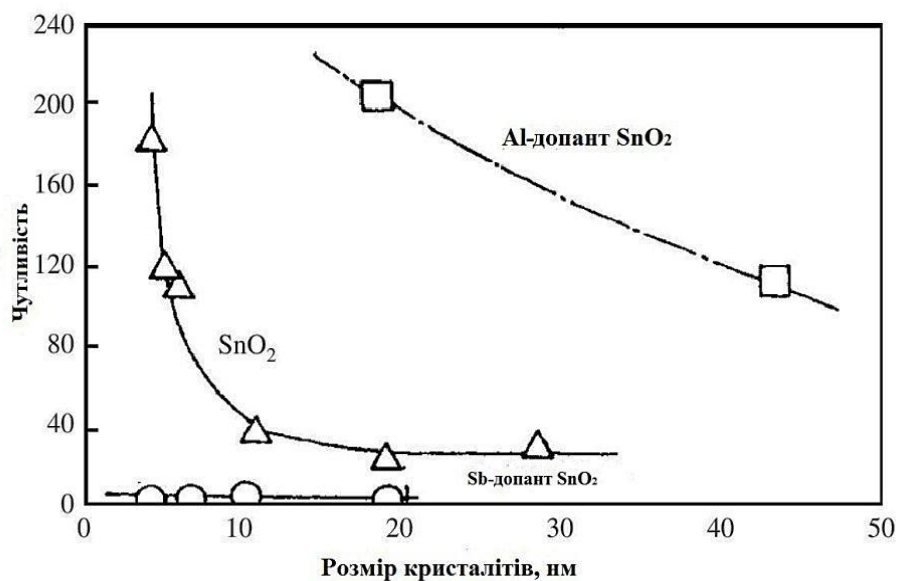


Рис. 4.6. Вплив різних допантів на чутливість сенсора [26]

На рис. 4.7 показано механізм виникнення сенсорного сигналу при вимірюванні водню у повітрі: за каталітичним (а) та електронним (б). Як видно з рисунка, за каталітичним механізмом реакція відбувається на поверхні оксиду, а за електронним – на поверхні металевого допанту. При цьому оксид металу використовується як матеріал для вимірювання зміни електричного сигналу.

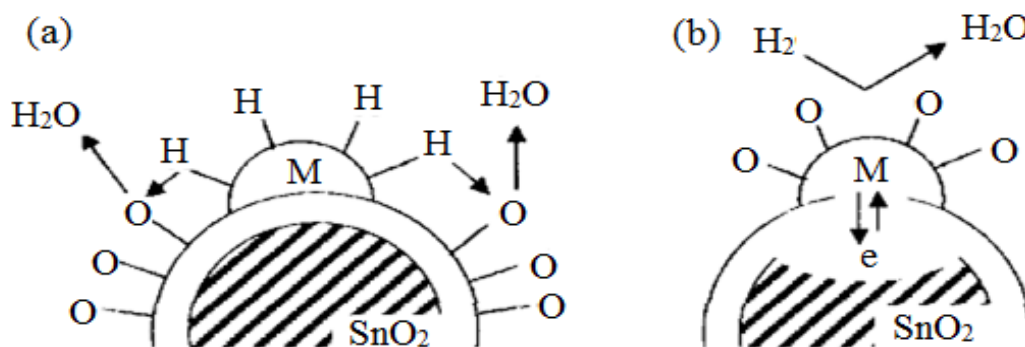


Рис. 4.7. Механізм виникнення сенсорного сигналу: а – за каталітичним механізмом, б – за електронним механізмом [27]

4.2. Фотокаталізатори

Фотокаталіз відноситься до процесів прискорення хімічних реакцій (окиснення або відновлення), викликане активацією каталізатора (напівпровідника), зазвичай оксиду металу, ультрафіолетовим або видимим випромінюванням. Він останнім часом становиться досить розповсюдженим методом для очищення води і повітря від органічних, а, в деяких випадках, і від неорганічних сполук. Як фотокаталізатори, у першу чергу, розглядають такі напівпровідникові матеріали як TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 і WO_3 .

В 1972 році японські вчені Фудзісіма й Хонда винайшли, що на електроді з TiO_2 під дією УФ вода може окиснюватися до кисню [28]. Це відкриття поклало початок дослідженням щодо фотоіндукованих окислювально-відновних реакцій на поверхнях напівпровідників.

Фотокаталітичні властивості каталізаторів характеризуються такими параметрами як активність та ефективність. Активність фотокаталізатору залежить від здатності каталізатору створювати пари електрон-дірка; останні здатні генерувати вільні радикали, що вступають у вторинні фотокаталітичні реакції. Ефективність фотокаталізатору визначається квантовим виходом фотокаталітичної реакції і спектром дії фотокаталізатору.

Квантовий вихід фотореакції – це відношення числа молекул продукту, що утворюються у результаті фотокаталітичної реакції, до числа квантів світла, що поглинені каталізатором. Квантовий вихід можна представити як:

$$\Phi = \eta_i \cdot \eta_r, \quad (4.6)$$

де η_i – частка носіїв заряду, що досягла поверхні;

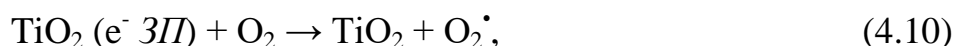
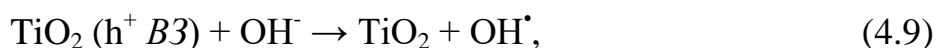
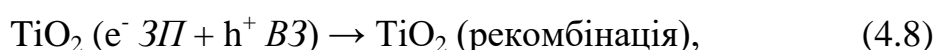
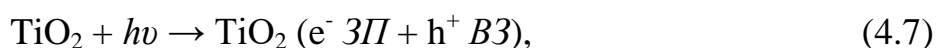
η_r – частка носіїв заряду, що вступила у корисну реакцію (тобто ті носії, які уникнули рекомбінації³³).

Для напівпровідникових частинок як фотокаталізаторів розрізняють наступні стадії процесу фотореакції.

³³ Рекомбінація – це процес, що характеризується зменшенням носіїв заряду за рахунок зіткнення з зарядами протилежного знаку і який є зворотній процесу іонізації.

- 1) Поглинання світла фотокаталізатором і створення у ньому електрон-дірочної пари;
- 2) Дифузія електронів і дірок до поверхні фотокаталізатору;
- 3) Об'ємна рекомбінація електронів і дірок;
- 4) Поверхнева рекомбінація електронів і дірок ;
- 5) Перебіг фотокаталітичних реакцій електронів і дірок з адсорбованими на фотокаталізаторі молекулами.

Механізм утворення фотоактивної поверхні каталізатору включає утворення дірок у валентній зоні (h^+_{VB}) і електронів у зоні провідності (e^-_{CB}) за рахунок поглинання фотону енергії, яка більше або дорівнює ширині забороненої зони ($h\nu \geq E_{BG}$) напівпровідника (для TiO_2 ширина забороненої зони дорівнює: для рутилу – 3,0 eV, для анатазу – 3,2 eV) [29]. При цьому, дірки сприяють утворенню гідроксидних радикалів і окисненню органічних сполук, а електрони – супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окиснення [29]. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема, TiO_2) характеризується гідроксидними і супероксидними радикалами, які отримуються за реакціями [30]:



де $3P$ – зона провідності,

$B3$ – валентна зона.

Схематично механізм фотоактивації напівпровідникової частинки ультрафіолетовим випромінюванням зображено на рис. 4.8.

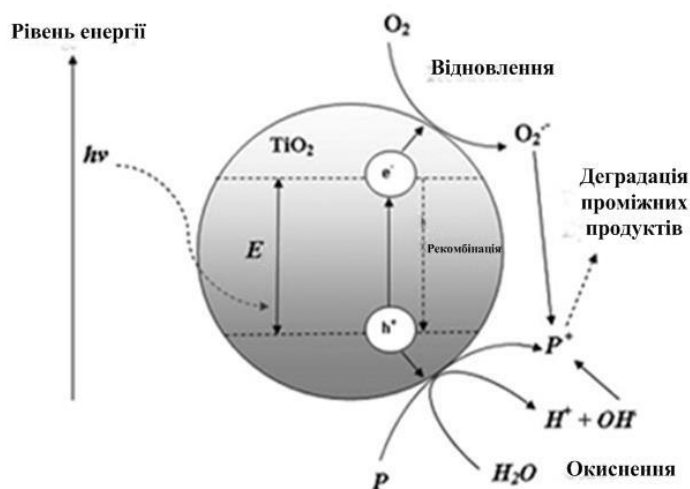


Рис. 4.8. Схематичне зображення механізму фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2
 [30]: P – полютанти, E – ширина забороненої зони

Розрахувати довжину хвилі кванту світла, що має потрібну енергію можливо за відомою формулою:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda, \quad (4.11)$$

де h – постійна Планка, $\text{eV} \cdot \text{с}$ ($\text{Дж} \cdot \text{с}$);

ν – частота, $1/\text{с}$ (Гц);

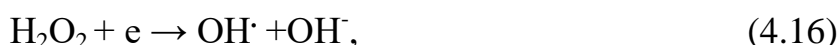
c – швидкість світла, м/с ;

λ – довжина хвилі, м .

Підстановлюючи значення енергії в формулу 4.11, знаходимо, що для створення вільних електронів і дірок у частинці TiO_2 , довжина хвилі кванта світла для опромінення повинна бути не менше 390 нм .

Отже, при опроміненні фотокаталізаторів з енергією більше, ніж $3,2 \text{ eV}$ утворюються вільні електрон і дірка. Захоплені поверхнею електрон і дірка є цілком конкретними хімічними частинками. Наприклад, електрон – це Ti^{3+} на поверхні TiO_2 , а дірка (електронна вакансія) локалізується на поверхневому оксигені, утворюючи O^- (див. рис. 4.9). Вони є реакційно здатними з відповідними потенціалами: електрону $\sim -0,1\text{В}$, а дірки $\sim +3\text{В}$ (відносно нормального водневого електроду).

Електрон, який досяг поверхні частинки напівпровідника під дією випромінювання, здатен реагувати з адсорбованим на ньому киснем, у результаті можуть відбуватися наступні реакції:



при цьому утворюються такі сильні окисники, як окисник ($O^{\cdot-}$), так і супероксидний ($O_2^{\cdot-}$) і гідроксидний (OH^{\cdot}) радикали.

Утворенні гідроксидні і супероксидні радикали вступають у реакції з органічними поллютантами і відбувається окиснення останніх. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних полютантів можна представити як:



Таким чином, перебіг фотокаталітичного окиснення органічних полютантів відбувається за наступними стадіями:

1. Перенесення маси органічного полютанту з рідкої фази до поверхні TiO_2 .
2. Адсорбція органічного полютанта на фотоактивовану поверхню TiO_2 ;
3. Фотокаталітичні реакції на поверхні TiO_2 .
4. Десорбція продуктів (в тому числі, і проміжних) з поверхні TiO_2 .
5. Масоперенос продуктів у водне середовище.

Згідно представленого механізму, вочевидь, що для ефективного проведення фотокаталітичного процесу у видимому діапазоні світла TiO_2 повинен мати високу питому площу поверхні (з метою підвищення

ефективності адсорбції органічних сполук), малі розміри частинок (для зменшення рекомбінації електронів і дірок), а також меншу ширину забороненої зони. Останнє впливає з наступних міркувань. Довжина хвилі світла, яка необхідна для фотоактивації поверхні титану (IV) оксиду, повинна бути меншою за 390 нм. Виходячи з цього, TiO_2 буде поглинати тільки УФ-випромінювання. Частка останнього у видимому діапазоні світла близько 4 %. Отже, такий фотокаталізатор не буде ефективним у видимому діапазоні світла. До того ж, забезпечення УФ-випромінювання для перебігу фотокаталітичного процесу буде викликати додаткові енергозатрати. У той же час, частка видимого природного випромінювання у спектрі становить до 43 %. Таким чином, створення каталізатору на основі титану (IV) оксиду, який б працював у видимому діапазоні випромінювання, є дуже важливою науково-практичною задачею, для рішення якої необхідне зменшувати ширину забороненої зони каталізатору на основі TiO_2 .

Фотокаталітичне очищення (ФТО) у прикладних застосуваннях. ФТО може використовуватись для очищення від органічних сполук як із повітря, так і водних розчинів [29].

До переваг технологій очищення повітря і стічних вод (СВ) від шкідливих сполук можна віднести те, що органічні речовини або повністю деградуються (мінералізуються), або руйнуються до нешкідливих. До недоліків ФТО повітря відноситься низька ефективність ФТО вологого повітря за рахунок незмочуваності поверхні TiO_2 . До недоліків ФТО стічних вод – проточні реактори малоефективні із-за повільної дифузії у воді органічних сполук до поверхні TiO_2 , а використання суспензії TiO_2 не технологічно у результаті складності видалення тонкодисперсних частинок TiO_2 . До того ж, як при очищенні повітря, так і СВ застосовуються УФ-лампи, що також привносить деякі недоліки ФТО-технології, а саме: необхідність їх періодичної заміни, значні енергозатрати, необхідність утилізації у випадку використання ртутних ламп.

Типові пристрої для фотокаталітичного очищення повітря зображено на рис. 4.9. Даний пристрій складається з пористого носія (звичайне пористе скло), на якому нанесений TiO_2 , і який опромінюється УФ-світлом. При пропусканні забрудненого органічними речовинами повітря органічні молекули сорбуються на поверхні TiO_2 і під дією УФ-опромінення розкладаються (в ідеальному випадку органічні молекули окислюються до CO_2 і води). Таким чином, повітря очищується і виводиться з пристрою вентилятором. Такі пристрої ФТО повітря виробляються такими виробниками, як «Toshiba», «Sharp», «TOTO».

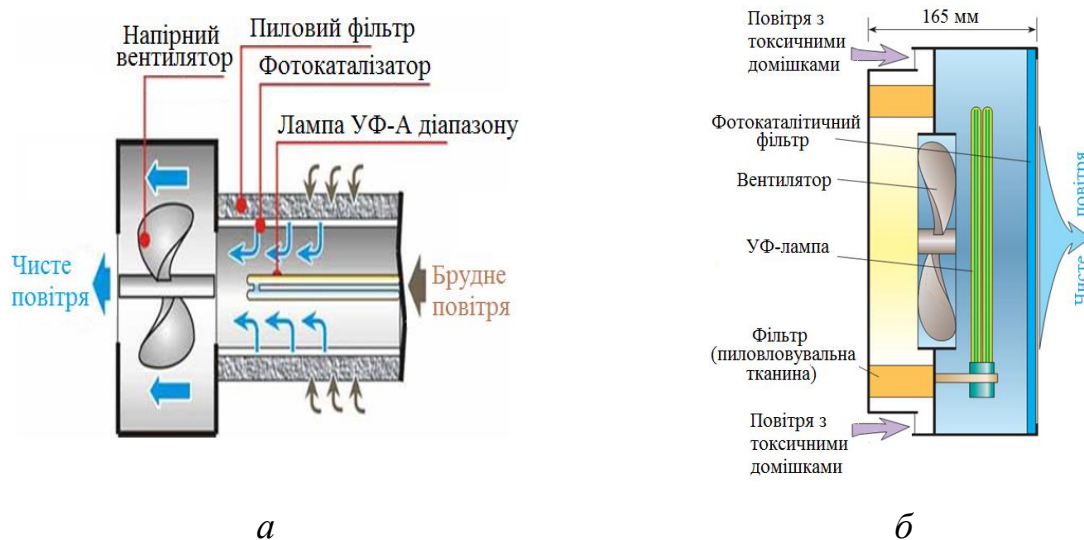


Рис. 4.9. Пристрої для ФТО повітря: а – лабораторний фотореактор, б – промисловий фотореактор

Аналогічно перебігають фотокаталітичні реакції й у водних розчинах. Причому, згідно літературних даних [31] сьогодні майже всі органічні сполуки можуть бути окиснені на фотокаталізаторах під дією УФ-світла.

На рис. 4.10 зображені пристрої, що використовують для дослідження фотокаталітичних реакцій у водних розчинах та проведення ФТО води у промислових масштабах.

Як лабораторна комірка (рис. 4.10, а), так і промислові реактори (рис. 4.10, б) містять такі основні елементи, як занурювальна УФ-лампа, шар TiO_2 нанесений на поверхню реактора, рубашка охолоджувальна. Окрім цього, у промисловому реакторі міститься патрубок з тангенціальним вводом

стічної води. У результаті останнього забезпечується турбулентний режим у реакторі, який сприяє збільшенню швидкості фотокаталітичного розкладання органічних речовин.

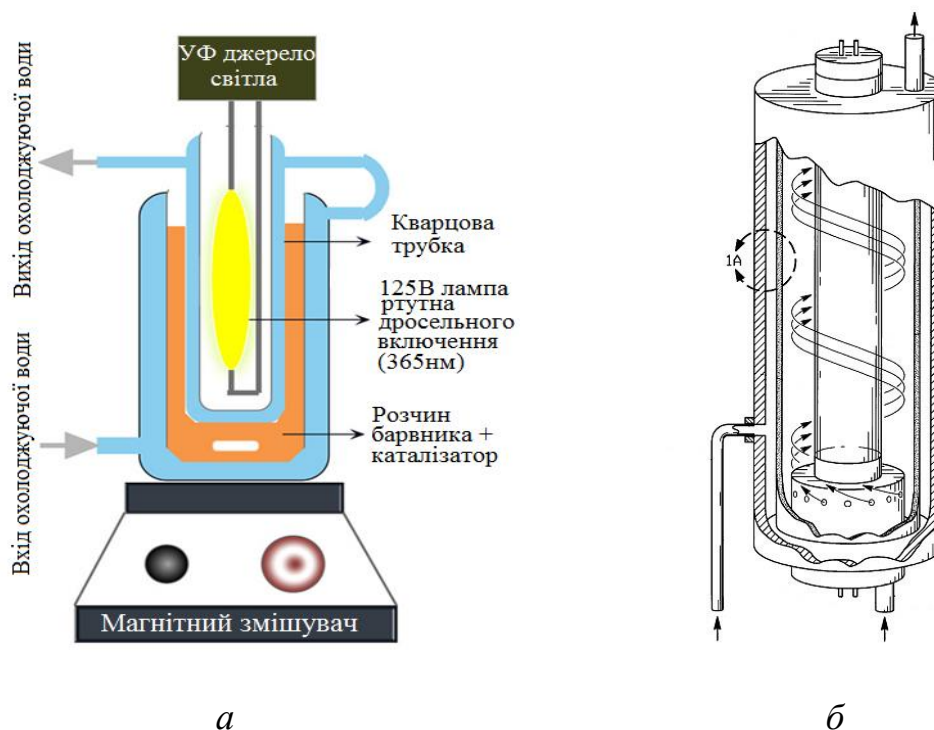


Рис. 4.10. Пристрої для ФТО води: а – лабораторна комірка, б – промисловий реактор

З метою інтенсифікації роботи проточних реакторів (для збільшення швидкості дифузії) розроблені блокові фотореактори, конструкції яких зображено на рис. 4.11.

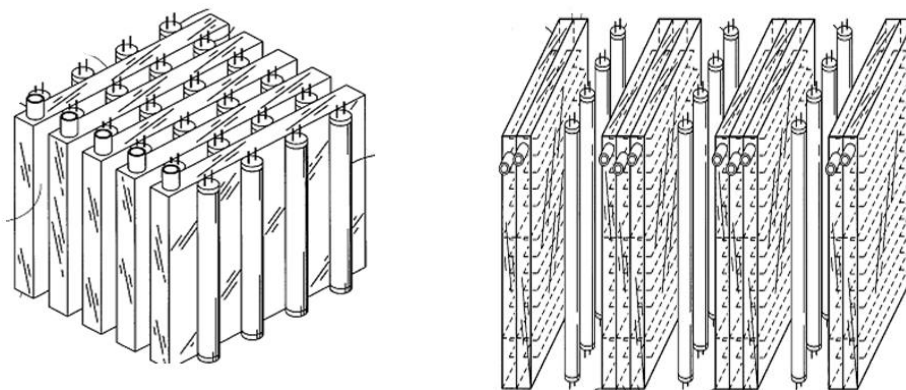


Рис. 4.11. Приклади блокових фотореакторів, виконаних по типу «бутерброд»

Ці фотореактори містять блоки з панелями реакторів пов'язаних між собою панелями УФ-ламп, що виконані по типу «бутерброд». Між собою панелі реакторів зв'язані каналами з метою збільшення часу перебування у реакторі. Така конструкція фотореактору забезпечує досить високу ефективність фотокаталітичного розкладання органічних речовин.

При використанні досить фотоактивних каталізаторів можливо очищувати водні розчини від барвників, фенольних сполук, пестицидів, фармацевтичних препаратів, знищувати мікроорганізми тощо.

Одним з практичних і цікавих застосувань фотокаталізатору на основі TiO_2 – це використання його у вигляді плівки на склі, яка здатна самоочищуватись і не запотівати (рис. 4.12). Здатність скла, що покрито тонкою плівкою TiO_2 , до самоочищення та стійкістю до запотівання пояснюється наступним чином. Скло з TiO_2 під дією світла і за рахунок фотокаталітичного процесу очищується від органічних сполук, у результаті чого поверхня скла добре змочується водою і не збирається у краплі, а розтікається на поверхні та випаровується.

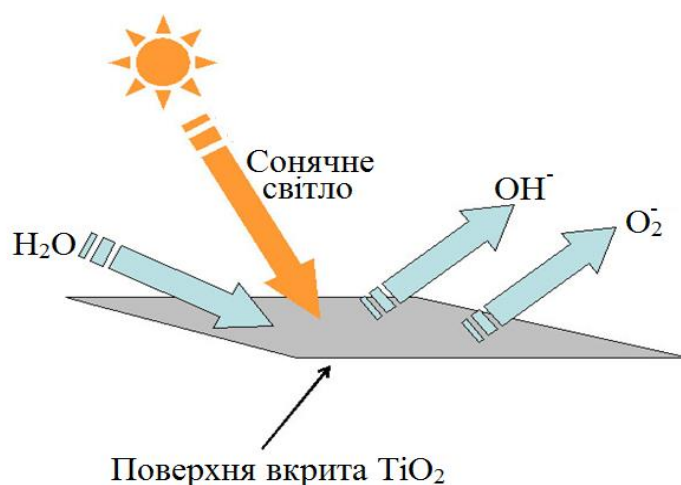


Рис. 4.12. Самоочисне скло

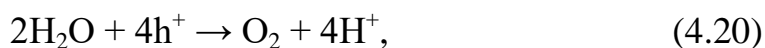
Одним з досить цікавих, науково і практично актуальних використаннях фотокаталізаторів – це їх застосування у процесах фотолізу води з метою отримання водню.

На рис. 4.13 показана типова фотоелектрохімічна комірка, яка складається з електроду *n*-типу TiO_2 (аноду), платинового електроду (катода), мембрани, газових бюреток, опору і вольтметра. При УФ-опроміненні електроду з TiO_2 на ньому відбувається реакція окиснення (виділення кисню), а на платиновому електроді реакція відновлення (виділення водню).

При УФ-випромінюванні поверхні TiO_2 відбувається генерація електрон-дірочної пари:



При цьому на аноді перебігає реакція окиснення:



а на катоді – відновлення:



Сумарна реакція фотолізу води:

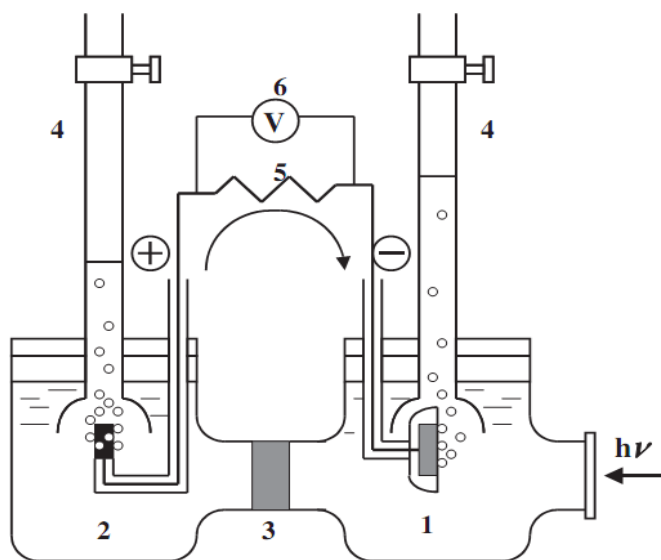
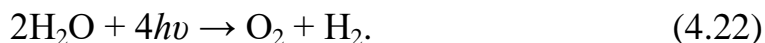


Рис. 4.13. Фотоелектрохімічна комірка: 1 – анод, 2 – катод, 3 – мембрана, 4 – газові бюретки, 5 – опір, 6 – вольтметр

На сьогодні, на жаль, дуже маленький квантовий вихід у такої системи. Необхідне враховувати, що для отримання 1 молекули кисню

необхідно розкласти 2 молекули води. Для цього необхідно затратити 113,4 ккал/моль. Ультрафіолетове світло (252 нм) практично відсутнє у сонячному випромінюванні (0,3-1мкм), яке падає на поверхню Землі. За для збільшення квантового виходу у процесі фотолізу воду науковці в усьому світі синтезують високоактивних фотокаталізаторів, які б до того ж працювали у видимому діапазоні світла.

До методів інтенсифікації фотокаталітичної активності (як у процесах ФТО, так і при фотолізі води) та збільшення її у видимому діапазоні випромінювання належить метод нанесення металів на поверхню TiO_2 або створення на основі останнього нанокompозитів.

Нанесення металевих допантів (зазвичай, благородних металів, а в останній час – і d-металів) на поверхню напівпровідника істотно змінює фізико-хімічні властивості поверхні, завдяки чому змінюються й фотокаталітичні властивості. Наявність металу на поверхні TiO_2 може змінювати кінцевий склад продуктів і/або швидкість фотокаталітичної реакції [32]. Фотокаталітичний процес на таких нанесених системах можливий за умови незначного покриття напівпровідника металом. При цьому на контакті метал-напівпровідник виникає бар'єр Шоттки, де метал грає роль власне каталізатора за рахунок зміни електронної структури напівпровідника. Після збудження електрон мігрує до металу, яким він і захоплюється, а електрон-діркова рекомбінація пригнічується. Дірки дифундують до поверхні напівпровідника, де вступають у фотокаталітичні реакції. Зменшення електронної густини в напівпровіднику веде до збільшення кислотності гідроксидних груп на поверхні, що також впливає на фотокаталітичні властивості напівпровідника. На практиці особливо часто використовується система Pt/TiO_2 . Нанесення платини на поверхню TiO_2 виявляється особливо ефективним для фотокаталітичних реакцій, в яких виділяється газ.

Створення композитів (зокрема, гетероструктур) на основі двох напівпровідників представляє перспективний напрямок для збільшення

ефективності фотокаталітичного процесу, завдяки кращому розподілу зарядів і розширенню діапазону діючого світла [33]. Так, наприклад, для композиційного фотокаталізатора CdS-TiO₂ при використанні кванту світла менше 3,2 еВ (ширина забороненої зони TiO₂), але більше 2,5 (ширина забороненої зони CdS), його енергії не вистачає для прямого збудження TiO₂, але цілком достатньо для перенесення електрона з валентної зони CdS у зону провідності. Відповідно до цієї схеми дірки, що утворилися у валентній зоні CdS в результаті збудження, залишаються у частинці CdS, тоді як електрон переноситься у зону провідності TiO₂, завдяки чому і збільшується ефективність фотокаталітичного процесу. Розділені електрони і дірки потім можуть брати участь у процесі електронного переносу на поверхні за участю адсорбата.

4.3. Квантові точки

Квантові точки – це маленькі частинки з атомів одного матеріалу, що складаються у середньому з 50-10⁵ атомів. Електронний спектр ідеальної квантової точки відповідає електронному спектру одиничного атому, хоча квантова точка іноді складається навіть з декілька тисяч атомів. Саме з цієї причини квантові точки називають також «штучними атомами».

На рис. 4.14, *а* ви можете бачити квантову точку у вигляді пірамідки, що розташована на монокристалі з іншого матеріалу, на основі таких квантових точок зараз створюють різні напівпровідникові пристрої, які використовують для своєї роботи квантові розмірні ефекти. При цьому, варіюючи розташування, розмір, морфологію (пірамідка, блюдце та інше) можна варіювати властивостями кристалу.

Колоїдні квантові точки – це напівпровідникові нанокристали з розміром від 2 до 10 нм, що складаються з 10³-10⁵ атомів. Зазвичай колоїдні квантові точки створюються з неорганічних напівпровідникових матеріалів (Si, InP, CdS тощо), що вкриті моношаром стабілізатору – так званою «шубою» (рис. 4.14, *б*).

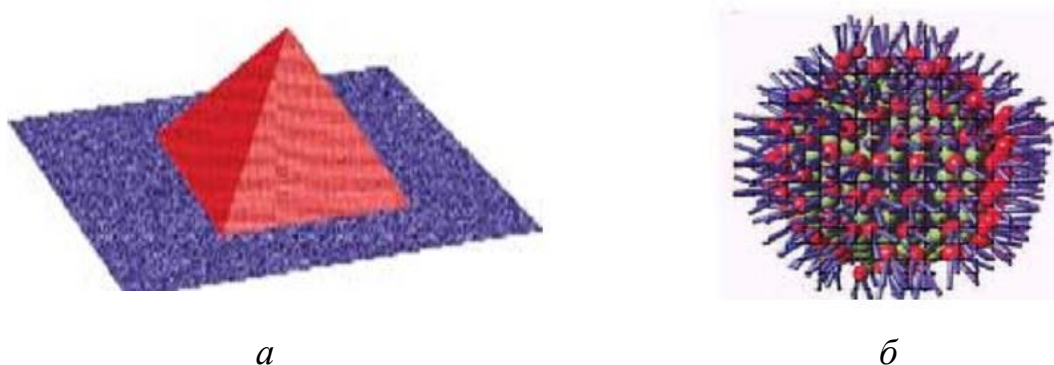


Рис. 4.14. Квантові точки: *a* – у вигляді пірамідки, що розташована на монокристалі з іншого матеріалу, *б* – колоїдна квантова точка, вкрита «шубою»

Квантові точки характеризуються складом та розміром. Також, квантові точки класифікують на широкозонні (поглинання в ультрафіолетовому діапазоні), середньозонні (видимому діапазоні) та вузькозонні (ближньому ІЧ діапазоні) напівпровідники.

Окрім складу і розміру, значний вплив на властивості квантових точок чинить їх форма. Розрізняють сферичні, еліпсоїдні квантові точки і нанокристали зі складною геометрією. Серед перелічених найбільше практичне застосування мають сферичні за рахунок простоти виготовлення. Також розрізняють леговані і квантові точки на основі твердих розчинів та гетероструктур³⁴.

Для синтезу колоїдних квантових точок використовують хімічні методи, що засновані на зростанні нанокристалів. Отримання якісних квантових точок з вузьким розподіленням за розмірами представляє значні труднощі. Більш якісні квантові крапки отримуються методом зростання у неполярних розчинах, так званим колоїдним методом, який має ряд переваг: можливість контролю процесу зростання квантових точок, вузьке розподілення за розмірами та можливість наступного виділення і очистки квантових точок [34].

В колоїдному синтезі можна виокремити 3 основні стадії: нуклеація, зростання зародків і стадія дозрівання Оствальда. Згідно класичної теорії

зародкоутворення нуклеація відбувається спонтанно (рис. 4.15). Швидкість утворення зародків пропорційна відносному пересиченню і може бути виражена рівнянням:

$$U = k \cdot S = k \cdot (c_{\text{п}} - c_{\text{н}}) / c_{\text{н}}, \quad (4.29)$$

де k – коефіцієнт пропорційності,

S – ступінь пересичення,

$c_{\text{п}}$ – концентрація пересиченого розчину, моль/дм³,

$c_{\text{н}}$ – концентрація насиченого розчину, моль/дм³.

Чим більша різниця $(c_{\text{п}} - c_{\text{н}})$ і чим менший $c_{\text{н}}$, тим швидше утворюються зародки, тим більше виникає центрів кристалізації і тим ближче за розміром утворюються колоїдні частинки до деякого середнього значення.

Зростання кристалів перебігає з великою швидкістю і залежить тільки від швидкості дифузії. Згідно цього основним параметром регулювання зростання зародків є температура.

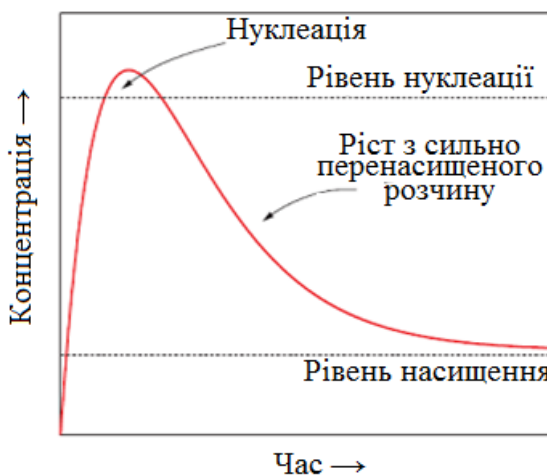


Рис. 4.15. Змінення концентрації речовини, що конденсується, на етапах нуклеації і зростання з сильно пересиченого розчину [34]

Коли реагенти вичерпані із-за зростання кристалів починається процес дозрівання Оствальда. Якщо реакцію зупинити на цій стадії, то частинки будуть мати широке розподілення за розмірами. На цьому етапі неможливо

³⁴ Гетероструктури – напівпровідникові структури, що складаються з шарів різнорідних напівпровідників із гетеропереходами між ними.

отримати монодисперсні частинки. Такі частинки можливо отримати лише при вибуховій нуклеації та зупинці реакції після її закінчення і до початку дозрівання Оствальда. Для вибухової нуклеації необхідно створити високу ступінь пересичення.

Для отримання стабільного золю необхідно досягти не тільки заданої дисперсності, але і стабілізувати розміри частинок у часі. Це досягається за рахунок використання стабілізаторів. Адсорбуючись на границі розділу фаз, вони створюють структурно-механічний бар'єр і таким чином запобігає агрегації (рис. 4.16). Правильний вибір стабілізатора грає вирішальне значення у колоїдному синтезі квантових точок.

Вимоги до стабілізатору є вкрай високими. Він повинен запобігати агрегації частинок дисперсної фази, не перешкоджати дифузійному росту квантових точок. До того ж орієнтуючись на поверхні колоїдної частинки, молекули стабілізатора повинні бути міцно з нею зв'язані з однієї сторони, а з іншої вільний кінець повинен мати сильну спорідненість до розчинника, щоб забезпечити достатньо високу «розчинність» квантових точок.

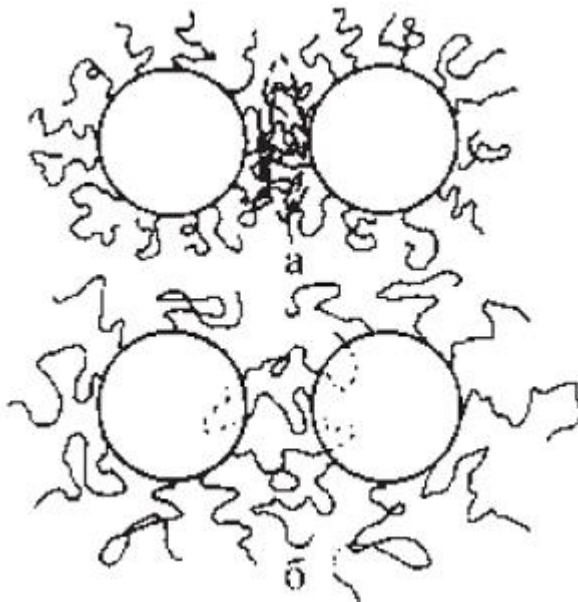


Рис. 4.16. Механізми, які протидіють зближенню колоїдних частинок: *a* – за рахунок локального збільшення концентрації стабілізатору, *б* – за рахунок механічного відштовхування

Можливими органічними стабілізаторами можуть бути будь-які нуклеофільні реагенти з довго ланцюговими радикалами. До них належать аміни (в більшій мірі аліфатичні), тіоли та вищі карбонові кислоти (найкраща з цього класу олеїнова кислота).

Квантові точки за своїми розмірами більше традиційних для хімії молекулярних кластерів³⁵ (~ 1 нм, якщо точка складається не більше, ніж 100 атомів). Колоїдні квантові точки об'єднують фізичні і хімічні властивості молекул з оптоелектронними властивостями напівпровідників.

Квантово-розмірні ефекти грають ключову роль в оптоелектронних властивостях квантових точок [34]. Енергетичний спектр принципово відрізняється від об'ємного напівпровідника. На рис. 4.17 зображено трансформацію зонної структури напівпровідника при зменшенні його розміру.

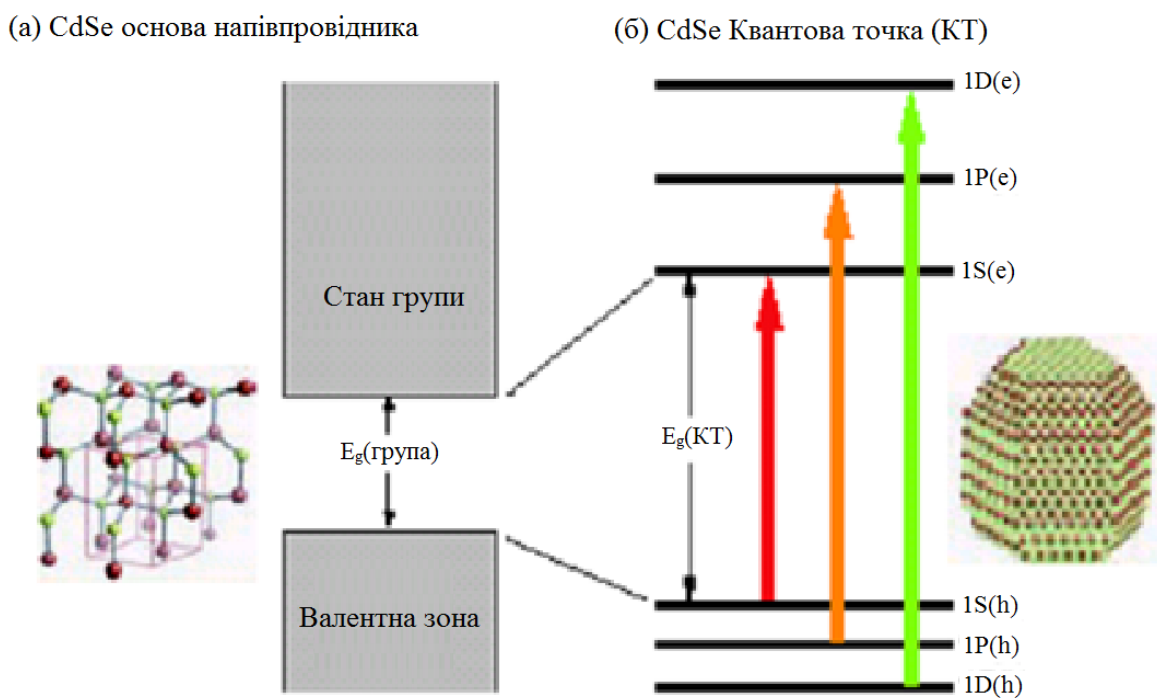


Рис. 4.17. Трансформація зонної структури напівпровідника у разі зменшення його розміру: *а* – мікрокристалічний напівпровідник, *б* – квантова точка з напівпровідника [34]

³⁵ Кластери – cluster (скупчення, гроно) [35].

Електрон у квантовій точці (нанокристалі) поводить ся як у потенціальній «ямі». Для цього випадку енергія електрону або дірки мають декілька стаціонарних рівнів з характерною відстанню між ними:

$$\hbar^2/(2md^2), \quad (4.28)$$

де d – розмір квантової точки.

Таким чином, енергетичний спектр залежить від її розміру.

Аналогічно переходу між рівнями енергії в атомі, при переході носіїв заряду між енергетичними рівнями у квантовій точці може поглинатись або випромінюватись фотон. Частотами цих переходів (довжиною поглинання або люмінесценції) легко управляти, змінюючи розміри квантової точки (рис. 4.18).



Рис. 4.18. Флуоресценція суспензій колоїдних частинок CdTe різного розміру [34]: зліва направо від 2 до 5 нм

Квантові точки мають розміри близько одиниць нм, у деяких випадках – десятки нанометрів. Згідно законам оптики, якщо розміри частинок менше довжини хвилі світла ($\lambda = 400\text{-}800$ нм), то вони не мають тіні і від них не може відбиватись світло, тобто їх не можна бачити.

Однак, світлова хвиля все-таки повинна діяти на наноб'єкти, як і будь-яке електромагнітне поле. Наприклад, світло, упавши на напівпровідникову наночастинку, може своїм електричним полем відірвати від її атому один з

валентних електронів. Цей електрон на якийсь час стане електроном провідності, а потім знову повернеться «додому», випустивши при цьому квант світла, що відповідає ширині «забороненої зони» – мінімальної енергії, необхідної для того, щоб валентному електрону стати вільним (рис. 4.19). Таким чином, напівпровідники, навіть нанорозмірні, повинні почувати падаюче на них світло, випускаючи при цьому світло меншої частоти. Інакше кажучи, напівпровідникові наночастинки на світлі можуть ставати флуоресцентними, випромінюючи світло строго певної частоти, що відповідає ширині «забороненої зони».

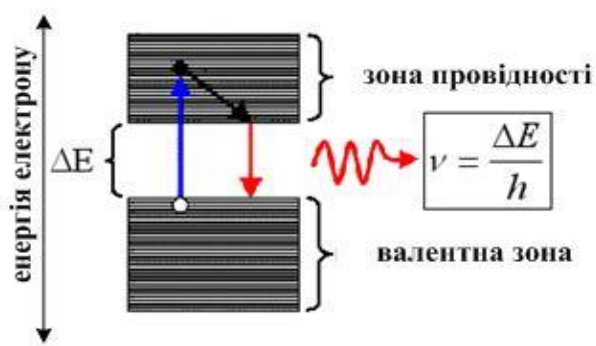


Рис. 4.19. Схема виникнення флуоресценції [35]

Хоча про флуоресцентну здатність напівпровідникових наночастинок було відомо ще наприкінці XIX століття, докладно це явище було описано лише в самому кінці минулого століття. І саме цікаве у цьому випадку було те, що частота світла, яка випускається цими частками, зменшувалася зі збільшенням розміру цих часток. Таку залежність можна пояснити у такий спосіб. Мінімальна енергія, яка необхідна для відриву валентного електрону і переводу його у зону провідності, залежить не тільки від заряду атомного ядра і положення електрона в атомі, але і від кількості навколо атомів. Чим більше навколо атомів, тим легше відірвати електрон, адже ядра сусідніх атомів теж притягають його до себе.

Залежність енергетичного спектру від розміру дає величезний потенціал для практичного використання квантових точок. У першу чергу квантові точки представляють практичний інтерес як люмінесцентні

матеріали. Вони знаходять використання в оптоелектричних системах, таких як світловипромінюючі діоди, плоскі світловипромінюючі панелі, лазери, комірки сонячних батарей, фотоелектричні перетворювачі, біологічні маркери, тобто всюди, де необхідні оптичні властивості, які перебудовуються за довжиною хвилі.

Дуже корисне використання квантових точок – це як біологічні маркери. Різні клітинні структури однаково прозорі та не зафарбовані, і якщо подивитися на них у мікроскоп, то, окрім їх країв, нічого не побачиш. Для їх розфарбування й застосовують квантові точки.

Найменші (зелений колір) прилипають до мікротрубочок, які складають внутрішній кістяк клітини. Середні по розміру квантові крапки (жовтий колір) прилипають до мембран апарату Гольджі, а самі великі (червоний колір) – до ядра клітини. Коли клітину занурили у розчин, що містить всі ці квантові крапки, і потримали у ньому якийсь час, то вони проникнули усередину й прилипли у певних місцях. Після цього клітину сполоснули у розчині, що не містить квантових крапок, і поклали під мікроскоп. Як і слід було сподіватися, вищезгадані клітинні структури стали різнобарвними і добре помітними.

На рис. 4.20 видно, що мікротрубочки пофарбовані зеленим кольором, мембрани – жовтим, а ядра – червоним.

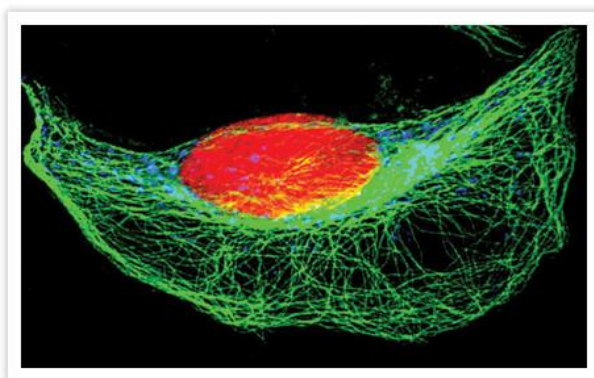


Рис. 4.20. Розфарбовування різних внутрішньоклітинних структур у різні кольори за допомогою квантових крапок: червоний колір – ядро; зелений – мікротрубочки; жовтий – апарат Гольджі

Питання до самоконтролю

1. Наведіть визначення сенсорів і їх класифікацію. На яких принципах вони працюють.
2. За якими принципами класифікують хімічні сенсори?
3. Основні структурні елементи типового металоксидного газового датчику і їх коротка характеристика.
4. Приведіть параметри за якими характеризують ефективність роботи газових датчиків на основі оксидів металів.
5. Наведіть механізми, що відбуваються в процесі вимірювання аналіту металоксидними газовими сенсорами.
6. Назвіть та охарактеризуйте фактори, що впливають на чутливість газових металоксидних сенсорів.
7. Наведіть визначення фотокаталізу. Які матеріали розглядають як фотокаталізатори?
8. Приведіть параметри за якими визначають фотокаталітичні властивості фотокаталізаторів.
9. Перелічить стадії фотореакції на напівпровідникових частинках.
10. Приведіть коротко механізм фотокаталізу на напівпровідникових частинках.
11. ФТО водних розчинів і повітря: переваги і недоліки.
12. Наведіть інші (окрім ФТО) використання фотокаталізатору на основі TiO_2 .
13. Приведіть та коротко охарактеризуйте методи інтенсифікації фотокаталітичної активності напівпровідників.
14. Що таке квантові точки? Які вони бувають?
15. Наведіть особливості енергетичного спектру квантових точок.
16. Наведіть практичне використання квантових точок.
17. Чим характеризуються квантові точки?

РОЗДІЛ 5. НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ

В останній час терміни «нанотехнологія» та «наноматеріали» стали досить популярними. Що ж таке «нано»? «Нано» (грецьке слово «nannos») у перекладі з грецького означає «карлик». Нанометр дуже малий: він менше одного метра у стільки ж разів, у скільки товщина пальця менше діаметру Землі.

Більшість атомів мають діаметр від 0,1 до 0,2 нм, а товщина ниток ДНК – біля 2 нм. Діаметр еритроцитів 7000 нм, а товщина людського волосся $\approx 80\,000$ нм. На рис. 5.1 зліва направо у порядку росту розмірів показані різноманітні об'єкти: від атому до Сонячної системи [10].

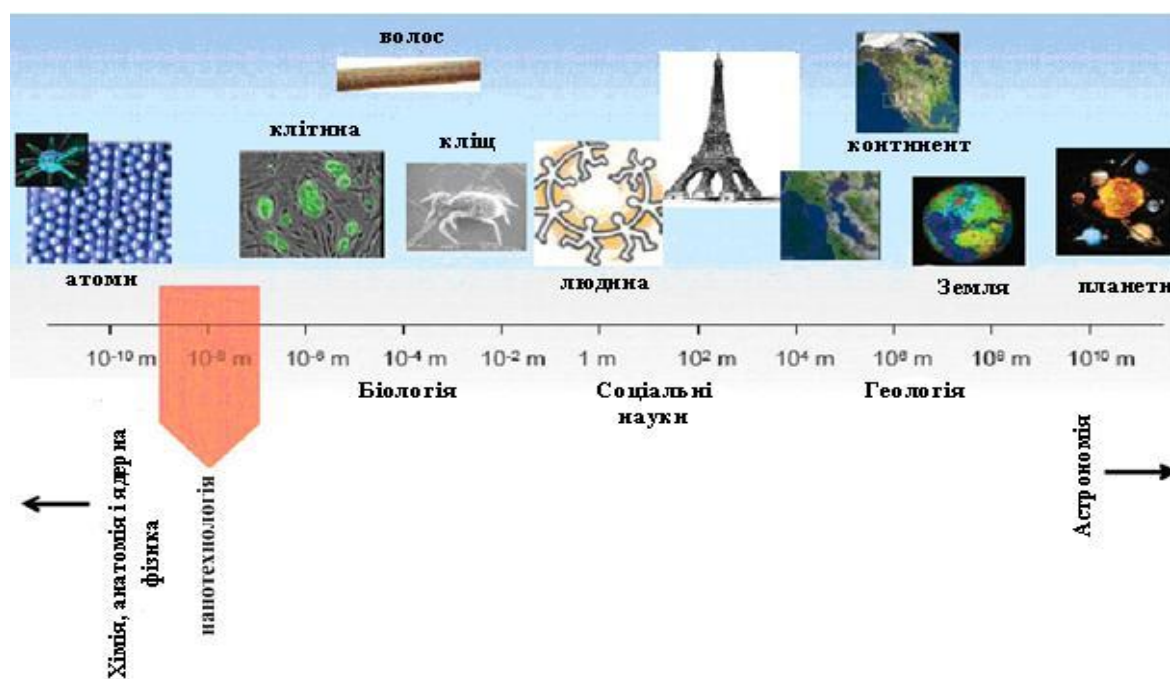


Рис. 5.1. Різноманітні об'єкти – від атому до Сонячної системи

Нанотехнологія сьогодні розглядається як ключова технологія 21 століття. Вона може запропонувати рішення багатьох існуючих проблем. Нанотехнологія відкриває новий ринок можливостей, а саме: у розробленні нових матеріалів, розвитку біотехнологій, каталітичних і сорбційних процесів, наноелектроніки, енергетики, охорони здоров'я, озброєння.

Термін «нанотехнологія» об'єднує різні уявлення і підходи, а також різні методи впливу на речовину. Нанотехнологію можна розглядати як перелік технологій або методик, що ґрунтуються на маніпуляціях з окремими атомами або молекулами у масштабі від 1 нм до 100 нм.

Ідея про те, що можна працювати з об'єктами, які мають нанорозміри, була вперше висловлена у виступі лауреата Нобелівської премії Річарда Фейнмана у 1959 році. Класичним прикладом досягнень нанотехнологій стала розробка скануючих тунельних мікроскопів. Перший такий мікроскоп був створений у лабораторії ІВМ.

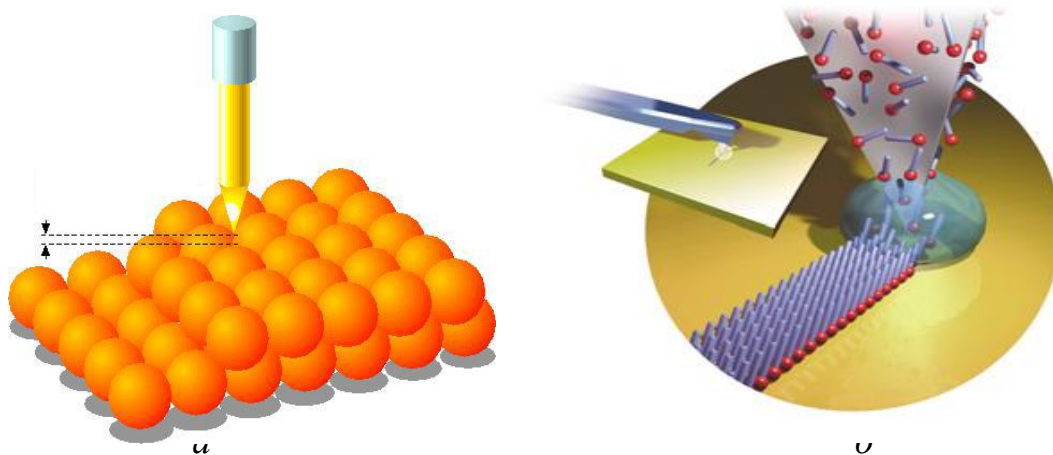


Рис. 5.2. Голка скануючого тунельного мікроскопу: *а* – голка, що перебуває на постійній відстані над шарами атомів досліджуваної поверхні, *б* – самоорганізація за допомогою голки сканувального тунельного мікроскопу

Принцип роботи такого мікроскопу наступний: коли зонд наближається до поверхні зразка менше ніж 0,1 мкм, між ними виникає електричний струм, що обумовлений квантово-механічним тунельним ефектом. Суть тунельного ефекту полягає у тому, що електричний струм між гострою металевою голкою і поверхнею, починає залежати від відстані між ними. Чим менша відстань тим більший струм. Вимірюючи цей струм і підтримуючи його постійним, можна зберігати постійною і відстань між ними, тим самим скануючи поверхню. Цей мікроскоп може вивчати поверхню тільки металів або напівпровідників.

Сканувальний тунельний мікроскоп також можна застосовувати для переміщення атомів або молекул по поверхні для створення певних наноелектричних схем. Як приклад, на рис. 5.3 показана пластинка з нікелю, на якій нанесено 35 атомів ксенону у вигляді назви компанії IBM.

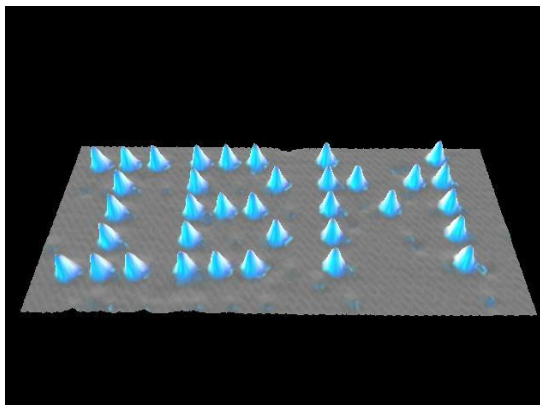


Рис. 5.3. Назва компанії IBM, яка складена з 35 атомів ксенону на пластинці з нікелю (зроблене співробітниками цієї компанії за допомогою скануючого зондового мікроскопу у 1990 році)

Цей спосіб створення на поверхнях моношарів з молекул або візерунків з них називається нанолітографією [36].

5.1. Класифікація наноматеріалів

Розрізняють нанооб'єкти та наноматеріали, які лежать в основі нанотехнологій. Нанотехнології – це сукупність методів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою отримання об'єктів з новими хімічними, фізичними та біологічними властивостями. До нанотехнологій належать технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію у повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

На сьогодні основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, наноелектроніка, мікроелектромеханічні системи і нанобіотехнології. Наноматеріали, завдяки своїм унікальним властивостям поклали початок новим галузям (рис. 5.4).

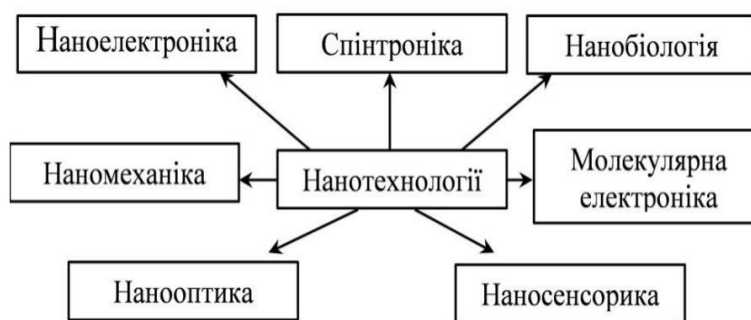


Рис.5.4. Галузі науки, що пов'язані з нанотехнологією [37]

Різноманіття нанооб'єктів і наноматеріалів представлено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Нанооб'єкти та наноматеріали, що лежать в основі нанотехнологій [38]

Нанооб'єкти		Наноматеріали
Нанокластери	НАНОТЕХНОЛОГІЇ	Аерозолі
Нанотрубки, нановолокна		Нанопорошки
Нанокристали, нанокристаліти		Пориста нанокераміка
Шаруваті наноструктури		Щільна нанокераміка, нанокомпозити
Адсорбційні шари		Гетероструктури

Існує багато різних способів класифікації нанооб'єктів. Згідно одній з них всі об'єкти підрозділяються на суцільні («зовнішні») та пористі («внутрішні»). До суцільних належать нанокластери, наноплівки, нанонитки, наноточки; до пористих – нанотрубки, нанопористі матеріали.

Суцільні нанооб'єкти у нанохімії³⁶ класифікують на $0D$, $1D$, $2D$ і $3D$ об'єкти (рис. 5.5). Об'єкти, що належать до $0D$ об'єктів – це звичайна

³⁶ Нанохімія займається розробкою методів синтезу і вивченням хімічних і фізичних властивостей нанооб'єктів.

наноточка (або квантові точки), яка в усіх напрямленнях має нанорозмір. До $1D$ об'єктів належать віскери, нанониті та інші, де одне з напрямлень не є нано. Аналогічно $2D$ -об'єкти – це наноплівки (два напрямки не в нанодіапазоні), а $3D$ -об'єкти – об'ємні тримірні структури, їх називають нанокластерами. При цьому, нанокластери складаються з атомів металів або відносно простих молекул і характеризуються власною класифікацією [39].

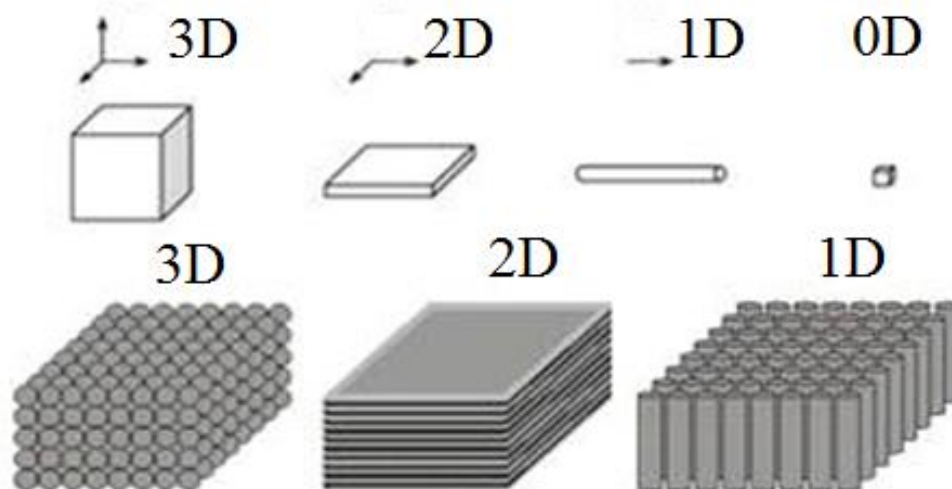


Рис. 5.5. D розмірність нанооб'єктів

Деякі властивості наноматеріалів (наприклад, їх забарвлення, тепло- і електропровідність, температура плавлення) суттєво відрізняються від властивостей тих же матеріалів тільки звичайних розмірів – це обумовлено так званими розмірними ефектами³⁷.

До таких розмірних ефектів належать, у першу чергу, квантові розмірні ефекти [40]. Залежно від розмірів об'єктів розрізняють класичні й квантові розмірні ефекти³⁸, які можуть впливати практично на будь-які властивості речовини. Зрозуміло, що для нанометрових об'єктів, де розміри частинок порівнянні з де Бройлевською довжиною хвилі електрону, довжиною вільного пробігу носія заряду, характерні саме квантові розмірні ефекти, що визначають такі властивості речовини як теплоємність, електропровідність, деякі оптичні властивості і т.п.

³⁷ Розмірний ефект – це залежність питомої характеристики речовини від розміру його частинок.

³⁸ Подібно тому, як закони фізики поділяються на класичні (за Ньютоном – світло розглядається як потік частинок (корпускул)) і квантові (за Гюйгенсом – як хвильовий процес).

Самим яскравим представником квантових розмірних ефектів є тунельний ефект – явище, що грає важливу роль у нанотехнології. Сутність тунельного ефекту полягає у подоланні мікрочастинкою потенційного бар'єру, коли її повна енергія менше «висоти» цього бар'єру (рис. 5.6).

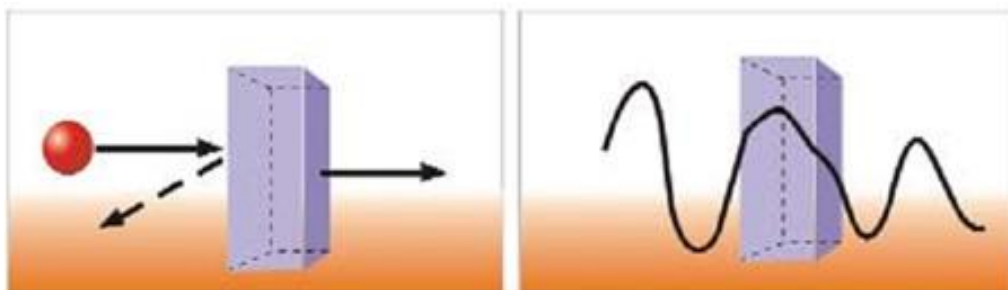


Рис.5.6. Умовна схема тунельного переходу

Це явище суто квантове, адже класична частинка не може перебувати усередині потенційного бар'єра «висотою» V , якщо її енергія $E < V$, тому що кінетична енергія частки стає при цьому негативною, а її імпульс – уявною величиною:

$$\frac{p^2}{2m} = E - V, \quad (5.1)$$

де p – імпульс,

m – маса мікрочастинки.

Однак для мікрочастинки цей висновок не є справедливим. Внаслідок співвідношення невизначеностей фіксація частки усередині бар'єра робить невизначеним її імпульс. Оскільки потенціальна енергія частки однозначно визначається її координатою, кінетична енергія – імпульсом, а в силу співвідношення невизначеностей одночасно і точно координату та імпульс частки визначити неможливо, тоді поділ енергії на кінетичну та потенціальну у квантовій фізиці безглуздий. Відповідно, з'являється ймовірність проходження частки крізь потенційний бар'єр.

Розмірний ефект – це один з найважливіших ефектів у нанохімії. Він вже знайшов теоретичне пояснення з точки зору класичної науки – хімічної термодинаміки. Зміну *термодинамічних характеристик* зі зменшенням

розміру частинок розглянемо на прикладі температури плавлення. Залежність температури плавлення від розміру пояснюється тим, що атоми всередині наночастинок відчують додатковий поверхневий тиск, що змінює їх енергію Гіббса.

Залежність температури плавлення від розміру пояснюється тим, що атоми всередині наночастинок зазнають додатковий поверхневий натяг, який змінює їх енергію Гіббса. Аналізуючи залежність енергії Гіббса від тиску і температури, легко можна вивести рівняння, що зв'язує температуру плавлення і радіус наночастинок, - його називають рівнянням Гіббса-Томсона [41]:

$$T_{пл} = T_{пл}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{тв.-р}}{\Delta H_{пл} \rho_{тв} r}\right),$$

де $T_{пл}(r)$ – температура плавлення нанооб'єктів з радіусом наночастинок r ,

$T_{пл}(\infty)$ – температура плавлення звичайного металу (об'ємної фази),

$\sigma_{тв.-р}$ – поверхневий натяг між рідкою і твердою фазами,

$\Delta H_{пл}$ – питома теплота плавлення,

$\rho_{тв}$ – густина твердої речовини.

Використовуючи це рівняння, можна оцінити, починаючи з якого розміру властивості нанофази почнуть відрізнятися від властивостей звичайного матеріалу. Як критерій візьмемо відмінність у температурі плавлення 1% (для золота - це близько 14 ° С). У «Короткому хімічному довіднику» [42] знаходимо для золота: $\Delta H_{пл} = 12,55$ кДж/моль = 63,71 Дж/г, $\rho_{тв} = 19,3$ г/см³. У науковій літературі для поверхневого натягу наводиться значення $\sigma_{тв.-р} = 0,55$ Н/м = 5,5·10⁻⁵ Дж/см². Розв'яжемо за цими даними нерівність:

$$\left(\frac{2\sigma_{тв.-р}}{\Delta H_{пл} \rho_{тв} r}\right) > 0,01,$$

$$\left(\frac{2 \cdot 5,5 \cdot 10^{-5}}{63,71 \cdot 19,3 \cdot r}\right) > 0,01,$$

$$r < 8.95 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 89,5 \text{ нм.}$$

Цей розрахунок, хоч і досить грубий, але отримане значення за ним чудово корелює зі значенням 100 нм, яке зазвичай використовують, кажучи про граничні розміри наночастинок. Зрозуміло, тут ми не враховували залежність теплоти плавлення від температури і поверхневого натягу від розміру часток, а останній ефект може бути цілком значущим, про що свідчать результати наукових досліджень.

На рис. 5.7 показано, як змінюється температура плавлення наночастинок із алюмінію при зменшенні їх розмірів. Видно, що температура плавлення часток розміром 4 нм (40\AA) на 140°C менше, ніж у зразка алюмінію звичайних розмірів.

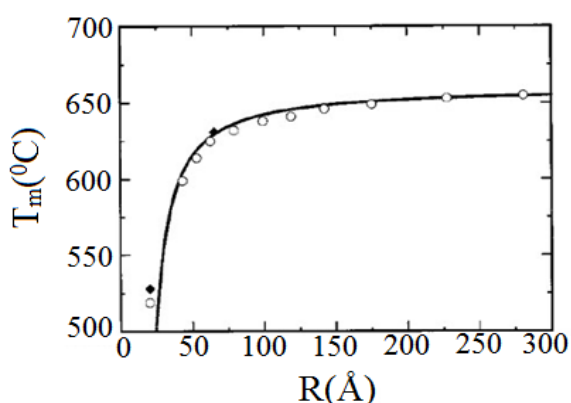


Рис. 5.7. Залежність $T_{\text{пл}}$ наночастинок із алюмінію від їх розміру

Аналогічні залежності були отримані для багатьох інших металів. Так, при зменшенні діаметру наночастинки із олова до 8 нм їх температура плавлення падає на 100°C (від 230°C до 130°C). При цьому найбільший спад температури плавлення (більш ніж на 500°C) було виявлено у наночастинок золоту.

Отже, причиною зниження температури плавлення при зменшенні частинок є те, що атоми на поверхні всіх кристалів перебувають в особливих умовах, а частка таких «поверхневих» атомів у наночастинок стає дуже великою. Оцінимо «поверхневої» частки для алюмінію.

Відомо, що в 1 см^3 алюмінію знаходиться приблизно $6 \cdot 10^{22}$ атомів. Для простоти будемо вважати, що атоми перебувають у вузлах кубічної кристалічної решітки, тоді відстань між сусідніми атомами у цій решітці буде дорівнюватися близько $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, отже, щільність атомів на поверхні алюмінію становитиме $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Тепер візьмемо кубик з алюмінію з ребром 1 см . Число поверхневих атомів у нього буде дорівнювати $36 \cdot 10^{14}$, а число атомів усередині – $6 \cdot 10^{22}$. Таким чином, частка поверхневих атомів у такого алюмінієвого кубика «звичайних» розмірів становить усього $6 \cdot 10^{-8}$.

Якщо зробити такі ж обчислення для кубика з алюмінію розміром 5 нм , то виявиться, що на поверхні такого «нанокубика» перебуває вже 30% всіх його атомів. Ну, а на поверхні кубика розміром 1 нм , взагалі, перебуває більше половини всіх атомів! Залежність «поверхневої» частки від числа атомів показана на рис. 5.8.

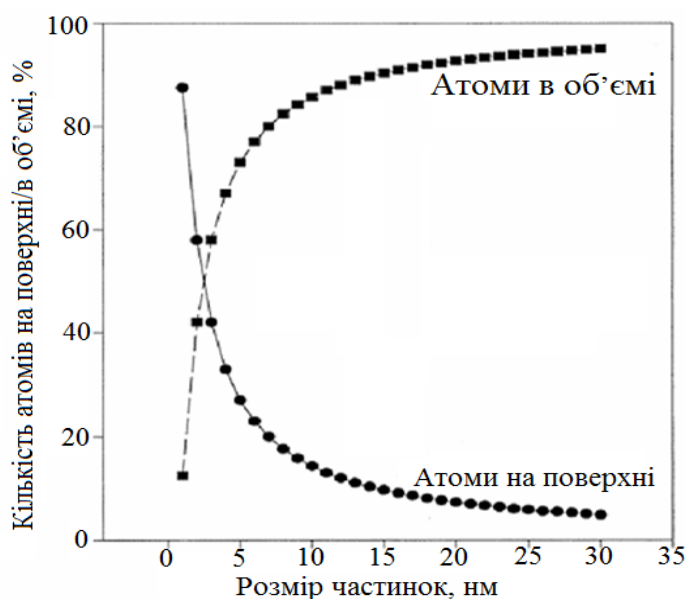


Рис. 5.8. Залежність кількості атомів на поверхні від розміру частинок

Сили, що змушують їх перебувати у вузлах кристалічної решітки, діють на них тільки знизу. Тому поверхневим атомам (або молекулам) нічого не коштує «ухилитися від обіймів» молекул, що перебувають у решітці, і якщо це відбувається, то до такого ж рішення приходять відразу кілька поверхневих шарів атомів. У результаті, на поверхні всіх кристалів

утворюється плівка рідини. До речі, кристали криги не є виключенням. Тому крига і слизька (рис. 5.9).

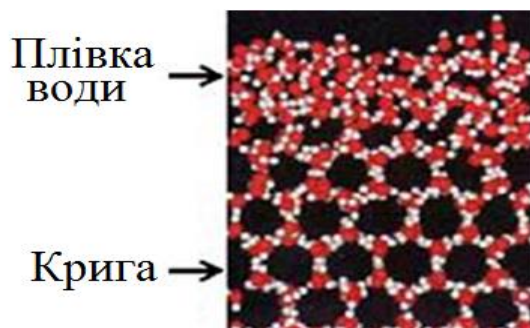


Рис. 5.9. Схематичне зображення поперечного зрізу криги

На прикладі криги можна побачити відмінність між поверхневими атомами і в об'ємі. У поверхневих атомах зі збільшенням температури досить легко руйнується кристалічна решітка, і на поверхні утворюється плівка рідини (тому й крига слизька). При збільшенні температури товщина такої плівки збільшується. Якщо товщина такої плівки починає перевищувати 1/10 розміру кристала, тоді вся кристалічна решітка руйнується і матеріал стає рідким. Тобто, з таких простих міркувань також вочевидь, що температура плавлення падає зі зменшенням їх розміру.

Також при зменшенні розмірів частинок змінюються і їх електричні характеристики. Виявилося, що опір (R , Ом) циліндричного резистора нанорозмірів не можна обчислювати за відомою формулою [10]:

$$R = \rho L / S, \quad (5.3)$$

де L – довжина, м;

S – площа поперечного перерізу, м²;

ρ – питомий опір матеріалу резистору, Ом·м.

При цьому, іноді опір R_0 нанорезисторів взагалі не залежить від їх розмірів і речовини, з якого вони зроблені, а визначається тільки двома фундаментальними фізичними константами [10]:

$$R_0 = h / (2e^2) = 12,9 \text{ кОм}, \quad (5.4)$$

де e – заряд електрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл),

h – постійна Планка ($6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с).

Величину R_0 назвали квантом електричного опору, маючи те, що у наносвіті опір всіх резисторів однаковий.

Квантування електричного опору – не єдина особливість провідності у наносвіті. Виявилось, що іноді у нанорезисторі не виділяється «джоулева теплота» при проходженні струму. Цю незвичайну провідність у наносвіті, що не залежить від довжини резистору, площі його поперечного перерізу й не супроводжується виділенням теплоти, назвали балістичною³⁹. Цією назвою його автори хотіли підкреслити, що електрони, як і вміло запущені снаряди, рухаються через нанорезистор, не зіштовхуючись з його атомами, що перебувають у вузлах кристалічної решітки.

Прикладом нанорезисторів, що володіють балістичною провідністю, є вуглецеві нанотрубки. Відкриття квантового (дискретного) характеру провідності у вуглецевих нанотрубок було зроблено, коли вимірювали залежність їх опору від довжини, занурюючи їх у ртуть. Діаметр нанотрубок під час експерименту становив від 1,4 до 50 нм, а довжина – від 1 до 5 мкм, але, незважаючи на такий великий розкид у розмірах опір всіх нанотрубок складав близько 12,9 кОм.

Існування балістичної провідності дає зелене світло інженерам, що намагаються ще й ще зменшити розміри електронних мікросхем, тому що теоретично елементи мікросхем, зменшені до нанорозмірів, повинні перестати нагріватись.

Як змінюються *оптичні характеристики* від зменшення розміру наночастинок ми вже розглядали на прикладі квантових точок у п. 4.3. Доречно також розглянути ще й фотонні кристали.

Фотонні кристали – це матеріали, структура яких характеризується періодичною зміною показника заломлення у просторових проявленнях або

³⁹ Від греч. ballo – кидаю; балістика – наука про рух артилерійських снарядів, куль і т.п.

середовище з просторово-періодичною діелектричною проникністю. Принцип дії їх подібний електропровідним матеріалам, але у цьому випадку проводиться не струм, а світло. На рис. 5.10 представлені природні фотонні кристали – мінерал опал, крила метелика і пір'я павича.

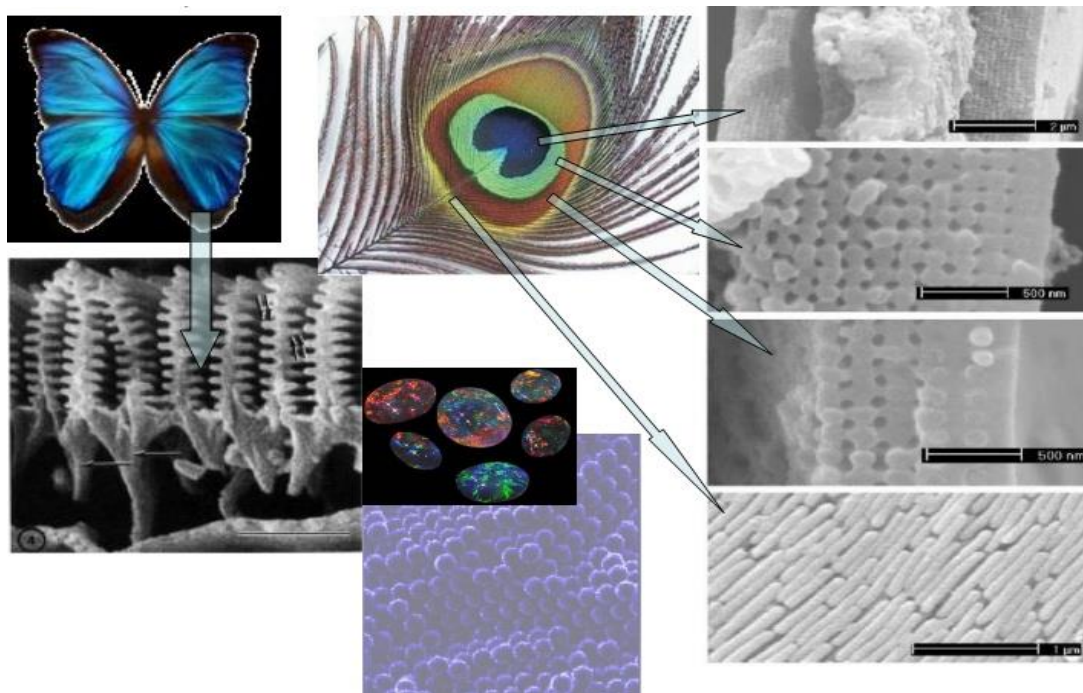


Рис. 5.10. Приклади природних фотонних кристалів

Фотонні кристали виготовляються з діелектричних або напівпровідникових структур із забороненою зоною, що перешкоджає поширенню світла у визначеному частотному діапазоні [43]. Створюючи точкові дефекти у такого роду структурах, можна реалізувати так звані «фотонні пастки», у яких поширення світла не можливе за їхніми межами. Створюючи комбінації точкових дефектів, можна реалізувати основні елементи сучасних електричних схем у фотонних кристалах, що дозволить значно підвищити продуктивність і якість обчислень на сучасних комп'ютерах.

Залежно від кількості напрямків неоднорідності фотонні кристали поділяють на одновимірні, двовимірні та тривимірні фотонні кристали.

Одновимірний фотонний кристал можна отримати почерговим нанесенням діелектричних шарів із різним показником заломлення, так зване

Брегівське дзеркало. Наприклад, пара діелектриків $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ при нанесенні 5 парних шарів дає коефіцієнт відбиття близько 99%. Двовимірний фотонний кристал отримують, формуючи періодичну структуру із вертикальних стержнів кремнію (Si), посажену на підкладку із діоксиду кремнію (SiO_2), або з використанням макропористого кремнію, у структурі якого прибирають "зайві" макропори. Тривимірні фотонні кристали є регулярно-симетричною структурою, яка складається із кубів або сфер, розташованих у кубічному порядку.

На рис. 5.11 представлено схематичне зображення типів фотонних кристалів.

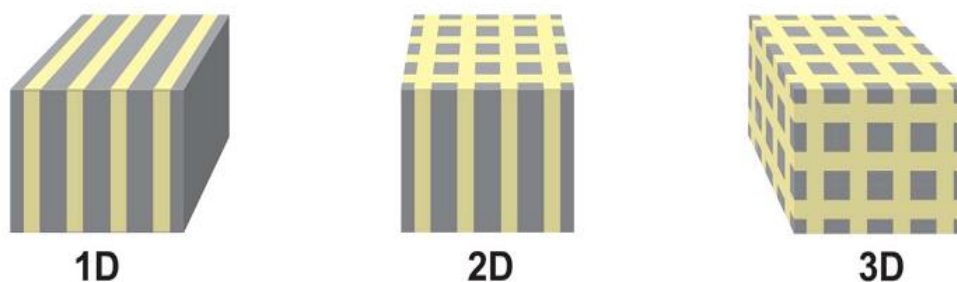


Рис. 5.11. Типи фотонних кристалів

Фотонні кристали можуть бути використані для розв'язання глобальних проблем, таких як створення надпотужних комп'ютерів на основі фотонних інтегральних схем (ФІС). Також для низки складних функціональних задач, таких як: поворот променя на 90° , перетин двох хвилеводів, фільтрація окремої світлової хвилі із загального потоку та багато інших [44].

При досить великому навантаженні всі матеріали ламаються та у місці зламу сусідні шари атомів назавжди відходять один від одного. Однак *міцність* багатьох матеріалів визначається не тільки силою, яку треба прикласти, щоб відокремити два сусідніх шари атомів. Насправді, розірвати будь-який матеріал набагато легше, якщо у ньому є тріщини. Тому міцність твердих матеріалів залежить від того, скільки у ньому мікротріщин і як вони поширюються по цьому матеріалі. У тих місцях, де є тріщина, сила, що

випробовує на міцність матеріал, прикладена не до всього шару, а до ланцюжка атомів, що перебуває у вершині тріщини, і тому розсунути шари дуже легко (рис. 5.12).

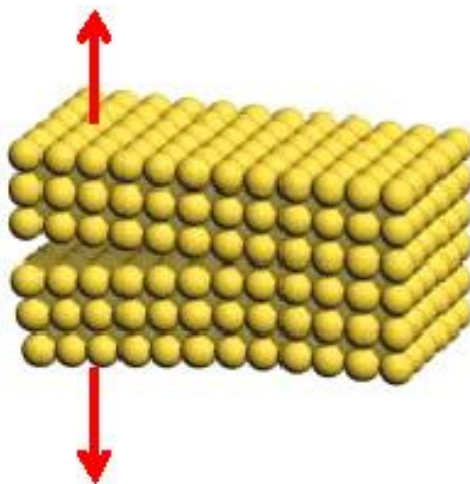


Рис. 5.12. Схематичне зображення тріщини між двома шарами атомів, що поширюється при дії сил (червоні стрілки)

Поширенню тріщин часто заважає мікроструктура твердого тіла. Якщо тіло складається з мікрокристалів, як, наприклад, метали, то тріщина, розколовши надвоє один (мікротріщин) з них, може наткнутися на зовнішню поверхню сусіднього мікрокристала і зупинитися. Таким чином, чим менше розмір часток, з яких зліплений матеріал, тим суужніше по ньому поширюються тріщини.

Зразки матеріалів, «зліплені» з наночастинок, виявляються набагато міцнішими, чим звичайні. Механічне навантаження нанофазного матеріалу, як і у звичайного, викликає виникнення у ньому мікротріщини. Однак прямолінійному поширенню цієї мікротріщини й перетворенню її у макротріщину заважають численні границі наночастинок, з яких складається цей матеріал. Тому мікротріщина натикається на границю однієї з наночастинок і зупиняється, а зразок залишається цілим.

На рис. 5.13 показано, як міцність міді залежить від розміру мікрокристалів або наночастинок, з яких вона складається. Видно, що

міцність зразка нанофазної міді може в 10 разів перевищувати міцність звичайної міді, яка складається із кристалів розміром близько 50 мкм.

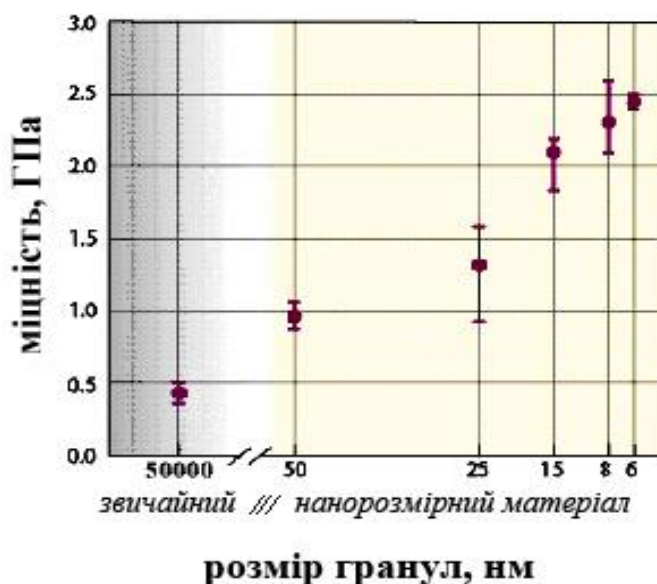
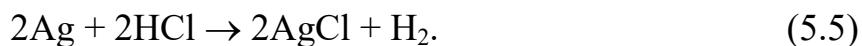


Рис. 5.13. Залежність міцності міді від розміру гранул

Введення невеликої кількості наночастинок в інші матеріали дозволяє значно підвищити їх міцність. Так, густина нанотрубок у п'ять разів менше, ніж у сталі, а міцність у десятки разів більше, тому, щоб зробити полімерні матеріали більш міцними, не збільшуючи їх ваги, до їх складу включають вуглецеві нанотрубки. Якщо між сусідніми волокнами полімерного матеріалу помістити нанотрубку, зв'язавши її з ними вуглеводневими ланцюжками, то міцність даної ділянки матеріалу наблизитися до міцності нанотрубки (рис. 5.14).

Отже, введення нанотрубок у полімер у кількості 0,6% дає 4-х кратне збільшення міцності полімеру. Вчені вважають, що, якщо нанотрубки будуть займати 10 % об'єму полімеру, то зможуть збільшити його міцність в 20 разів!

Реакційна здатність збільшується зі зменшенням частинок. Наприклад, «інертне» у звичайних умовах золото та срібло при зменшенні часток до 3-5 нм починає вступати у різноманітні хімічні реакції:



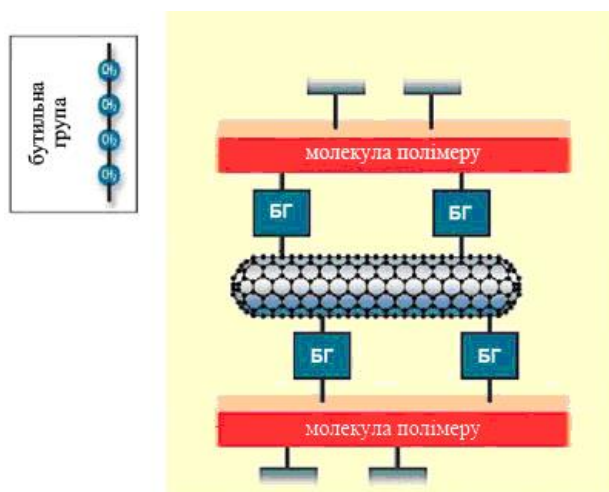


Рис. 5.14. Схематичне зображення нанотрубки, яка вбудована між молекулами полімеру та з'єднана з ними за допомогою бутильних груп

Щоб одна речовина вступила у хімічну реакцію з іншою, необхідні певні умови, і дуже часто створити такі умови не має можливості. Тому величезне число хімічних реакцій існує тільки на папері. Для проведення таких реакцій необхідні *каталізатори* – речовини, які сприяють перебігу реакції, але кількісно не витрачаються.

Вчені [10] встановили, що внутрішня поверхня вуглецевих нанотрубок теж має велику каталітичну активність. Вони вважають, що при згортанні «графітового» аркуша з атомів вуглецю у трубочку концентрація електронів на її внутрішній поверхні стає меншою. Це і пояснює здатність внутрішньої поверхні нанотрубок послабляти, наприклад, зв'язок між атомами кисню й вуглецю у молекулі СО, стаючи каталізатором окиснення СО до СО₂.

Об'єднання вуглецевих нанотрубок і наночастинок перехідних металів (ліва частина рис. 5.15) дозволило запустити реакцію, про яку раніше тільки мріяли – прямий синтез етилового спирту з синтез-газу (суміші оксиду вуглецю і водню), який одержується з натурального газу, вугілля і навіть біомаси (права частина рис. 5.15).

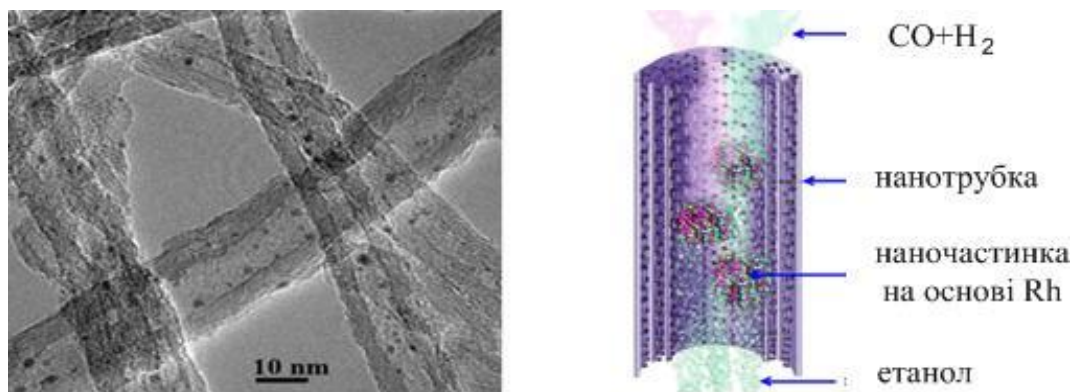


Рис. 5.15. Синтез етилового спирту з синтезу-газу за допомогою нанокмплексу каталізаторів: *ліворуч* – мікрофотографія нанотрубок, усередині яких знаходяться наночастинки металів; *праворуч* – схематичне зображення процесу одержання етанолу з синтез-газу за допомогою нанотрубок і наночастинок [10]

Отже, необхідно додати, що виникнення нанотехнології не є чимось раптовим – раніше також використовувались наночастинки. Так, наночастинки срібла – як бактерицидні агенти, наночастинки металів – у склі, керамічних матеріалах тощо, також розмір пор або частинок в аерозолях і пігментах знаходиться у нанодіапазоні.

5.2. Наноефекти у природі

Дивні лапки. Гекон – гірська ящірка, що давно привернула увагу вчених своєю унікальністю: лазити де завгодно і як завгодно. Довгий час вчені не могли зрозуміти як гекон бігає по зовсім гладенькому склі, не падаючи і не зісковзуючи. Розгадка цього явища вразила громадськість – при русі гекон використовує закони молекулярної фізики. Вся справа у лапках (рис. 5.16).



a



б

Рис. 5.16. Гекон (*a*) та його лапка(*б*)

Уважно роздивившись будову лапки під мікроскопом, з'ясували, що вона покрита дрібними волосинками, діаметр яких менше діаметра людського волосся (рис. 5.17). На кінчику кожної волосинки знаходяться тисячі дрібних подушечок, які покриті листочками, а ті в свою чергу, покриті сотнями тисяч тонкими волосоподібними щетинками, а щетинки – лопатоподібними кінчиками, діаметром до 200 нм (0,04 % достатньо).

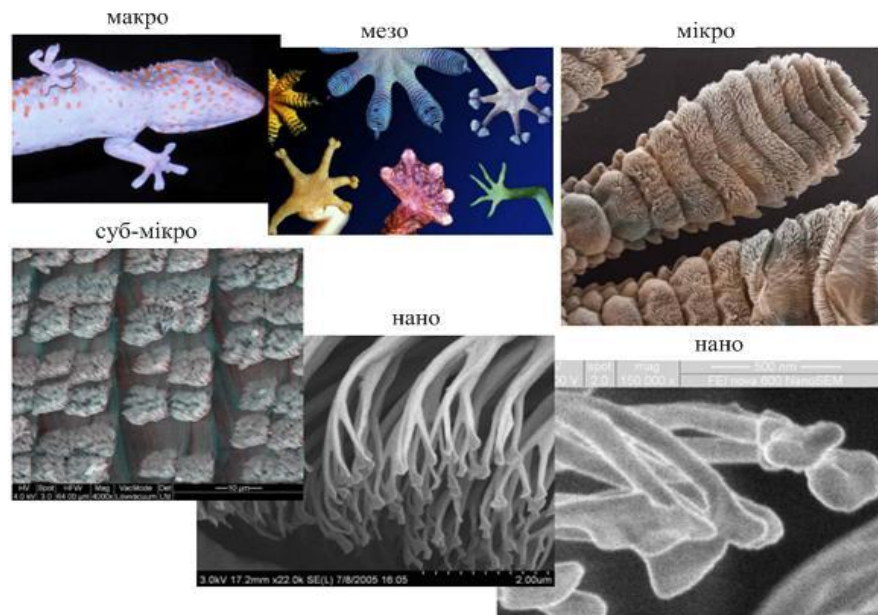


Рис. 5.17. Збільшене зображення лапки гекона

За аналогією вчені й конструктори IBM розробили робота, який повзає по склі (рис. 5.18). Планується цей ефект використовувати при створенні деякого одягу.



Рис. 5.18. Робот, який сконструювали співробітники американської компанії iRobot [10]

Нанотрава. Листя лотосу і магнолії різко відрізняється один від одного. Перші завжди чисті, хоча й проростають у болотах, а другі – брудні. Справа у будові їх листків. У перших листя покриті мохнатими наростами, ворсинки яких у діаметрі складають близько 200-400 нм. Такі листки водою не змочуються, а вода, що потрапила на таке листя завжди скочується, захоплюючи із собою бруд. Це явище наштовхнуло вчених на створення чистих поверхонь, що використовують у будівництві, особливо багатоповерхівок.

5.3. Приклади наноматеріалів

Розглядаючи наноматеріали, неможливо не торкнутися таких наноматеріалів як графен, вуглецеві нанотрубки, фулерени.

Вуглець – це унікальний елемент. Він єдиний, що може утворювати довгі (до сотень тисяч атомів) ланцюги зв'язаних між собою атомів. Це пояснюється, у першу чергу, властивостями вуглець-вуглецевого зв'язку. З табл. 5.2 можна бачити, що атоми вуглецю утворюють між собою найбільш міцні зв'язки у порівнянні з іншими елементами. Завдяки такій високій міцності вуглецевий скелет молекул залишається незмінним у багатьох хімічних реакціях. Крім того, вони можуть утворювати між собою різні види зв'язку: одинарні, подвійні, потрійні і кожному з них характерний свій гібридний стан вуглецю. І як видно із табл. 5.3 енергія зв'язку зростає збільшенні кратності.

Таблиця 5.2. Енергії гомоядерних зв'язків [45]

Хімічний зв'язок	C-C	N-N	O-O	Si-Si	P-P	S-S
Енергія зв'язку, кДж/моль	348	163	146	226	201	264

Саме різноманіттю типів хімічного зв'язку між вуглецем і пояснюється велика кількість відомих на сьогодні алотропних форм вуглецю. До них належать вже давно відомі графіт і алмаз, та нещодавно відкриті –

молекулярна форма фулерен й «наноформи» – вуглецеві нанотрубки та графен.

Таблиця 5.3. Енергії зв'язків вуглець-вуглець [45]

Хімічний зв'язок	C-C	C=C	C≡C
Енергія зв'язку, кДж/моль	348	612	838
Гібридний стан атому вуглецю	³ sp	² sp	¹ sp

Графен – має вигляд одиночного плоского аркуша, що складається з атомів вуглецю, які поєднані між собою й утворюють решітку, кожна комірка якої нагадує бджолиний стільник (рис. 5.19). Відстань між найближчими атомами вуглецю у графені становить близько 0,14 нм.

Одинокий шар графену має хвилеподібну структуру, що підтверджує нестійкість двомірних кристалів (рис. 5.20). Якщо декілька шарів графену розташувати один над одним, то поверхня стає пласкою (рис. 5.19). У графені атоми вуглецю знаходяться в sp^2 гібридизації.

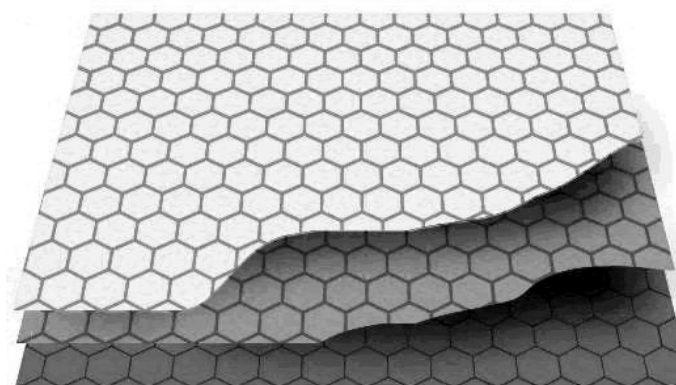


Рис. 5.19. Схематичне зображення трьох аркушів графену, що перебувають один над одним у графіті

За відкриття графену було отримано Нобелівську премію у 2010 році Андреем Геймом та Костянтином Новоселовим.

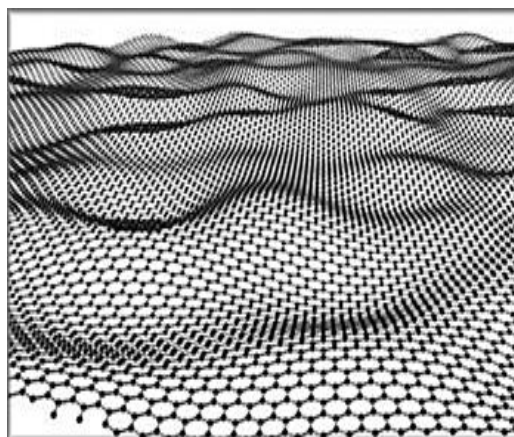


Рис. 5.20. Поверхня графену

Якщо з графенового шару вирізати прямокутник і з'єднати протилежні краї, то отримується полий циліндр-вуглецеву нанотрубку (рис. 5.21).

Кристалічна решітка вуглецевих нанотрбок складається з окремих пласких шарів, що утворюються правильними шестикутниками. Кожен атом вуглецю у нанотрубці знаходиться в sp^2 -гібридному стані.

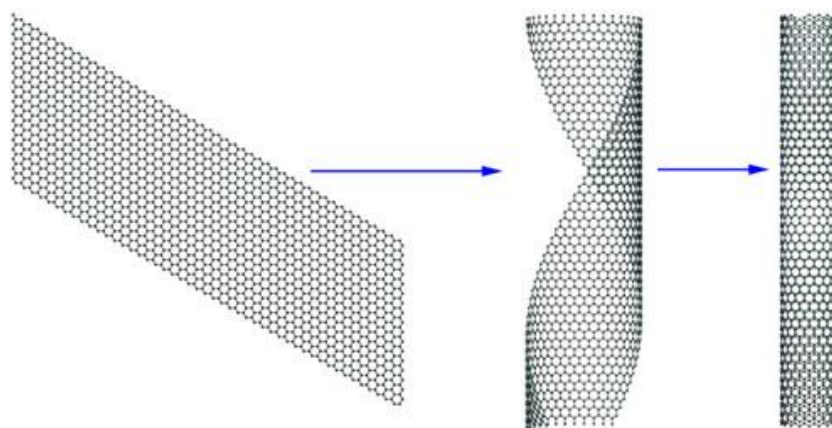


Рис. 5.21. Уявлення про виготовлення нанотрубки (праворуч) з молекулярного шару графіту (ліворуч)

Вуглецеві нанотрубки синтезують не скручуванням графену, а CVD методом, або електродуговим методом. Вуглецеві нанотрубки поділяються на одношарові, багатшарові, з різними кутами закручування (рис. 5.22). У залежності від структури (хіральності) вуглецеві нанотрубки можуть мати провідникові або напівпровідникові властивості. До того ж вуглецеві нанотрубки є дуже міцними за рахунок ідеальності своєї структури.

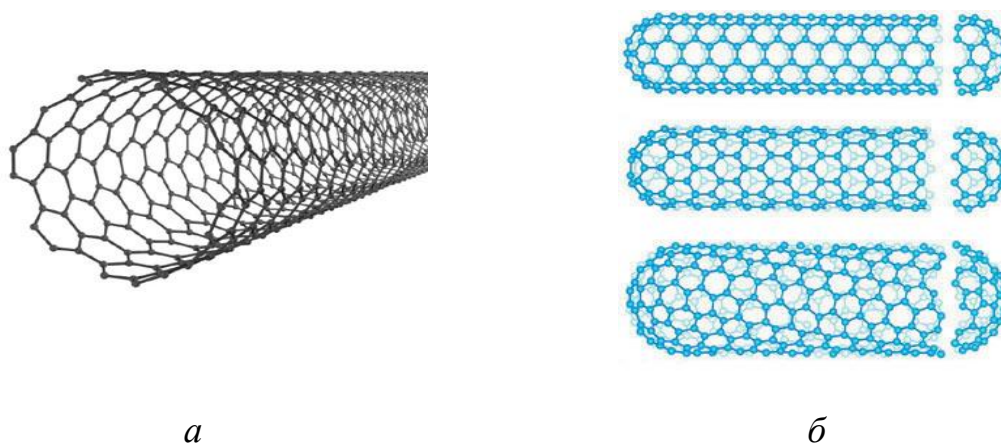


Рис. 5.22. Схематичне зображення одношарової вуглецевої нанотрубки (*a*) і двошарової, прямої і спіральної нанотрубок (зверху вниз) (*б*)

Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту і поздовжньої осі нанотрубки визначає дуже важливу структурну характеристику нанотрубки, яка отримала назву хіральності. Хіральність характеризується двома цілими числами (m , n), які вказують місцезнаходження того шестикутника сітки, який внаслідок згортання повинен збігтися з шестикутником, що знаходиться на початку координат. Сказане ілюструє рис. 5.23, де показана частина гексагональної графітової сітки, згортання якої у циліндр призводить до утворення одношарових нанотрубок з різною хіральністю.

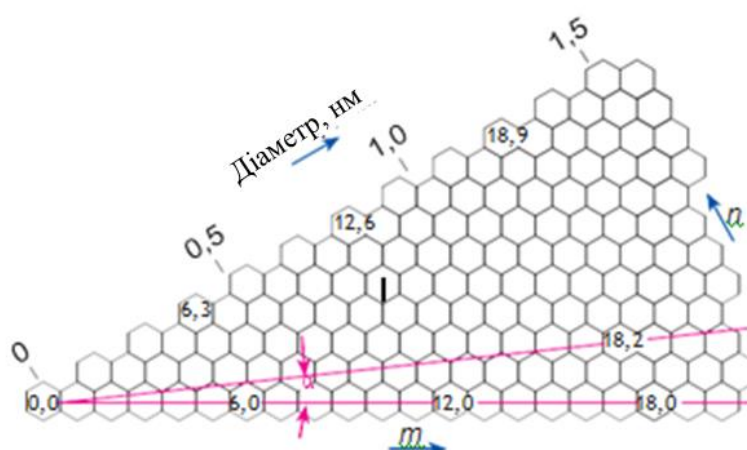


Рис. 5.23. Модель утворення нанотрубок з різною хіральністю при згортанні у циліндр гексагональної сітки графіту [45]

Хіральність нанотрубки може бути також однозначно визначена кутом α , утвореним напрямком згортання нанотрубки і напрямком, в якому сусідні шестикутники мають спільний зв'язок. Ці напрями також показані на рис. 5.23. Є дуже багато варіантів згортання нанотрубок, але серед них виділяються ті, у результаті реалізації яких не відбувається спотворення структури гексагональної сітки. Цим напрямком відповідають кути $\alpha = 0$ і $\alpha = 30^\circ$, які відповідають хіральності $(m, 0)$ і $(2n, n)$.

Індекси хіральності одношарової трубки визначають її діаметр D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \cdot \frac{3 \cdot d_0}{\pi},$$

де $d_0 = 0,142$ нм – відстань між атомами вуглецю у гексагональної сітці графіту.

Багатошарові нанотрубки вуглецю відрізняються від одношарових більшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди поперечної структури багатошарових нанотрубок показані на рис. 5.24.

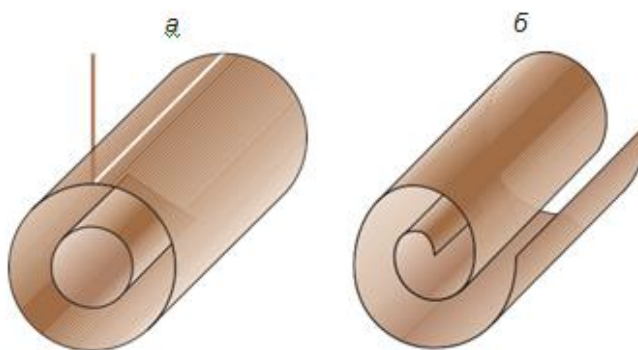


Рис. 5.24. Моделі поперечного перерізу багатошарових нанотрубок: *а* – матрьошка, *б* – згорток

У міру збільшення числа шарів все більше проявляються відхилення від ідеальної циліндричної форми. У деяких випадках зовнішня оболонка набуває форму багатогранника. Іноді поверхневий шар являє собою структуру з нерегульованим розташуванням атомів вуглецю. В інших випадках на ідеальній гексагональної сітці зовнішнього шару нанотрубки

утворюються дефекти у вигляді п'ятикутників і семикутників, які призводять до порушення циліндричної форми. Наявність п'ятикутника викликає опуклий, а семикутника – увігнутий вигин циліндричної поверхні нанотрубки. Подібні дефекти ведуть до появи вигнутих і спіралеподібних нанотрубок, які в процесі росту звиваються, скручуються між собою, утворюючи петлі та інші складні за формою протяжні структури.

Одним з самих досліджуваних об'єктів у світовій літературі за останні 25 років є фулерени. Фулерени – це молекулярна форма вуглецю, що має форму сферичних багатогранників з C_n , де n починається від 20. У фулерені атоми вуглецю також знаходяться в sp^2 -гібридизації. За відкриття фулеренів була також присуджена Нобелівська премія у 1996 році Роберту Кёрлу, Харольду Крото та Ричарду Сморлі.

Молекули самого симетричного і найбільш вивченого фулерену складається з 60 атомів вуглецю, діаметр якого близько 1 нм (рис. 5.25). Фулерени легко модифікуються як всередині, так і зовні. До того ж вони легко проникають через біологічні мембрани. Завдяки цьому їх переважно використовують у медицині як мітки або у медико-біологічних дослідженнях.



Рис. 5.25. Схематичне зображення фулерену C_{60}

Всі ці молекулярні сполуки атомів вуглецю названі фулеренами за іменем американського інженера, дизайнера й архітектора Р. Бакмінстера Фулера, що застосовував для будівлі куполів своїх будинків п'яти- і

шестикутники, що є основними структурними елементами молекулярних каркасів всіх фулеренів.

Іншим прикладом наноматеріалів є дендримери [10]. Дендримери – це деревоподібні полімери, наноструктури розміром від 1 до 10 нм. На рис. 5.26 показано як утворюються дендримери. Основне їх використання у медицині для діагностики раку і доставки ліків.

Всередині дендримера можуть утворюватися порожнини, які можна заповнювати будь-якою речовиною. Якщо дендример синтезований у розчині, що містить який-небудь лікарський препарат, то цей дендример стає нанокапсулою з даним лікарським препаратом. Крім того, порожнини усередині дендримеру можуть містити речовини з радіоактивною міткою, які застосовуються для діагностики різних захворювань. Потрапляючи всередину пухлини вони змінюють конформацію ланцюгів, і ліки, що містились усередині, вивільняються.

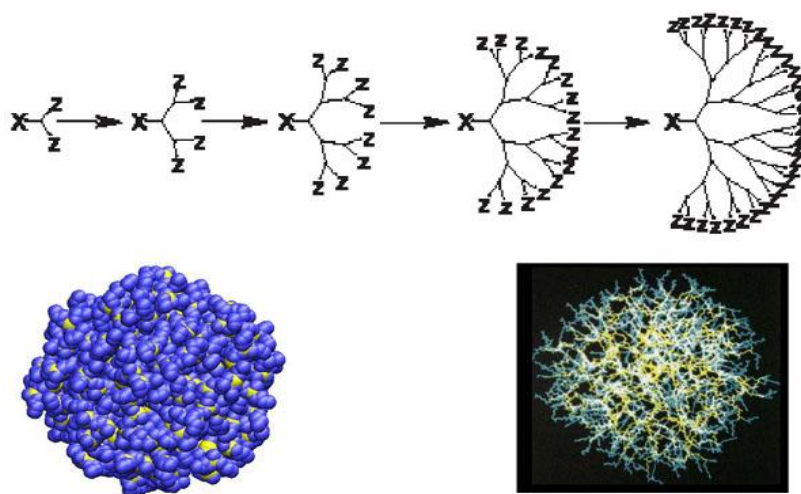


Рис. 5.26. Збірка дендримеру з гіллястої молекули Z-X-Z (вверху) і різні види дендримерів (внизу) [10]

Як контейнери для доставки ліків також використовують й різноманітні бактерії (еритроцити тощо). Які мають природну здатність проникати у живі клітини. Вони є майже ідеальними кандидатами для доставки ліків.

Відомо [10], що зараз ушкодження спинного мозку часто не піддається лікуванню. У цих випадках травма спинного мозку на все життя приковує

людину до інвалідного крісла. Причиною такої невиліковності травми спинного мозку є захисна функція нашого організму – швидке утворення рубця із твердої сполучної тканини, що слугує кордоном проміж ушкодженими і неушкодженими нервами, які проходять уздовж спинного мозку.

Рубець завжди захищає живі клітини від мертвих, які розташовані поруч з ними, і утворюється при ушкодженні всіх тканин організму. Однак, при ушкодженні спинного мозку, рубець, що утворився, перешкоджає росту нервів і відновленню основної функції спинного мозку – проводити нервові імпульси від головного мозку до різних частин тіла і назад.

Нерви не можуть рости через рубці і порожнини. Щоб їм рости потрібен каркас або напрямні, а також відсутність перешкод. Таким чином, для швидкого відновлення ушкодження спинного мозку необхідно: 1 – перешкодити виникненню рубця, 2 – заповнити каркасом простір між ушкодженими та неушкодженими нервовими волокнами. Нанотехнології вирішують обидва поставлені вище завдання.

Відомо, що амфіфільні молекули, тобто молекули, у яких гідрофільні й гідрофобні ділянки просторово розділені, мають здатність до самозбірки. Ці молекули зрештою збираються у циліндричні нановолокна, при цьому на поверхні цих нановолокон можна розмістити різні молекули, наприклад, ті що перешкоджають утворенню рубців і стимулюють ріст нервової тканини. Такі нановолокна утворюють ґратчасті структури, створюючи каркас для росту нервів (рис. 5.27).

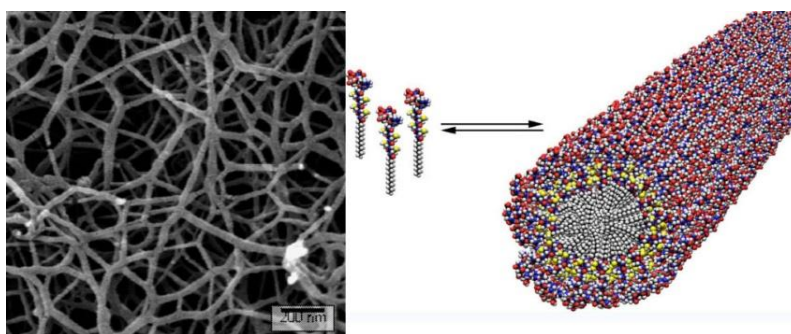


Рис. 5.27. Утворення нановолокон із амфіфільних молекул: праворуч – схематичне зображення нановолокон, що утворюються з амфіфільних молекул; ліворуч – мікрофотографія каркаса, утвореного з таких нановолокон у місці ушкодження спинного мозку [10]

Якщо за допомогою шприца (рис. 5.29) ввести розчин таких амфіфільних молекул у місце ушкодження протягом доби після травми, то вони, зібравшись у тривимірну мережу нановолокон, перешкоджатимуть виникненню рубця, а нервові волокна зможуть рости, відновлюючи проведення імпульсу через спинний мозок. Такі досліді були проведені на паціюках і виявилися вдалими.

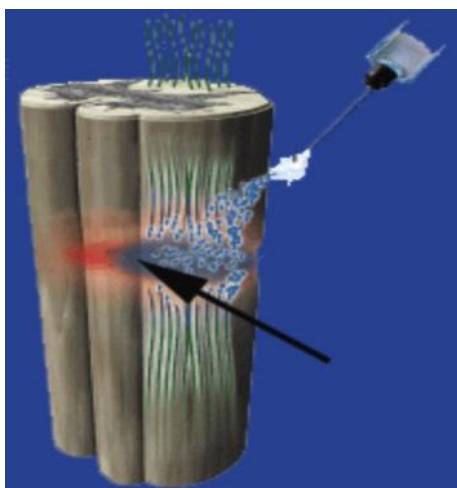


Рис. 5.28. Схематичне зображення ушкодженої ділянки спинного мозку (стрілка) і шприца, за допомогою якого в цю ділянку вводять рідину з амфіфільними молекулами [10]

Питання до самоконтролю

1. Дайте визначення нанотехнології.
2. Що таке розмірні ефекти?
3. Яке місце об'єктів наносвіту на загальній шкалі розмірів.
4. Приведіть класифікацію розмірності наноб'єктів.
5. Охарактеризуйте два основних підходи до одержання наноструктур.
6. Чим відрізняється автозбірка від самозбірки?
7. Приведіть кілька реальних прикладів застосування наноматеріалів.

8. Наведіть особливі властивості вуглецю, що спричиняють формування з нього різноманітних наноструктур.
9. Які методи використовують при дослідженні наноматеріалів.
10. Який принцип дії скануючих мікроскопів.
11. Дайте визначення графену, вуглецевим нанотрубкам та фулеренам. Сфери їх використання.
12. Дайте визначення дендримерам. Сфери їх використання.
13. Дайте визначення квантовим крапкам, дротам та площинам.
14. Наведіть методи одержання нанодротів.
15. Як відбувається тертя у наносвіті?
16. Приведіть методи одержання наночастинок.
17. Наведіть переваги та недоліки термічним методам одержання наночастинок.
18. Які наноефекти зустрічаються у природі?
19. Дайте визначення нанокомпозитів. Сфери їх використання.
20. Наведіть використання нанотехнологій у медицині.

РОЗДІЛ 6. МАГНІТНІ МАТЕРІАЛИ

6.1. Класифікація магнітних матеріалів

За характером взаємодії з магнітним полем всі матеріали поділяють на слабوماгнітні (слабо взаємодіють з магнітним полем) і сильномагнітні матеріали (сильно намагнічуються) (рис. 6.1). Мірою взаємодії матеріалів з магнітним полем є магнітна індукція B , тобто середня напруженість магнітного поля усередині матеріалу при знаходженні у зовнішньому магнітному полі напруженістю H . До слабوماгнітних матеріалів належать діамагнетики й парамагнетики, а до сильномагнітних – феромагнетики, які, у свою чергу, підрозділяються на магнітом'які та магнітотверді [46].

Діамагнетики – це речовини, що не мають власного магнітного моменту за рахунок відсутності неспарених електронів. Вони здатні намагнічуватись лише під дією магнітного поля, та намагнічуються назустріч напрямку діючому на них магнітному полю. Зовнішньо діамагнетики виштовхуються з магнітного поля. До них належать Cu, Zn, Au та інші матеріали.

Парамагнетики – речовини, що володіють власним магнітним моментом за рахунок наявності неспарених електронів, але у відсутність зовнішнього поля вони орієнтуються випадковим чином і їх магнітний момент дорівнює нулю. У зовнішньому магнітному полі магнітні моменти упорядковуються і орієнтуються переважно по полю. Це створює невеликий сумарний магнітний момент. Зовнішньо парамагнетики втягуються у магнітне поле. До них належать Al, Pt, Ni та інші.

Феромагнетики – це речовини, в яких за відсутності магнітного поля, магнітні моменти орієнтовані в одну й ту ж сторону. Вони притягуються до постійних магнітів. У присутності зовнішнього магнітного поля, внутрішнє поле може у сотні й навіть тисячі разів перевищувати це зовнішнє магнітне поле. До них належать Fe, Co, Gd, їх сплави, магнетит Fe_3O_4 . Феромагнітні

властивості сильно залежать від температури. При нагріванні до певної температури, яка називається температурою Кюрі, феромагнітні властивості зникають.

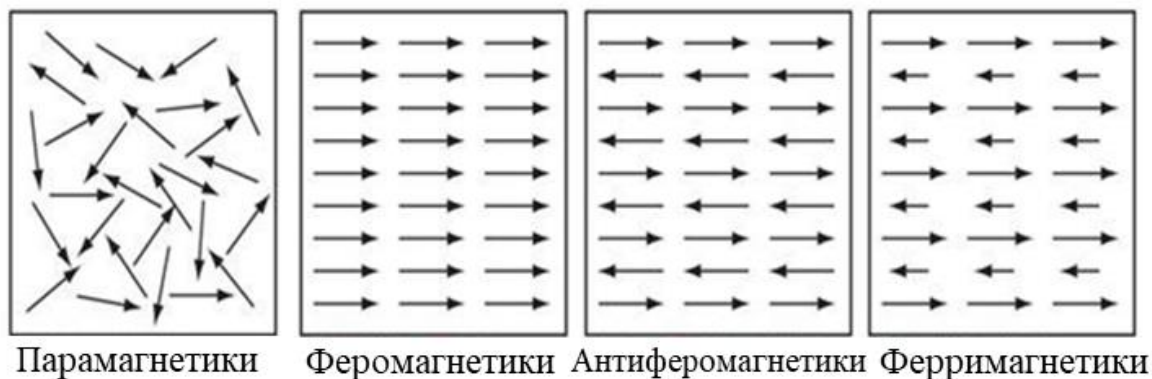


Рис. 6.1. Феромагнітні властивості матеріалів [46]

Антиферомагнетики – магнітновпорядковані кристалічні речовини, які при низьких температурах мають дві повністю намагнічені спінові ґратки, які повністю компенсують одна одну. Температура переходу антиферомагнетиків із магнітновпорядкованого стану у розупорядкований стан називається температурою Нееля. До антиферомагнетиків належать FeO , NiO , CoO , CoF_2 , NiSO_4 та інші.

При малих зовнішніх магнітних полях антиферомагнетики поведуть себе, як парамагнетики. Утім, починаючи з певного критичного магнітного поля, у них з'являється намагніченість, яка спочатку росте лінійно з ростом напруженості зовнішнього поля, а потім виходить на насичення.

Феримагнетики – це магнітновпорядковані речовини, які за низьких температур складаються з двох (або більше) спінових ґраток із різною орієнтацією (здебільшого – антипаралельно) і магнітні моменти цих решіток не повністю компенсуються. Поведінка феримагнетиків у магнітному полі дуже схожа на поведінку феромагнетиків, проте для них існує певна температура, за якої магнітні моменти ґраток повністю компенсуються.

Температура переходу з феримагнітного стану до парамагнітного називається, як і для феромагнетиків, температурою Кюрі. До

ферромагнетиків належать ферити, що являють собою або оксиди, або комплексні солі перехідних металів, наприклад, MnFe_2O_4 , FeFe_2O_4 , CoFe_2O_4 тощо.

Найбільш важливі характеристики магнітних матеріалів:

- σ_s – питома намагніченість насичення, яка показує магнітну силу матеріалу, $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$;
- H_c – коерцитивну силу, яка характеризує магнітну жорсткість матеріалу і дорівнює напруженості магнітного поля, яку треба прикласти до матеріалу, щоб повністю розмагнітити його. Якщо $H_c < 80 \text{ А/м}$, то матеріал м'який (магнітні плівки), $80 \text{ А/м} < H_c < 8000 \text{ А/м}$ – середньої жорсткості, $H_c > 100 \text{ А/м}$ – магнітно-жорсткий матеріал (постійні магніти).
- B_r – залишкову індукцію, яка характеризує ступінь намагніченості, що залишається у магнітному матеріалі, коли зовнішнє магнітне поле зникає, Т (Тл – російське позначення).

6.2. Нанорозмірні магнітні матеріали

Уявлення про нанорозмірні магнітні матеріали демонструє таке поняття як домен. Домен – це область кристаліта розміром $10^{-4} - 10^{-6} \text{ м}$, де магнітні моменти атомів орієнтовані паралельно визначеному кристалографічному напрямку (рис. 6.2).

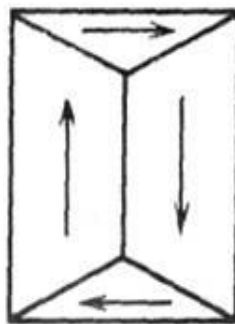


Рис. 6.2. Енергетично вигідна чотиридоменна структура з замкнутим магнітним полем [47]

При відсутності зовнішнього магнітного поля кожен домен спонтанно (мимовільно) намагнічений до насичення, але магнітні моменти окремих доменів спрямовані по-різному і повний магнітний момент феромагнетику дорівнює 0. Між доменами є перехідні шари (доменні стінки) шириною 10^{-7} – 10^{-8} м, усередині якої спінові магнітні моменти поступово повертаються (рис. 6.3).

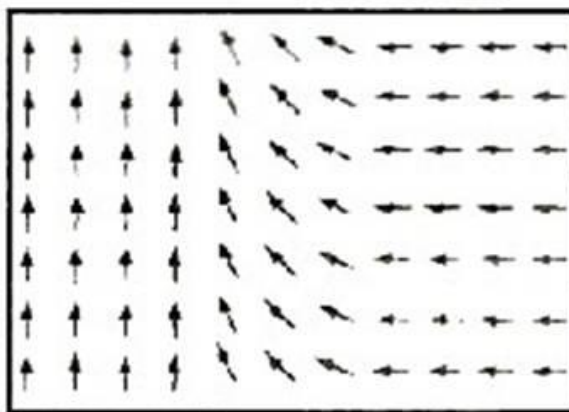


Рис. 6.3. Зміна орієнтації магнітних моментів атомів у доменній границі [47]

Коерцитивна сила H_c різних магнітних матеріалів немонотонно залежить від розміру їх кристалітів. До 30 – 70 нм вона збільшується, при 30 – 70 нм має плоский максимум, а потім зменшується при подальшому розмірі кристалітів (рис. 6.4).

Для магнетиту, наприклад, зміна механізму перемагнічування від переорієнтації магнітних моментів (одно доменний стан) до зміщення доменних стінок (полідоменний стан) відбувається приблизно при 30 нм. Однодоменні частинки приблизно однакового розміру мають однакову намагніченість внаслідок розміщенням усіх спінів в одному напрямку.

Після переходу наночастинок магнітних оксидів до однодоменного стану існує деяке критичне значення їх розміру, при якому зникає коерцитивна сила. У випадку Fe_3O_4 критичний діаметр відповідає 5 – 6 нм. У суперпарамагнітному стані наночастинок ведуть себе як квазіпарамагнітна речовина, що складається з дуже малих феро- або феримагнітних частинок, які слабо взаємодіють між собою (рис. 6.4).

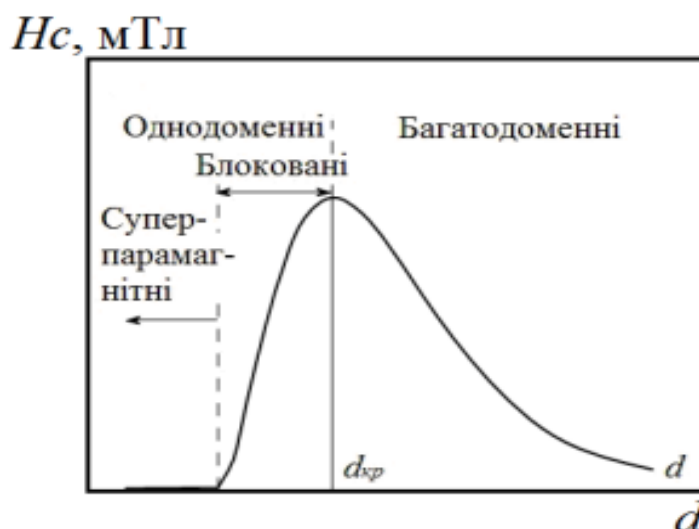


Рис. 6.4. Вплив розміру магнітних частинок на магнітні властивості [47]

6.3. Використання магнітних матеріалів

Магнітні матеріали використовують в електротехніці, електроніці, медицині та різних галузях хімічної технології. Для використання магнітних матеріалів у зберіганні інформації сьогодні намагаються отримати якомога малі частинки приблизно порядку нанорівня, отже зменшуються розміри носія для зберігання інформації.

До оксидних магнітних матеріалів належать, в основному, ферити $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, шпінелі, гранати $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, алюмінати $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ і магнетит Fe_3O_4 .

Ферити – це феримагнітна кераміка, яку отримують за керамічною технологією, а саме, спіканням оксидів або карбонатів відповідних металів, отриманих хімічним співосадженням у розчинах, з наступною термічною обробкою.

В ряду феромагнітних матеріалів особливе місце займають магнітні рідини. Магнітні рідини – це колоїдні розчини наночастинок Fe_3O_4 або феритів. Для надання феромагнітним рідинам стійкості додатково використовують різні стабілізатори, зокрема ПАР. Як рідку фазу використовують воду, етанол, різні неполярні розчинники.



Рис. 6.5. Магнітна рідина

Якісні магнітні рідини зберігають не тільки стійкість у часі та незмінні магнітні властивості, а й володіють високою плинністю. Завдяки цьому їх можливо використовувати при перетворенні механічної енергії в електричну, у медицині, як змазку, у системах охолодження.

Отримання магнітних рідин складається з 2-х основних стадій: отримання магнітних часток колоїдного ступеня дисперсності та стабілізації їх у рідкій основі. Використовується 2 підходи до отримання магнітних рідин: зверху-вниз і знизу-вверх.

До першого підходу належать диспергаційні методи, що заключаються у подрібненні магнетиту у шарових млинах у присутності різних ПАР. Намагніченість насичення у цьому разі становить близько 8 – 80 кА/м, розмір частинок близько 10 нм. Основні недоліки методу: низька продуктивність, забруднення магнітної рідини продуктами стирання шарів, значний розкид часток за розмірами.

До другого способу отримання належать конденсаційні методи: карбонільний, електролітичний, електроконденсаційний, вакуумний, хімічний. Намагніченість магнітних рідин, що може бути досягнена цими методами приведена у табл. 6.1.

Карбонільний реалізується CVD методом, що заснований на термічному розкладанні $\text{Fe}(\text{CO})_5$ та передбачає випаровування, перенесення інертним газом та розкладання за 250 °С. Незважаючи на високі магнітні характеристики рідин на основі наночастинок феруму, вони мають невисокі

магнітні характеристики через великий шар ПАР (~ 20 нм) на цих частинках, необхідний для запобігання їх агрегації. Решта методів дозволяють отримувати магнітні рідини з кращими магнітними характеристиками, але характеризуються низькою продуктивністю та не знайшли широкого практичного застосування.

Таблиця 6.1 Намагніченість магнітних рідин, що досягається різними методами синтезу [48]

Метод синтезу	Намагніченість, кА/м
Карбонільний	0,5
Електролітичний	10
Електро-конденсаційний	2-6
Вакуумний	13,1
Хімічний	30-90

Найбільшої популярності набув метод хімічної конденсації високодисперсного магнетиту, запропонований Елмором: взаємодія розчинених солей феруму з лугами у співвідношенні $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)} = 1:2$ при рН 7-9 та за температури 70-70 °С. Розмір наномангнетиту отриманого даним способом варіюється від 2 нм до 20 нм при намагніченості частинок 400 кА/м та розвиненій поверхні, що забезпечує високу адсорбційну здатність та ефективну стабілізацію ПАР.

Використання магнітних рідин є достатньо широким, але значно перспективними є ті, що засновані, у першу чергу, на теплопередаванні магнітної рідини. Якщо подіяти магнітним полем на феромагнітну рідину з різною сприйнятливістю (наприклад, через температурний градієнт) то виникає неоднорідна магнітна сила, що призводить до термомагнітної конверсії. Інакше, магнітні рідини стають менш магнітними при підвищенні температури та більш магнітними при зниженні температури.

Отже, використання магнітної рідини у системах охолодження полягає у наступному (рис. 6.6). Сильний магніт притягує холодну магнітну рідину

сильніше ніж гарячу. Таким чином, якщо такий магніт поставити перед процесором, то магнітна рідина буде постійно циркулювати від процесору до магніту. Даний метод охолодження не потребує додаткових витрат енергії, що є ваговою перевагою таких систем охолодження. Даний метод буде значно перспективним при охолодженні процесорів комп'ютерів, що замінить кулер, а отже й значно знизить витрати при застосуванні комп'ютерів.

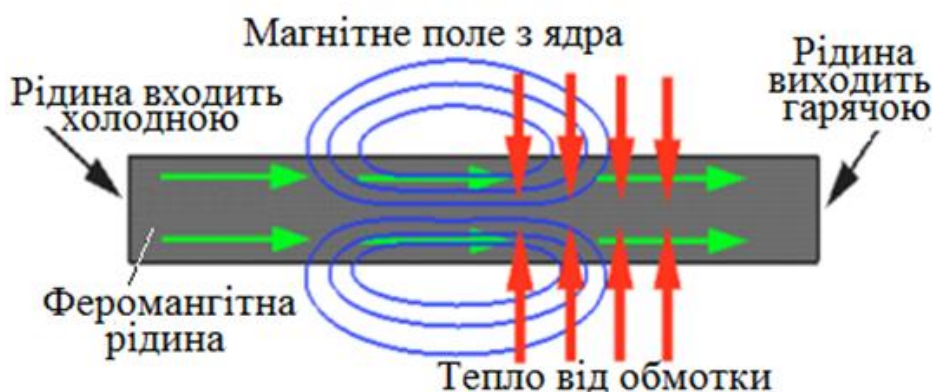


Рис. 6.6. Використання теплопередачі магнітної рідини у системах охолодження [48]

Магнітні рідини, що створені на основі вуглеводнів (октан, декан, керосин), застосовують для очищення води від нафтопродуктів. Очищення води від нафтопродуктів полягає у попередньому омагнічуванні останніх шляхом введення у них магнітної рідини та наступним збиранням їх спеціальним магнітозбірником. Зазвичай використовують магнітні рідини на вуглеводнях, що нерозчинні у воді та добре розчинні у нафтопродуктах.

Магнітні рідини на водній основі використовують для сепарації немагнітних матеріалів, у друкарських фарбах та медицині.

Застосування магнітних рідин як друкарських фарб полягає у наступному. З сопла друкарської машинки вилітає крапля магнітної фарби, магніти створюють неоднорідне магнітне поле і керують польотом (рис. 6.7). У результаті крапля виявляється у потрібній точці паперу або предмету, на який наносять зображення. До переваг даного методу належать відмова від рухомих частин друкарської машини та висока якість друку.

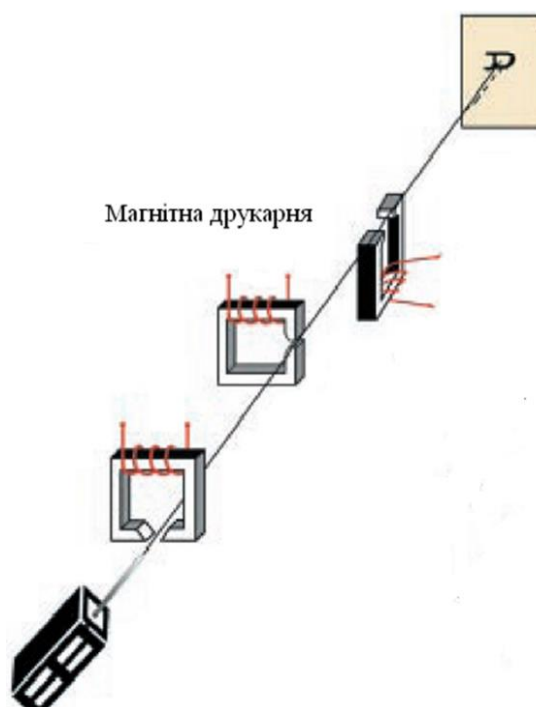


Рис. 6.7. Магнітна друкарня [48]

Широкого використання магнітні рідини набули у біомедицині, які застосовують для доставки ліків (за допомогою магніту), для лікування раку (під дією перемінного магнітного поля частинки магнетиту розігріваються і подавляють ріст ракових клітин), у хірургії (магнітні пробки для перекриття току крові).

Питання до самоконтролю

1. Надайте коротку характеристику немагнітним матеріалам.
2. Охарактеризуйте магнітні матеріали та приведіть її класифікацію.
3. Дайте визначення поняттю «домен».
4. Приведіть механізм намагнічування.
5. Наведіть основні методи синтезу магнітної рідини.
6. Приведіть області застосування магнітних матеріалів.

РОЗДІЛ 7. РЕЧОВИНИ БІОМЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

7.1. Загальна характеристика біоматеріалів неорганічного походження

Характерною рисою третього тисячоліття є прагнення до підвищення якості та тривалості життя людини. Істотну роль у досягненні цих цілей грають певні успіхи у розробці і користуванні нових біоматеріалів, тобто матеріалів, які застосовуються у медицині для підтримки життєдіяльності та нормального функціонування організму. При цьому у розвиток біоматеріалів вкладаються величезні кошти, а ринок біоматеріалів оцінюється в десятки мільярдів доларів.

Згідно з сучасними уявленнями *біоматеріали* – це матеріали, які постійно контактують із тканинами організму. При цьому вони поділяються на наступні категорії у відповідності з характером їх біологічних (біохімічних) реакцій з навколишніми тканинами [8]:

1. токсичні (це стосується більшості металів, вони викликають відмирання тканин);
2. біоінертні (ці матеріали не викликають імунних реакцій і не відторгаються організмом. До них належать керамічні матеріали такі як Al_2O_3 , ZnO_2);
3. біоактивні (виконують біологічні функції, імітуючи природні тканини: полімерні матеріали, гідроксидапатит (ГАП), біоскло);
4. біорезорбовані матеріали (поступово розчиняються в організмі та заміщуються натуральними тканинами – полімерні матеріали).

До біоматеріалів висувають певні вимоги. Найважливішою вимогою до біоматеріалів є біосумісність. Біосумісність – це сукупність певних біохімічних і біомеханічних характеристик.

До біохімічних характеристик належать розчинність інгредієнтів у біологічному середовищі (корозія тощо), нагромадження в організмі цих

інгредієнтів, їх вплив на життєдіяльність, відсутність запальних процесів на границі імплантат-тканина та ін.

Біомеханічні характеристики характеризуються механічними властивостями, відсутністю перевантажень та мікрозрушень на поверхні розподілу «імплантат-тканина організму», тривалим функціонуванням імплантату у людському організмі тощо.

Імпланти неорганічного походження знаходять застосування, у першу чергу, для виготовлення суглобів, кісткової тканини, зубів. Також, вони вже використовують при транспортуванні ліків і як біосенсиори. Розглянемо деякі приклади неорганічних імплантатів.

До металевих імплантатів належать матеріали, виготовлені з нержавіючої сталі, сплавів на основі титану (рис. 7.1). Недоліки цих імплантатів – відбувається корозія, за рахунок чого знижується механічна міцність, виникають запальні процеси, можуть утворюватись гальванічні пари у людському організмі.



Рис. 7.1. Металеві імпланти для заміни ушкоджених тазостегнових суглобів

Для подолання негативних реакцій, що виникають при застосуванні металевих імплантатів, на їх поверхню наносять біокерамічні матеріали. До останніх належать оксиди силіцію та деяких металів (Al, Ti, Zr, Y), а також, карбіди і нітриди, біоскло ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$) і кальцію фосфати (рис. 7.2) [49].



Рис. 7.2. Керамічні частини для штучних суглобів

До переваг керамічних матеріалів відноситься наступне: вони міцні, хімічно інертні, не піддаються корозії, не стираються, мають низьку щільність, біосумісні, біоактивні. До недоліків – крихкість (легко ламаються), нетехнологічні у виробництві. З метою підвищення твердості біокерамічних матеріалів у деяких випадках її виготовляють пористою (рис. 7.3), що також підвищує її біоактивність.



Рис. 7.3. Пориста кераміка (на основі гідроксиапатиту)

Одним із принципів створення нових матеріалів біомедичного призначення є те, що їх намагаються отримувати максимально наближеними до кісткової тканини за хіміко-біологічною та морфологічною характеристиками. Відхилення за розмірами кристалітів і складом штучного матеріалу від природного аналогу можна використовувати для спрямованого синтезу біоматеріалів із заданою біоактивністю. У зв'язку з цим доречно було б розглянути хімічний склад і будову кісткової тканини.

У табл.7.1 можна бачити хімічний склад кісткової тканини і зубів, які складаються з органічної складової, ГАП, води та домішків різних йонів.

Таблиця 7.1. Хімічний склад кісткової тканини і зубів (в мас. %) [49]

Компонент	Кісткова тканина	Тканина зуба (дентин)
Ca	34,8	35,1
P у вигляді PO_4^{3-}	15,2	16,9
Na	0,9	0,6
Mg	0,72	1,23
K	0,03	0,05
C у вигляді CO_3^{2-}	7,4	5,6
F	0,03	0,06
Cl	0,13	0,01
Неорганічна складова	65	70
Органічна складова	25	20
Вода	10	10
Відношення Ca/P (мольне)	1,71	1,61

З точки зору матеріалознавства кісткова тканина – це композиційний матеріал. Кістка має досить складну будову і різноманітний тканинний склад. Значні механічні характеристики компактної речовини забезпечуються особливим просторовим розташуванням утворюючих його структурних компонентів – кісткових пластинок товщиною 3-10 мкм.

Три основні групи речовин утворюють кістку: колаген (приблизно 25 % мас. – органічна складова кісткової тканини, або кістковий матрикс), фосфати кальцію (приблизно 65 % мас. – неорганічна складова) і вода (10 % мас.). Крім зазначених речовин, у кістковій тканині присутні у малих кількостях і інші органічні сполуки (відмінні від колагену білки, полісахариди, ліпіди). Крім Ca^{2+} і PO_4^{3-} до складу кісткової тканини входять, також, і інші неорганічні йони.

Колаген надає тканинам організму необхідну механічну міцність при деформаціях типу розтягу і стискання. Молекули колагену, що складаються з трьох скручених спірально поліпептидних ниток, здатні збиратися у волокна діаметром 100–2000 нм. Міцність кісткової тканини на стискання обумовлена мінеральною складовою – фосфатами кальцію (переважно у формі гідроксидапатиту $\text{Ca}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Кристали гідроксидапатиту присутні у кістці у формі пластин з розмірами $50 \times 20 \times 5$ нм, орієнтованих певним чином стосовно осі колагенових волокон.

На рис. 7.4 наведена будова кісткової тканини, в якій виділяють до семи рівнів організації (архітектури) кісткової тканини. Найнижчий рівень – це своєрідний нанокомпозит, що складається з волокон колагену діаметром 1 нм і частинок ГАП з розміром пластинок до 50 нм. Цей композит є основою фібрил, з яких складаються волокна. З волокон утворюються ламелі, з останніх – остеон, з якого створюється кісткова тканина.

Відтворюючи цей композит тільки за хімічним складом неможливо досягти тієї міцності, що притаманна кістковим тканинам. Важливою є також і будова кістки. На сьогодні намагаються відтворити природну тканину кістки. І вже майже наблизились, але ще на сьогодні немає аналога цієї тканини. Складність відтворити саме морфологію і будову кісткової тканини, а не хімічний склад. Однак, хімічний склад носить неабияке значення. Так, наявність невеликої кількості карбонат-йонів збільшує міцність тканини, а велика кількість цих йонів робить кісткову тканину крихкою. Отже, відтворити досконально морфологію кісткової тканини *in vitro* – тобто, експериментально – (і, отже, досягти такої ж, як у кістки, комбінації біологічних і механічних властивостей) найближчим часом неможливо.

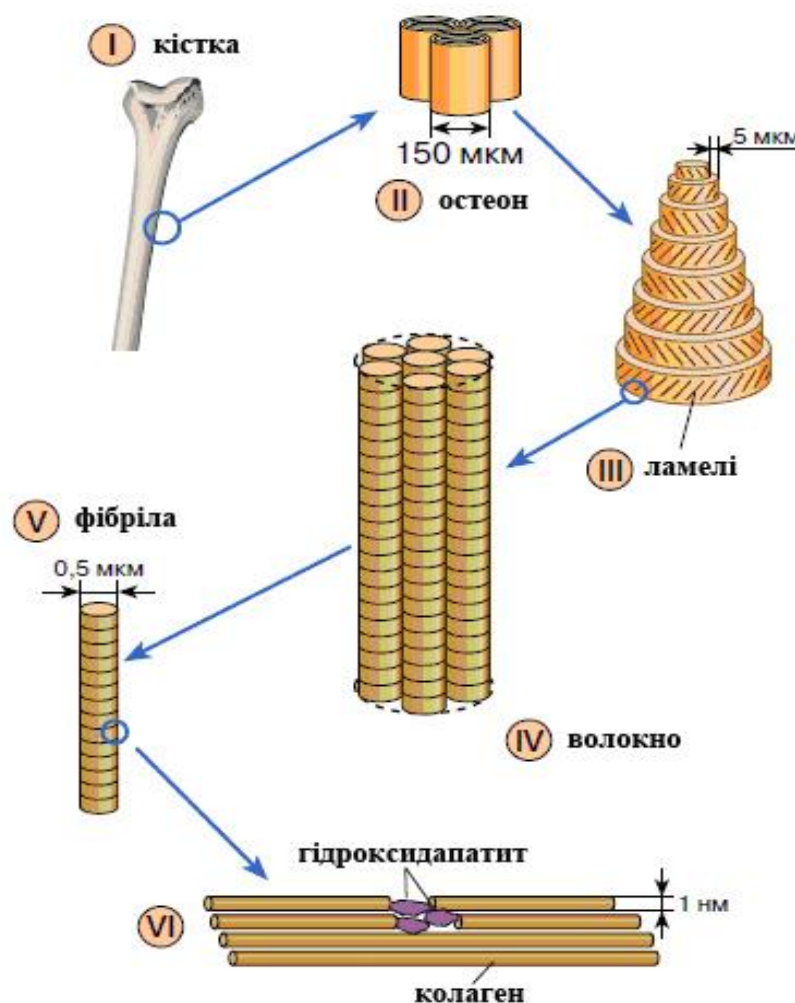


Рис. 7.4. Ієрархічні рівні організації кісткової тканини [49]

Як приклад на рис. 7.5 наведено деформацію кераміки, металу, кістки, полімерів від напруги. Як видно з рисунку найбільшою крихкістю володіє кераміка. Для зміцнення кераміки було запропоновано використання композиційних матеріалів на основі, наприклад, кераміки з вуглецевими нанотрубками або вуглецевими нановолокнами.

Біоматеріали, що претендують на роль імплантатів, повинні задовольняти вимогам, які диктуються приведеною вище структурою, складом і властивостями кісткової тканини [50]:

1) хімічні властивості – відсутність небажаних хімічних реакцій з тканинами та міжтканинними рідинами, відсутність корозії;

2) механічні характеристики біокераміки повинні бути близькими до характеристик кістки (наприклад, відмінність у пружності може привести до

втрати імплантату внаслідок резорбції кісткової речовини, що перебуває з ним у контакті);

3) біологічні властивості – відсутність реакцій з боку імунної системи організму, зростання з кістковою тканиною, стимулювання процесу утворення кісткової тканини (остеосинтезу);

4) для швидкого проростання кісткової тканини в імплантат останній повинен мати наскрізні пори розміром 100-150 мкм.

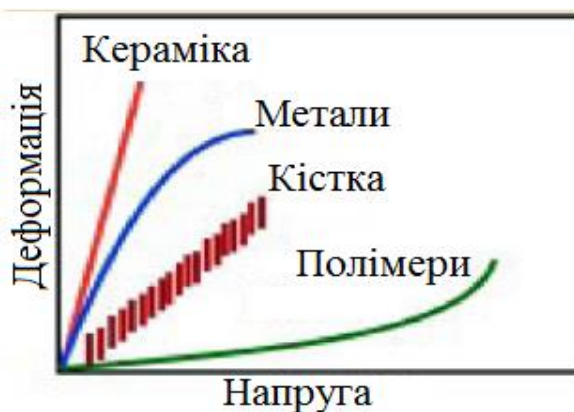


Рис. 7.5. Деформація різних матеріалів від напруги [49]

Серед матеріалів, що задовольняють майже всім вимогам – це біокераміка. У зв'язку з цим розрізняють біоінертну, біоактивну кераміку і матеріали на основі кальцію фосфатів.

До біоінертної кераміки належать, в основному, Al_2O_3 і матеріали на основі ZrO_2 . Їх механічні характеристики приведені у табл. 7.2.

До переваг біоінертних матеріалів можна віднести наступне: її виняткова хімічна інертність, висока міцність. На жаль, обидві ці переваги мають свою зворотну сторону. Так, стійкість кераміки стосовно середовища організму призводить до того, що кістка не може вросли в імплантат, і місце контакту заповнюється волокнистою сполучною тканиною, яка механічно охоплює сторонній предмет. Зрозуміло, що такий контакт не може бути міцним.

Таблиця 7.2. Механічні характеристики кераміки на основі Al_2O_3 і ZrO_2 [49]

Властивість	Al_2O_3	Mg-PSZ	TZP
Хімічний склад	99.9% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	ZrO_2	ZrO_2
Густина (г/см^3)	3.97	5.74–6	>6
Міцність на згин (МПа)	500	450–700	900–1200
Міцність на стиснення (МПа)	4100	2000	2000
Модуль Юнга	380	200	210
Тріщиностійкість (МПа/м^2)	4	7–15	7–10
Теплопровідність ($\text{Вт}\cdot\text{м}\cdot\text{К}^{-1}$)	30	2	2
Твердість (по Віккерсу)	2200	1200	1200

Дуже перспективною є біоактивна кераміка, яка характеризується високими біосумісністю та біоактивністю. До цих матеріалів, у першу чергу, належить біоскло. Біоактивне скло містить у своєму складі такі оксиди Na_2O , CaO , SiO_2 , P_2O_5 . Таким чином, біоскло від звичайного скла відрізняється наявністю у ньому P_2O_5 . Механічні характеристики біоскла не настільки позитивні, як їх біосумісність і біоактивність. Внаслідок цього, біоскло знаходить застосування у вигляді малих імплантів у стоматології й особливо у щелепно-лицьовій хірургії.

Біоскло та матеріали на його основі не сприймаються організмом як щось інородне, навпаки, серія біохімічних реакцій (рис. 7.6) на кордоні біоскло-кістка призводить до інтенсивного утворення кісткової тканини в області контакту і в остаточному підсумку до вrostання імплантату у кісткову тканину. Слід зазначити, що перехідний шар між біосклом і кісткою може мати товщину до 1 мм (при використанні як імплантату біоінертної кераміки, шар волокнистої сполучної тканини має товщину порядку 1 мкм) і буде настільки міцним, що перелом відбудеться у будь-якому іншому місці, але не у зоні зрощення. За рахунок поверхневих зв'язків ($-\text{O}-$ або $-\text{OH}$) на біосклі можливе зрощування кісткової тканини з біосклом за механізмом, що представлений на рис. 7.6.

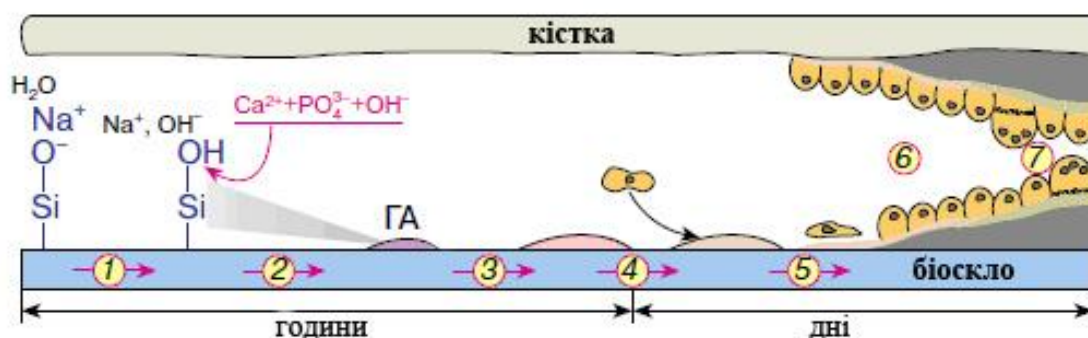


Рис. 7.6. «Події» на границі біоскла і кісткової тканини: 1 – формування Si-OH-груп на поверхні скла у результаті йонного обміну, 2 – утворення аморфного фосфату кальцію на поверхні гідратованого скла і його кристалізація у гідроксиапатит, 3 – адсорбція біологічно активних речовин апатитовим шаром, 4 – «активація» імунної системи; спрямоване виділення і адсорбція специфічних кісткових білків, 5 – прикріплення недиференційованих клітин і їх перетворення у кісткові клітини, 6 – ріст кісткового матрикса і його мінералізація, 7 – перебудова кісткової тканини й «заростання» проміжку між склом і кісткою. Умовно кажучи, кордоном між «неживим» і «живим» проходить по стадіях 4-5 [49]

При створенні біоскла у більшості випадків використовується склад: 24,5% Na_2O , 24,5 % CaO , 45 % SiO_2 , 6 % P_2O_5 . Змінюючи склад, можна у широких межах змінювати біоактивність таких матеріалів. Повільне охолодження розплаву зазначених оксидів за певних температурних режимів дозволяє частково закристалізувати скло (при цьому найчастіше утворюється метасилікат кальцію – воластоніт CaSiO_3) та одержати змішані, склокристалічні матеріали – біоситали, які мають більш високі порівняно зі склом механічні характеристики.

7.2. Біоматеріали на основі фосфатів кальцію

За рахунок близькості хімічного складу з кістковою тканиною найбільш придатними матеріалами для її заміни є кальцію фосфати. Найбільше застосування знаходять кальцію фосфати, що представлені у табл. 7.3.

Таблиця 7.3. Фосфати кальцію, що знаходять застосування як біоматеріали [8]

Фосфати кальцію					
Формула, назва	Позначення укр. (англ.)	Ca/P	Інтервал стабільності рН (25 °C)	Добуток розчинності	
				рПР (25 °C)	рПР (37 °C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ монокальцієвий фосфат	МКФ (МСРА)	0,5	—	1,14	—
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ монокальцієвий фосфат моногідрат	МКФМ (МСРМ)	0,5	0–2	1,14	—
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дикальцієвий фосфат дигідрат	ДКФД (ДСРД)	1	2–6	6,59	6,63
CaHPO_4 дикальцієвий фосфат	ДКФ (ДСР)	1	2–6**	6,90	7,02
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ октакальцієвий фосфат	ОКФ (ОСР)	1,33	5,5–7	96,6	95,9
$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ аморфний фосфат кальцію	АФК (АСР)	1,2–2,2	>5	25,7–32,7	—
$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ ($0 < x < 1$) нестехіометричний гідроксиапатит (кальцій дефіцитний)	нГАП (CDHA)	1,5– 1,67	6,5–9,5	-85,1	-85,1
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ гідроксиапатит	ГАП (НА)	1,67	9,5–12	116,8	117,2
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ α -трикальцієвий фосфат	α -ТФК (α - ТСР)	1,5	—***	25,5	25,5
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ β -трикальцієвий фосфат	β -ТФК (β - ТСР)	1,5	—***	28,9	29,5
$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ тетракальцієвий фосфат	ТТФК (ТТСР)	2	—***	38–44	37–42

* Стабільний при $t > 100^\circ\text{C}$; ** умови отримання – концентрований розчин солей, $t > 60^\circ\text{C}$; *** твердофазний синтез.

Важливими параметрами, що характеризують кальцію фосфати як біоматеріали, є їх стехіометрія $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ і розчинність. У загальному випадку, чим менше співвідношення $n(\text{Ca})/n(\text{P})$, тим більш «кислим» і більш розчинним є кальцію фосфат. Також, з табл. 7.3 видно, найменш розчинним, а значить, найбільш термодинамічно вірогідним є утворення саме ГАП. Це підтверджується і даними по ізотермам розчинності різних кальцію фосфатів, що представлені на рис. 7.7.

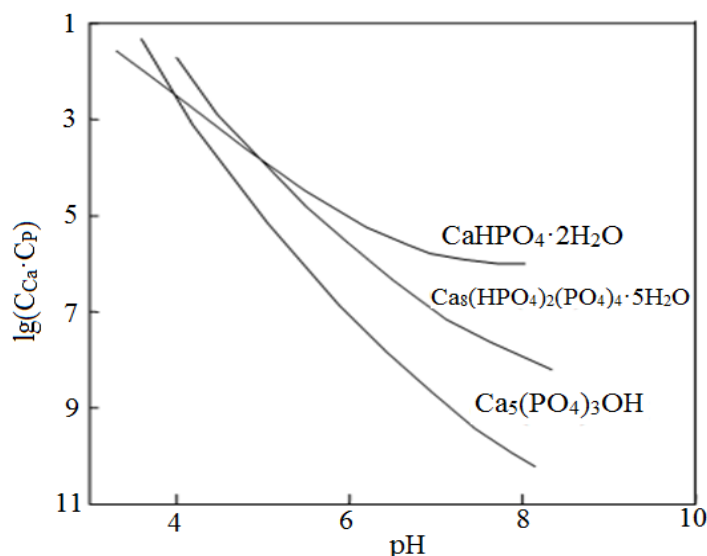


Рис. 7.7. Ізотерми розчинності різних кальцію фосфатів за температури 37 °С [49]

Також, за рис. 7.7 можна оцінювати вірогідність утворення кальцію фосфатів у водних розчинах у залежності від умов синтезу.

Всі методи отримання кальцію фосфатів у розчинах умовно можна розділити на дві великі групи: хімічне осадження і гідроліз (в тому числі й гідротермальні методики). Використання методів осадження або гідролізу для отримання біопорошків засновано на різній розчинності кальцію фосфатів. Як біосумісні матеріали на основі кальцію фосфатів найбільший інтерес являють дикальцієвий фосфат дигідрат, октакальцієвий фосфат, аморфний кальцію фосфат і гідроксид апатит.

Кальцій гідрофосфат дигідрат (рис. 7.8) найбільш розчинний серед біосумісних кальцію фосфатів. Він був виявлений в області кісткової мозолі, ниркових каменях, зубному нальоті, холестеринових тромбах. У лабораторних умовах кальцію гідрофосфат дигідрат можна одержати за $\text{pH}=3\text{-}4,5$ згідно реакції:



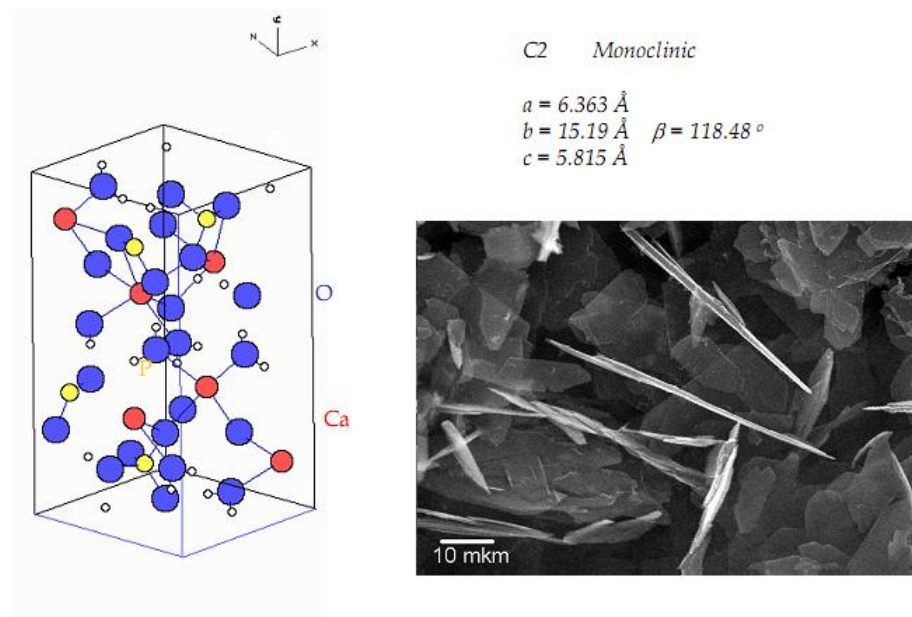
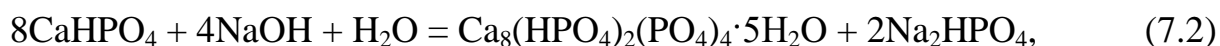


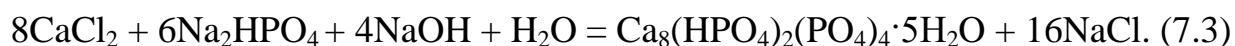
Рис. 7.8. Кальцій гідрофосфат дигідрат [49]

Октакальцієвий фосфат (рис. 7.9), який часто утворюється як проміжний продукт при синтезі ГА, можна отримувати:

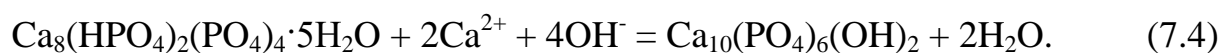
- за реакцією гідролізу (за наявності луку):



- за реакцією осадження:



Кальцій октафосфат (як і аморфний кальцій фосфат) є прекурсором для подальшого одержання кісткового гідроксидапатиту при формуванні кістки:



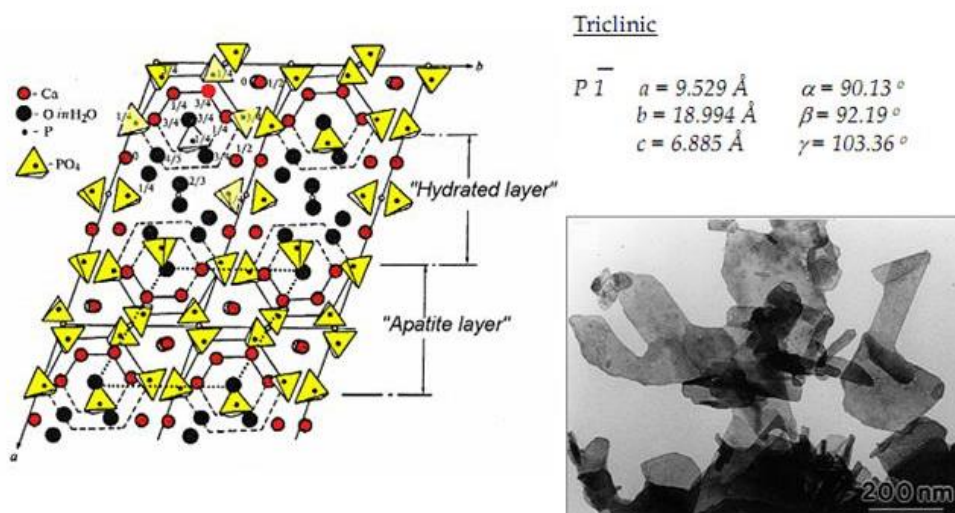
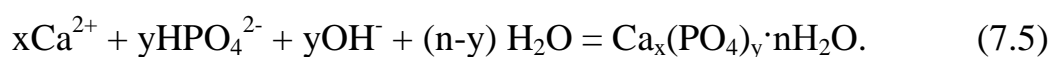
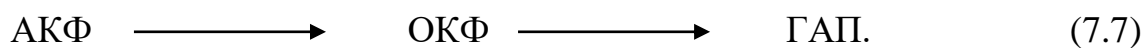


Рис. 7.9. Кальцій октафосфат [49]

Аморфний кальцій фосфат у лабораторних умовах одержують за наступною реакцією:



Аморфний кальцій фосфат (рис. 7.10) також є біосумісним та високобіорезорбованим матеріалом. Раніше помилково вважали, що сам аморфний кальцій фосфат є основою неорганічної складової кістки, а не кристалічний ГА. Насправді утворення кістки відбувається через проміжну форму аморфного кальцій фосфату з подальшою кристалізацією його у ГАП за двома можливими шляхами:



Вважається, що гідроксиапатит є ідеальним кандидатом для заміни кісткової тканини. Перша спроба використати ГАП у зазначених цілях відноситься до 1920 р. Однак, широке комерційне розповсюдження ГАП отримало не так давно (з 80-х рр. минулого століття). Гідроксиапатит добре сумісний з мускульною тканиною і шкірою, а після імплантації він здатен зростатися з кістковою тканиною в організмі. Висока біосумісність ГАП

пояснюється кристалохімічною подібністю штучного матеріалу кісткової тканини.

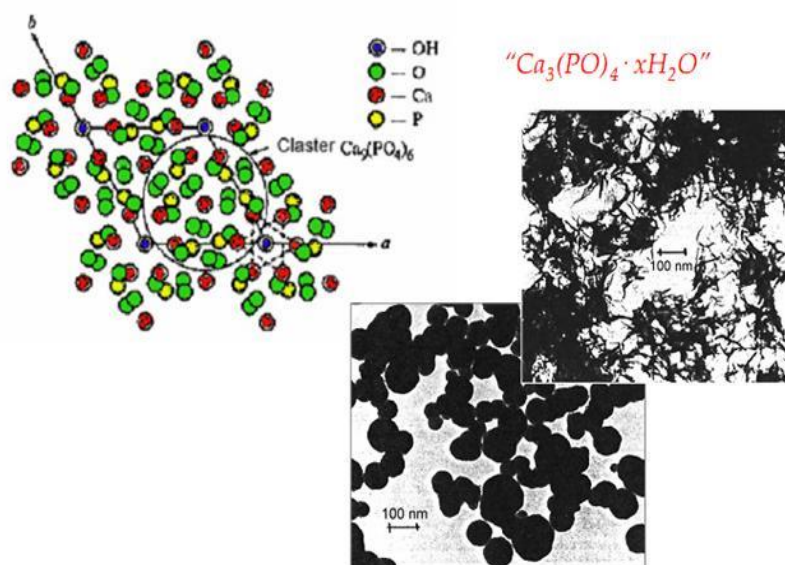


Рис. 7.10. Аморфний кальцію фосфат [49]

Насправді ГАП (рис. 7.11) є речовиною змінного складу, і його формула може бути представлена як $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, де $0 \leq x \leq 1$ (тобто мольне відношення Ca/P може мінятися від 1,5 при $x=1$ до 1,67 при $x=0$). У кристалічній структурі апатиту можлива часткова заміна (заміщення) катіонів кальцію на інші йони, наприклад на Sr^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Pb^{2+} . Фосфат-йони можуть бути заміщені на SiO_4^{4-} або CO_3^{2-} , а OH-групи – на йони Cl^- , Br^- , F^- . Значна кількість фтору входить до складу ГАП, що міститься у зубах.

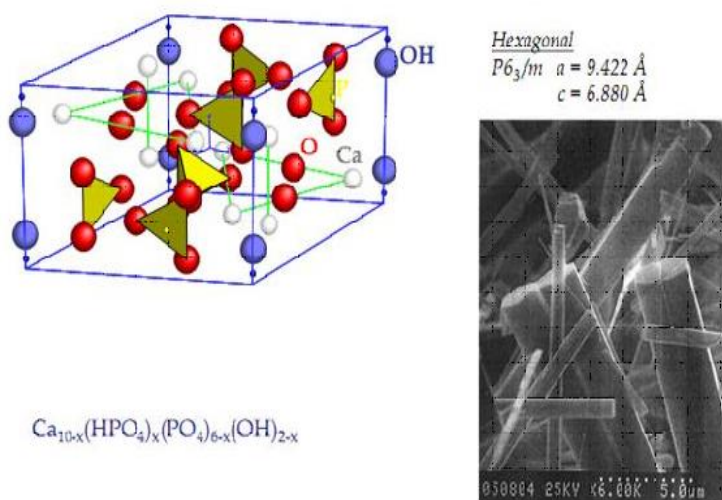
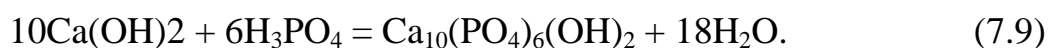
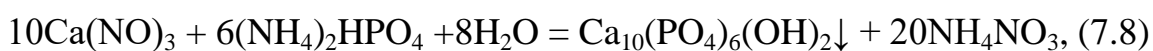


Рис. 7.11. Гідроксидапатит [49]

Карбонат-йон є одним з основних джерел деформації ґратки апатиту, що створює локальні механічні напруги і дефекти у кристалах ГАП, це і визначає біологічну активність кісткового апатиту, який називають карбонатапатитом. У загальному випадку формулу мінерального компонента кісткових тканин можна представити у вигляді $\text{Ca}_9(\text{CO}_3)_x(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ (де $x + y = 1$). Цікаво, що з віком вміст карбонат-йону у кістковому ГАП зростає. Це викликає зниження механічної міцності кісток у людей похилого віку. При одержанні синтетичного ГАП бажано щоб він, як і кістковий апатит, складався з пластинчастих кристалів малого розміру (50 нм) і мав у своєму складі карбонат-йони.

Одержання порошку гідроксидапатиту проводять або «мокрими» методами, або у ході твердофазного синтезу. При осадженні з водних розчинів при $\text{pH} > 6$ одержують дрібнокристалічний порошок. До класичних «мокрих» методів синтезу ГАП належать наступні рівняння:



Причому в якості реагентів у реакції (7.8) можуть бути взяті й інші солі, наприклад, хлорид кальцію і фосфат натрію. На початковій стадії реакції часто утворюються аморфні осаді фосфатів кальцію з відношенням Ca/P , які можуть не збігаються з ідеальним відношенням 1,67, і лише потім, протягом тривалого періоду часу (часто займає кілька днів), відбувається кристалізація власне гідроксидапатиту. Форма кристалів, які одержуються осадженням із розчинів, може бути різноманітною: стрижні, голки, округлі частки, тонкі пластини. Окрім часу кристалізації й концентрації розчинів реагентів, розміри й форму кристалів визначаються присутніми у розчині домішками. Від розміру та форми кристалів ГА залежить, наскільки біоактивним буде отриманий порошок.

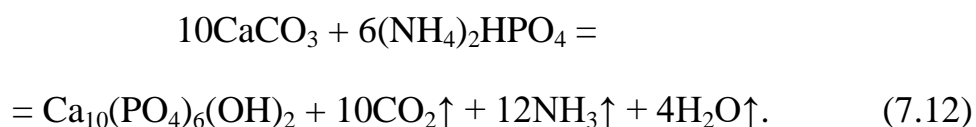
ГАП одержують також за реакцією взаємодії фосфатів кальцію з лугами (наприклад, гідрофосфату кальцію), але цей синтез використовують

порівняно рідко через дуже низькі швидкості процесів синтезу порошків ГАП:



Проте подібні гідролітичні реакції відіграють значну роль в процесах твердіння, де вони використовують як фосфатні цементи швидкого тужавіння.

Твердофазний синтез дозволяє одержувати крупнокристалічний матеріал із заданим відношенням Ca/P, але вимагає тривалого нагрівання за температури 1273-1573 К. Випалювання при високій температурі застосовуються і для спікання попередньо отриманих (наприклад, «мокрими» методами) порошків при створенні фосфатної кераміки:



При виготовленні кераміки на основі чистого ГАП, на жаль, не завжди вдається одержати її з необхідною міцністю, що суттєво обмежує область її застосування. Кераміка на основі ГАП характеризується досить низькою стійкістю до поширення тріщин і великим розкидом експериментальних значень міцності від зразка до зразка. Вологе середовище, що імітує середовище організму, лише збільшує ці негативні властивості кераміки. Через ці причини ведеться інтенсивний пошук нових композиційних матеріалів з поліпшеними механічними характеристиками. Низька розчинність синтетичного ГАП обертається його невисокою біоактивністю: кісткові клітини повільно «перетравлюють» запропоноване їм джерело кальцію та фосфору; як наслідок, кістка повільно росте у керамічний імплантат. Для підвищення біоактивності ГАП розбавляють більш розчинними фосфатами кальцію, наприклад, тризаміщеним ортофосфатом, або ж виготовляють пористу ГАП-кераміку (рис. 7.12).

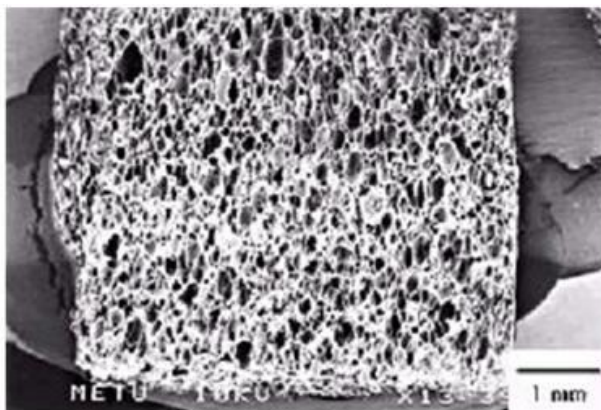


Рис. 7.12. Пориста кераміка на основі ГАП [50]

Пориста кераміка з гідроксидапатиту широко застосовується як кістковий замінник, внаслідок високого зрощення з кістковою тканиною. Кісткова тканина проростає у пори імплантату, проте наявність великих пор помітно погіршує його міцність.

Особливий інтерес як біоматеріали становлять кальцій-фосфатні кісткові цементи, що являють собою суміш порошків фосфатів кальцію різного складу $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, CaHPO_4 , $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, α -ТКФ і води (або розчинів H_3PO_4 , Na_2HPO_4). Подібна суміш перетворюється у ГАП навіть при 37°C у ході тужавіння цементу, утворюючи пористу масу. Класичною є фосфатна цементна система, в основі якої лежить реакція:



Гідрофосфат CaHPO_4 – більш кисла ($\text{Ca/P} (=1) < 1,67$), а тетракальцієвий фосфат – більш основна речовина ($\text{Ca/P} (=2) > 1,67$) у порівнянні з гідроксидапатитом, тобто реакція (7.13) може розглядатися як свого роду реакція нейтралізації. До переваг фосфатних цементів слід віднести їх високу біоактивність, біосумісність. Крім того, цементній масі легко надати будь-яку форму, що дуже зручно при заповненні кісткових дефектів або пломбуванні зубних каналів. Головний же їх недолік – низькі міцнісні характеристики. Якщо вдасться поліпшити їх міцність, то фосфатні цементи зможуть замінити собою цементи на основі поліметилметакрилату,

які використовують для фіксації кістей і імплантатів. При цьому фосфатні цементи використовують для пломбування зубних каналів, у системах переносу лікарських засобів. Кристали апатиту, що утворюються згодом після твердіння цементної суміші, мають невеликі розміри (50 нм шириною і 1000 нм довжиною). Малі розміри кристалітів, їх неупорядкованість, наявність пор – усе це призводить до кращої резорбції цементних матеріалів у порівнянні з щільною випаленою керамікою.

Прагнення поліпшити механічні характеристики кальційфосфатної кераміки привело до створення композиційних матеріалів на основі кальцію фосфатів і різних полімерів. У подібному напрямку розвитку біоматеріалів можна спостерігати загальну тенденцію сучасного матеріалознавства до широкого використання композиційних матеріалів, але, імовірно, важливіше побачити тут спробу повчитися у природи, спробу доступними для сучасної науки засобами моделювати склад і організацію кісткової тканини. У цей час у якості органічної складової використовують полімери, які біодеградують: желатин, колаген, полігліколіди, полілактіди (рис. 7.13).

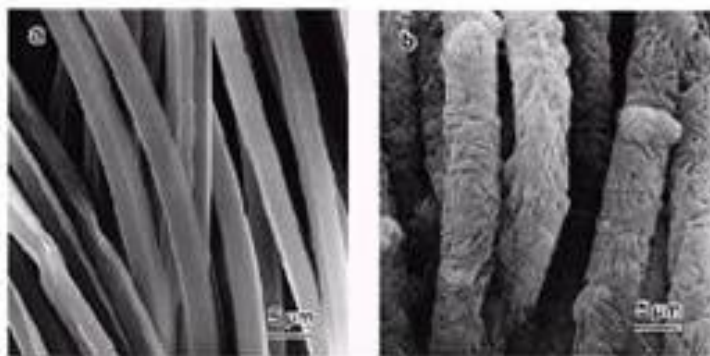


Рис. 7.13. Покриття ГАП на полімері та титанових сплавах [49]

Композити ГАП-колаген за хімічним складом відповідають реальній кістці, хоча й не мають відповідної структурної організації. Такі композити можуть бути отримані, наприклад, пресуванням протягом декількох днів суміші колагену і порошку гідроксидапатиту або осадженням кристалів ГАП з розчинів, що мають склад міжтканинної рідини, на колагенові волокна.

У першому випадку виходять матеріали з досить низькими механічними характеристиками. Друга методика моделює не тільки склад, але й механізм утворення кісткової тканини (мініралізація органічного матрикса). З цієї причини подібний прийом називають біоміметичним, тобто відтворюючим природний процес. Відстань між волокнами колагену визначає розмір зростаючих кристалів апатиту. Отриманий у такий спосіб пористий матеріал характеризується високою біоактивністю, більшою, ніж ГАП і колаген окремо.

Усвідомлення того факту, що ГАП-колагенові композити за своїм складом тотожні кістковій тканині та фактично є джерелом мінеральних і органічних речовин для кісткових клітин, призвело до виникнення регенераційного підходу, у якому акцент робиться не на заміщення дефекту імплантатом з прийнятними механічними характеристиками, а на швидку біодеградацію матеріалу та заміну його кістковою тканиною. При цьому такий композит-імплантат спочатку відіграє роль опорного і напрямного елемента, що сприяє росту кісткової тканини, а надалі поступово розсмоктується. Звичайно, бажано, щоб імплантат мав і певний рівень механічних характеристик та міг би нести навантаження у післяопераційний період до повної заміни його кістковою тканиною.

Серед замінників кісткової тканини особливе значення мають механічні й біологічні властивості імплантатів. Порівняння механічних властивостей цих матеріалів і кісткової тканини наведене на рис. 7.14, де всі матеріали розташовані на координатній площині у відповідності зі значеннями їх твердості (пружності) і тріщиностійкості. Розумним компромісом між суперечливими вимогами, запропонованими до кісткових імплантатів, є композити ГАП-полімер, які мають близькі до кістки механічні властивості та проявляють високу біоактивність.

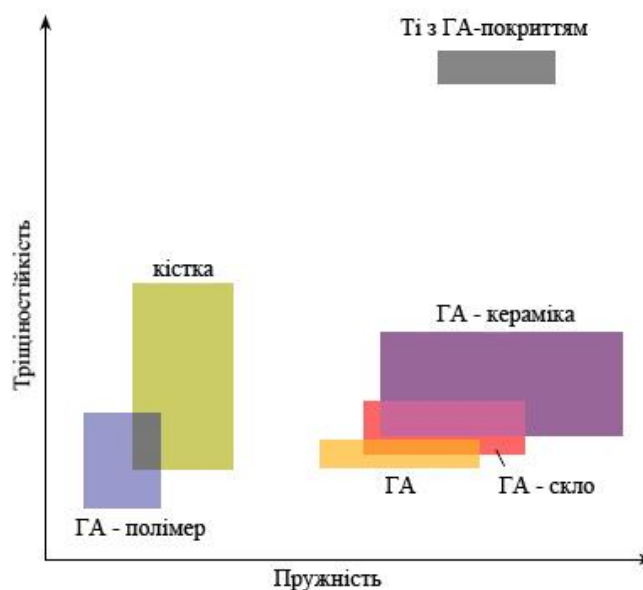


Рис. 7.14. Порівняння механічних властивостей різних біоматеріалів [50]

Досить перспективними при лікуванні невеликих кісткових дефектів є застосування регенераційного підходу, де на перше місце у матеріалах виходять їх біологічні властивості. Сам факт розробки матеріалів, які стимулюють остеосинтез, означає, що після майже піввікового активного застосування біоматеріалів приходить розуміння складності завдання відновлення й заміни кісткової тканини. Застосування того або іншого матеріалу залежить, як від медико-біологічних характеристик кісткового дефекту, так і, імовірно, від конкретного клінічного випадку. Отже, розв'язок зазначеного завдання можливий лише при наявності широкого спектра біоматеріалів. Вибір з них матеріалу, що максимально задовольняє вимогам конкретного випадку, – ключ до успіху.

Таким чином, із всього вищенаведеного про біоматеріали випливає, що імплантати або просто біоматеріали повинні бути хімічно інертними матеріалами у біологічних середовищах, повинна бути відсутня корозія в умовах людського організму або повинно бути розчинення із контрольованою швидкістю, бути міцними, стійкими, мати опір до руйнування, мати відсутність реакцій з боку імунної системи, повинні зростатись із кістковою тканиною, повинні стимулювати остеосинтез.

Питання до самоконтролю

1. Наведіть визначення біоматеріалів.
2. Наведіть класифікацію виходячи з характеру взаємодії з тканинами людського організму.
3. Що таке біосумісність?
4. Наведіть принцип створення біоматеріалів для кісткової тканини.
5. Охарактеризуйте натуральну кісткову тканину.
6. Наведіть характеристику біоінертної кераміки.
7. Що таке біоактивна кераміка. Наведіть приклади.
8. Приведіть особливості кераміки на основі фосфатів кальцію.
9. Які фосфати кальцію є найбільш перспективними для їх використання як імплантати?
10. Наведіть методи отримання біокераміки на основі фосфатів кальцію.
11. Надайте характеристику ГАП.
12. Порівняйте методи одержання ГАП та запропонуйте схему його синтезу.

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторна робота № 1. Синтез цирконій (IV) оксиду гомогенним осадженням та вплив температури кінцевої обробки на питому площу поверхні

Мета роботи: синтезувати методом гомогенного хімічного осадження порошки цирконій (IV) оксиду та встановити вплив кінцевої термообробки на питому площу поверхні.

Стислі теоретичні відомості

Кристалічний цирконію (IV) оксид (ZrO_2) може існувати у моноклінній (термодинамічно стабільної до температури 1170 °C), тетрагональній (стабільної від 1170 °C до 2370 °C) і кубічній (стабільної від 2370 °C до температури розкладання сполуки – 2700 °C) модифікаціях [51]. На рис. 1 представлені поліморфні модифікації ZrO_2 – їх атомні структури і відповідні елементарні комірки.

Цирконію (IV) оксид у промисловості отримують методами, що включають обробку цирконієвих мінералів з переведенням цирконію у розчин і його наступним селективним осадженням. Основним промисловим мінералом, з якого одержують ZrO_2 , є циркон (ZrSiO_4). Суть процесу одержання ZrO_2 полягає у відокремленні Цирконію від Силіцію. Для переведення у водний розчин отримані сполуки Цирконію (цирконати лужних металів) обробляють розчинами кислот (як правило, хлоридною або сульфатною) [51]. Таким чином одержують моноклінну або тетрагональну модифікації ZrO_2 з розміром кристалітів 300-500 нм, що застосовуються як носії каталізаторів, нанокераміка, захисні покриття, а також останнім часом і у стоматології як біокераміка для виготовлення імплантатів. Кристалічну фазу ZrO_2 кубічної модифікації отримують введенням у реакційне

середовище значної кількості рідкісноземельних (Y, Yb, Ce) металів та Ca і Mg. Для отримання наночастинок цирконій (IV) оксиду у лабораторних умовах використовують наступні методи: хімічне осадження, гідротермальний, термічний, золь-гель та інші [52].

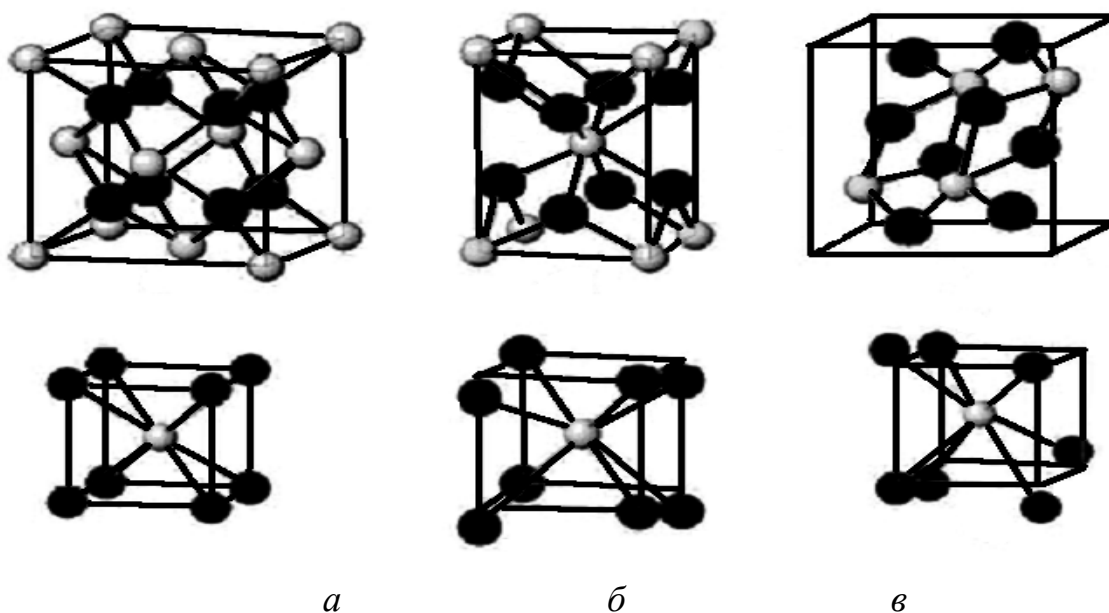


Рис. 1. Атомні структури (зверху) та координовані один відносно одного атоми Оксигену (чорні) та Цирконію (білі) елементарних комірок (знизу) різних модифікацій ZrO_2 :
а) кубічної; б) тетрагональної; в) моноклінної

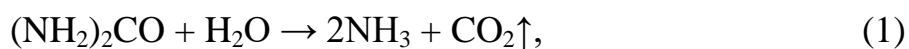
Метод хімічного осадження ґрунтується на взаємодії розчинних у воді або інших розчинниках сполук з осаджувачами, внаслідок чого утворюються малорозчинні сполуки, які, за потреби, промивають, відділяють і прожарюють для отримання кінцевого продукту. Хімічне осадження як у водних, так і у не водних середовищах – це складний фізико-хімічний процес, що налічує кілька стадій: 1) змішування реагентів; 2) хімічна взаємодія осаджувача з компонентами розчину з утворенням малорозчинної сполуки і створенням пересичення; 3) утворення твердої фази; 4) взаємодія утвореного осаду з матковим розчином, зміна хімічного складу і структури твердої фази (старіння осаду) [13]. Важливою є кожна стадія хімічного осадження, тому що організація кожної з них впливає на кінцеві фізико-хімічні властивості і морфологію осадженого осаду.

За допомогою хімічного осадження можна у широкому діапазоні варіювати властивостями та морфологією одержуваних частинок, проте, недоліком цього методу є складність контролювання фізико-хімічних характеристик осадів. Більш постійні властивості осадів у результаті хімічної реакції отримують так званим методом гомогенного осадження.

При реалізації *методу гомогенного хімічного осадження* осаджувач і речовина, що осаджується, знаходяться в одній фазі (розчині) і не вступають у хімічну реакцію. Процес взаємодії може відбутися тільки за рахунок додаткової хімічної реакції (наприклад, у випадку осадження солей цирконію – реакції гідролізу сечовини у результаті нагрівання з утворенням гідроксиду амонію).

Хімічним гомогенним осадженням цирконій (IV) оксид одержується у вигляді суспензії цирконій (IV) оксигідроксиду ($\text{ZrO}(\text{OH})_2$), який після фільтрування, промивки, сушіння і прожарювання перетворюється на порошкоподібний ZrO_2 [53].

Суть методу хімічного гомогенного осадження для одержання ZrO_2 полягає у наступному. При нагріванні водного розчину оксосолі цирконію (наприклад, хлориду, нітрату та ін.) до температури 95-100 °C за наявності надлишку осаджувача (карбаміду) відбувається поступовий гідроліз останнього з утворенням гідроксиду амонію [53]:



Утворений за реакцією (2) NH_4OH реагує з оксосоллю цирконію з утворенням $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ [52]:



Регулюючи температуру, можна змінювати ступінь гідролізу карбаміду і таким чином впливати на розмір утворюваних частинок $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ [53].

При цьому, характер рідкої фази у новоутвореній суспензії буде залежати від виду аніона солі цирконію. Ці аніони повинні бути вилучені з

суспензії, оскільки, осідаючи на поверхню частинок, вони забруднюють кінцевий оксидний порошок.

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Магнітна мішалка з підігрівом, 1 шт. Ваги технічні (з точністю $\pm 0,02$ г). Ваги аналітичні (з точністю $\pm 0,0002$ г). Сушильна шафа. Витяжна шафа. Муфельна піч. Лійка Бюхнера з колбою Бунзена та вакуум-насосом, 1 шт. Фільтр «синя стрічка». Термометр (до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), 1 шт. Фарфорова ступка з пестиком, 1 шт. Фарфорова чашка, 1 шт. Фарфорові тиглі, 4 шт. Ексикатор з бензолом, 1 шт. Хімічний стакан термостійкий місткістю 250 см^3 , 1 шт. Бюкси скляні з кришками, 4 шт. Скляна пробірка, 1 шт. Кристалізатор, 1 шт. Поліетиленові пакети для зразків, 4 шт. Цирконій (IV) оксихлорид (ZrOCl_2), порошок. Карбамід ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), порошок. Аргентум (I) нітрат (AgNO_3), розчин (0,1 М).

Опис лабораторної установки

Лабораторна установка складається з магнітної мішалки з підігрівом та штатива з підставкою, на якому закріплений термометр. Основні конструктивні елементи лабораторної установки (рис. 2): 1 – корпус магнітної мішалки з підігрівом, 2 – регулятор інтенсивності перемішування, 3 – бігунок, 4 – хімічний термостійкий стакан, 5 – термометр, 6 – штатив з підставкою, 7 – кнопка увімкнення живлення, 8 – кнопка увімкнення нагрівання, 9 – світлові індикатори готовності.

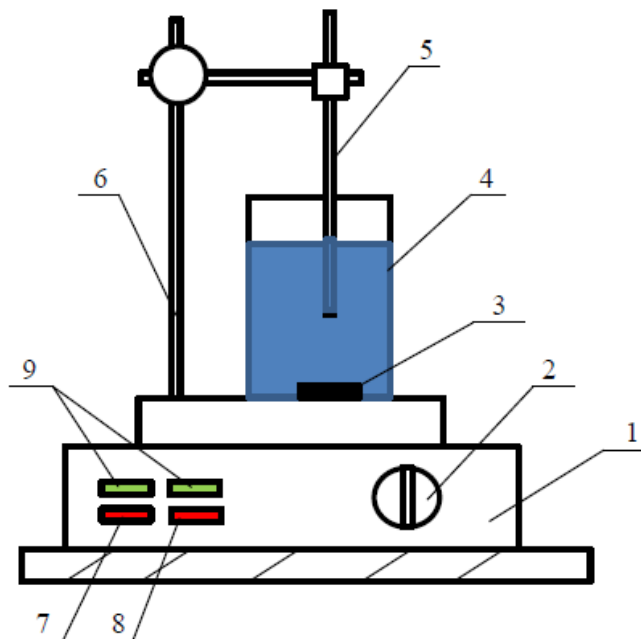


Рис. 2. Лабораторна установка для одержання цирконій (IV) оксиду методом хімічного гомогенного осадження: 1 – корпус магнітної мішалки з підігрівом, 2 – регулятор інтенсивності перемішування, 3 – бігунок, 4 – хімічний термостійкий стакан, 5 – термометр, 6 – штатив з підставкою, 7 – кнопка увімкнення живлення, 8 – кнопка увімкнення нагрівання, 9 – світлові індикатори готовності

Одержання суспензії цирконій (IV) оксигідроксиду

В хімічний термостійкий стакан опускають бігунок і наливають 200 см^3 дистильованої води і ставлять його на магнітну мішалку. Потім у стакан занурюють термометр, який закріплюють за допомогою лапок штатива. Натискають кнопку увімкнення живлення і кнопку увімкнення нагрівання. Світлові індикатори готовності повинні загорітися. Регулятором інтенсивності перемішування приводять у рух бігунок. Зважують на технічних вагах 2 г солі ZrOCl_2 та 4,8 г карбаміду (для утворення насиченого розчину з концентрацією $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ $0,4\text{ моль/дм}^3$). Наважки ZrOCl_2 і $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ пересипають у хімічний термостійкий стакан, чекають, доки реактанти не розчиняться і залишають суміш нагріватися. Після досягнення температури розчину $95\text{ }^\circ\text{C}$ його витримують ще 20 хвилин, а потім, при утворенні гелеподібного осаду, припиняють нагрівати (іноді необхідно витримати розчин протягом більш тривалого часу). Вимикають магнітну мішалку з

підігрівом кнопками увімкнення живлення і увімкнення нагрівання. Світлові індикатори готовності повинні згаснути. Обережно виймають термометр з розчину, відкрутивши гвинт-фіксатор лапок штатива. Розчин у стакані ставлять на охолодження до кристалізатору, наповненого водопровідною водою.

Фільтрування і промивання синтезованого цирконій (IV) оксигідроксиду

Підключають вакуум-насос до мережі водопостачання, під'єднують лійку Бюхнера до колби Бунзена. Фільтр опускають у лійку Бюхнера, наливають туди невелику кількість дистильованої води і відкручують кран побутового водопостачання. При цьому дистильована вода повинна інтенсивно пройти через фільтр у колбу Бунзена. Це свідчить, що система герметична. Після перевірки на герметичність вміст стакана переливають до лійки Бюхнера. Бігунок відокремлюють від осаду медичним пінцетом. Осад промивають чотири рази дистильованою водою, після чого, від'єднавши лійку Бюхнера від колби Бунзена, набирають кілька крапель фільтрату у скляну пробірку, куди додають 2-3 краплини розчину AgNO_3 . Якщо фільтрат з прозорого перетворився на каламутний, то промивання продовжують до відсутності каламуті при додаванні розчину AgNO_3 . Це свідчить, що осад відмитий від йонів Cl^- .

Сушіння і прожарювання цирконій (IV) оксигідроксиду

Після промивання осад з фільтром поміщають до фарфорової чашки, яку ставлять до сушильної шафи. Сушіння проводять впродовж 2 год за температури $110\text{ }^\circ\text{C}$. Після сушіння напівпродукт виймають з сушильної шафи, відокремлюють від фільтра і поміщають до фарфорової ступки, в якій порошок розтирають до дрібнодисперсного стану. Порошок зважують і заносять його масу (з точністю $0,01\text{ г}$) до табл. 1 ($m_{\text{практ}}$, г). Потім одержаний порошок розділяють на приблизно чотири рівні частини, насипають у фарфорові тиглі, які по черзі ставлять у муфельну піч і прожарюють впродовж 1 години за температур $150, 250, 350, 450\text{ }^\circ\text{C}$. Після прожарювання

дають охолонути готовому продукту ZrO_2 , не виймаючи його з муфельної печі, а після охолодження пересипають з фарфорового тигля до поліетиленового пакета, на якому зазначають хімічну формулу і температуру кінцевої термообробки. Пакети зберігають щільно закритими для уникнення потрапляння водяної пари з атмосфери.

Визначення питомої площі поверхні одержаних зразків цирконій (IV) оксиду

Попередньо висушені у сушильній шафі бюкси з пришліфованими кришками зважують на аналітичних вагах. Потім в них насипають однакові наважки зразків ZrO_2 масами 0,5-1 г. Зважують на аналітичних вагах бюкси з кришками зі зразками (з точністю 0,0001 г) і знайдені маси (m_0 , г) заносять до табл. 2. Віднявши маси бюксів з кришками зі зразками від мас пустих бюксів з кришками, одержують маси зразків (m_z , г). Після цього знімають з бюксів кришки та ставлять їх до ексикатора з бензолом для насичення парою бензолу. Ексикатор щільно закривають кришкою. З інтервалом 15 хв бюкси виймають з ексикатора і, закривши кришками, зважують на аналітичних вагах. Маси заносять до табл.2. Після зважування знову знімають з бюксів кришки і ставлять до ексикатора з бензолом. Процедуру зважування повторюють до тих пір, поки різниця наступної і попередньої мас бюксів з кришками зі зразками за чотирьох останніх вимірювань буде меншою, ніж 0,05 г.

Розрахунок виходу продукту гідратованого цирконій (IV) оксиду

Розрахувати масу $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) за стехіометрією реакцій (1-3), наведених у теоретичних відомостях ($m_{\text{теор}}$, г), і занести до табл. 1. Розрахувати вихід продукту $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Φ , %) за формулою:

$$\Phi = (m_{\text{практ}}/m_{\text{теор}}) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де $m_{\text{практ}}$ – маса одержаного продукту $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ після сушіння, г.

Таблиця 1. Теоретична та експериментальна маси зразка $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Зразок $\text{ZrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ після сушіння	
$m_{\text{практ}}, \text{Г}$	$m_{\text{теор}}, \text{Г}$

Вихід продукту $\Phi = \underline{\hspace{2cm}} \%$.

Побудова ізо терми адсорбції та визначення питомих площ поверхонь зразків цирконій (IV) оксиду

За знайденими масами адсорбованої пари бензолу знаходять величину молярної адсорбції (a_m , моль/г) за формулою:

$$a_m = (m_n - m_0) / (M_{\text{C}_6\text{H}_6} \cdot m_z), \quad (2)$$

де m_n – маса бюкса з кришкою зі зразком після насичення парами бензолу, г,

m_0 – маса бюкса з кришкою зі зразком до контакту з парами бензолу, г,

$M_{\text{C}_6\text{H}_6}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль,

m_z – маса зразка ZrO_2 , г.

Одержані значення a_m заносять до табл. 2. Будують ізо терму адсорбції як функцію величини молярної адсорбції від часу (τ , хв.) ($a_m = f(\tau)$).

За величинами молярної адсорбції розраховують питоми площі поверхонь зразків ZrO_2 ($S_{\text{нут}}, \text{м}^2/\text{г}$) за формулою:

$$S_{\text{нут}} = a_m \cdot N_A \cdot S_0, \quad (3)$$

де N_A – стала Авогадро, моль⁻¹,

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Одержані значення $S_{\text{нут}}$ заносять до табл. 2 та будують графік залежності питомої площі поверхні від температури кінцевої термообробки зразків ZrO_2 ($T, ^\circ\text{C}$) ($S_{\text{нут}} = f(T)$).

Таблиця 2. Зміна мас зразків ZrO_2 при насиченні паром бензолу та величини адсорбції (моль/г)

Бюкси	m_0 , г	m_3 , г	m_{15} , г	m_{30} , г	m_{45} , г	m_{60} , г	...	m_n , г	a_m , моль/г	S_{nut} , м ² /г
150 °C										
250 °C										
350 °C										
450 °C										

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Виконувати правила роботи з електричними нагрівальними приладами.
2. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
3. Необхідно проявляти обережність при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. В чому полягає мета роботи? Навести вимоги техніки безпеки при виконанні роботи.
2. Що таке хімічне гомогенне осадження?
3. Як і за яких умов перебігає гідроліз карбаміду?

Захист роботи

1. В чому полягає метод хімічного гомогенного осадження?
2. Опишіть хімізм перетворень, що перебігають під час одержання порошку ZrO_2 методом хімічного гомогенного осадження.
3. Чому питома площа поверхні ZrO_2 залежить від кінцевої температури обробки?

Лабораторна робота № 2. Гідротермальний синтез золів ZrO_2 та SnO_2 та дослідження їх розмірів турбідиметричним методом

Мета роботи: синтезувати гідротермальним методом наночастинки цирконію (IV) та стануму (IV) оксидів та визначити їх розміри турбідиметричним способом.

Стислі теоретичні відомості

Гідротермальний метод, на відміну від інших, таких як хімічне осадження та золь-гель, з точки зору основних параметрів керування (тиск і температура), є більш раціональним і ефективним. При проведенні процесу гідротермальної обробки у реакторі автоклава за наявності повітряного прошарку (без переповнення розчином реактора по вінця), в процесі нагрівання водних розчинів реагентів до температур, які перевищують $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, підвищується тиску насиченої пари над розчином до значень понад $0,1\text{ МПа}$ (1 атм). За підвищеного тиску має розвиток процес переходу солі цирконію або стануму в нанодисперсні порошки відповідних оксидів, оминаючи стадію перетворення солі у гідроксид. При цьому характер рідкої фази у новоутвореній суспензії буде залежати від виду аніона обраних солей. Як правило, ці аніони у кінцевому випадку повинні бути вилучені з суспензії, оскільки, осідаючи на поверхню наночастинок, вони забруднюють нанодисперсні порошки.

Гідротермальний метод дозволяє отримувати наночастинки оксидів металів розміром від 10 нм з високим ступенем монодисперсності. При цьому, можуть додаватись кислоти або луги для уникнення зміни рН розчинів в процесі обробки, а також пероксид водню – для гальмування гідролізу й за рахунок цього – отримання менших за розміром частинок оксидів металів [54]. При отриманні нанооб'єктів гідротермальним способом знайдено, що при більшій тривалості гідротермальної обробки наночастинки оксидів металів отримуються більших розмірів. Те ж саме стосується й

температури: при обробці за більш високих температур отримуються більш великі розміри твердої фази [55].

Суть гідротермального методу полягає у наступному. При нагріванні водних розчинів реагентів у закритому реакторі автоклаву до температур, які перевищують 100 °С, підвищується тиск насиченої пари над розчином до значень понад 0,1 МПа (1 атм). При підвищеному тиску має розвиток процес переходу солі металу в оксидний порошок (дисперсність порошку регулюється тривалістю і температурою гідротермальної обробки), оминаючи стадію перетворення солі у гідроксид [52]:



При цьому, характер рідкої фази у новоутвореній суспензії буде залежати від виду аніона солі цирконію. Як правило, ці аніони у кінцевому випадку повинні бути вилучені з суспензії, оскільки, осідаючи на поверхню наночастинок, вони забруднюють нанодисперсний оксидний порошок.

Гідротермальним методом оксиди металів одержуються у вигляді так званих «білих» золів (тобто у вигляді безбарвних дисперсних систем), радіус частинок яких варіюється від 5 до 100 нм [56]. У таких «білих золях» при відомій концентрації можливе визначення розмірів частинок турбідиметричним методом, який є простим, дешевим, нетривалим у часі. Звісно цей метод не є таким точним, якісним, як, наприклад, електронна мікроскопія, проте для попередньої оцінки середнього розміру утворених частинок та дослідження впливу параметрів гідротермального синтезу на дисперсність одержаних золів його використання є доцільним [56].

Турбідиметрія (від лат. *turbidus* – мутний і метрія) – метод кількісного хімічного аналізу, заснований на вимірюванні інтенсивності світла, що пройшло крізь суспензію, утворену частинками речовини, що визначається, у рідкій фазі [57]. Якщо розчинник і частинки, що розсіюють світло, безколірні, максимальна чутливість досягається при використанні випромінювання блакитної і ближньої ультрафіолетової області. Для

забарвлених систем оптимальну довжину хвилі найдоцільніше підібрати експериментально.

Застосування турбідиметрії досить обмежене передусім тому, що на вимірюваний сигнал значно впливає розмір частинок. Тому необхідне суворе дотримання ідентичності умов побудови градуовального графіка і аналізу досліджуваного розчину. Таким чином, можна зазначити, що турбідиметрія є ще й корисною у випадку селективних аналітичних реакцій, у результаті яких утворюється тверда сполука у певних межах концентрацій.

До переваг методу турбідиметрії слід віднести експресивність, простоту та відсутність складного високовартісного обладнання (необхідний лише спектрофотометр) [58].

Відомо [56], що якщо радіус частинок не більше ніж 30 нм (половина довжини хвилі падаючого світла), то для розрахунку розмірів цих частинок можливо використання рівняння Релея. Зі збільшенням радіусу частинок закон Релея перестає виконуватися, і в цьому випадку можливо використання рівнянь, що випливають із загальної теорії світлорозсіювання, або емпіричних співвідношень. Найбільш популярним серед останніх є рівняння Геллера [56], яке має вигляд:

$$A = k \cdot \lambda^{-n}, \quad (1)$$

де A – оптична густина розчину;

k – константа, яка не залежить від довжини хвилі;

λ – довжина хвилі, нм;

n – константа, яка не залежить від співвідношення між розмірами частинок та довжини хвилі падаючого світла.

Це рівняння використовується, якщо радіус частинок складає від 20 до 100 нм (від 1/10 до 1/3 довжини світлової хвилі). При цьому діапазон розмірів частинок майже співпадає з діапазоном розмірів частинок оксидів металів, що, згідно літературних даних, утворюються при використанні гідротермального синтезу.

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Автоклав. Реактор тефлоновий, 2 шт. Спектрофотометр. Кювети. Колба мірна місткістю 100 см^3 , 4 шт. Колба мірна місткістю 50 см^3 , 2 шт. Хімічний стакан місткістю 100 см^3 , 2 шт. Піпетки, 10 см^3 , 2 шт. Скляна паличка, 2 шт. Розчин цирконій (IV) оксихлориду (ZrOCl_2) з концентрацією 50 г/дм^3 . Розчин олова (IV) хлориду (SnCl_4) з концентрацією 50 г/дм^3 .

Опис лабораторної установки

Лабораторна установка являє собою сталеву помпу з тефлоновим реактором та автоклав з нагрівачем.



Рис. 1. Сталева помпа з тефлоновим реактором

Одержання золів оксидів металів

В один тефлоновий реактор ємністю 100 см^3 заливають 50 см^3 розчину ZrOCl_2 , а у другий – 50 см^3 розчину SnCl_4 . Реактори щільно закривають тефлоновими кришками з різьбою і поміщають у сталеву помпу, яку вносять до автоклаву. Нагрівання проводять до температури $140\text{ }^\circ\text{C}$, потім автоклав вимикають і чекають, доки температура не опуститься нижче $100\text{ }^\circ\text{C}$. Потім їх охолоджують під струменем холодної водопровідної води, розкручують і

вміст реакторів (повинен бути каламутним) переливають у хімічні стакани. Одержані золі інтенсивно перемішують скляною паличкою.

Вимірювання розмірів частинок оксидів металів турбідиметричним методом

Проводять турбідиметричне вимірювання розмірів частинок оксидів металів у золях за допомогою спектрофотометру. Для цього одержаний зразок золю переносять до кювети ($l=10$ мм), яку поміщають у відсік вимірювання спектрофотометра. Вимірюють значення оптичної густини золю у діапазоні 400-600 нм з кроком 25 нм, щоразу обнулюючи значення оптичної густини після зміни довжини хвилі. Експериментальні дані заносять до табл. 1.

Таблиця 1. Експериментальні дані

Довжина хвилі (λ), нм	Оптична густина (A)	$\lg \lambda$	$\lg A$
400			
425			
450			
475			
500			
525			
550			
575			
600			

Визначення показника заломлення одержаних «білих» золів

Для обробки експериментальних даних використовують логарифмічну форму рівняння (2.1). Після логарифмування ця формула набуває вигляду:

$$\lg A = n \cdot \lg \lambda + \lg k. \quad (2)$$

За допомогою логарифмічної форми рівняння Геллера та одержаних експериментальних даних будують прямолінійний графік залежності $\lg A = f(\lg \lambda)$. За побудованим графіком визначають показник заломлення n як

тангенс кута нахилу прямої до додатного напрямку осі абсцис. За отриманим значенням n визначають відповідний йому Z (табл. 2).

Таблиця 2. Відповідність показника заломлення коефіцієнту Z

n	Z
3,812	2
3,868	2,5
3,573	3
3,436	3,5
3,284	4
3,06	5
2,659	6
2,457	7
2,329	8

Розрахунок радіусу частинок «білих» золів

За знайденим значенням показника заломлення n розраховують радіус частинок «білих» золів з рівняння [2]:

$$Z = 8\pi r / \langle \lambda \rangle, \quad (3)$$

де Z – коефіцієнт, який характеризує відношення розміру частинок до довжини хвилі (визначається з табл. 1),

r – середній радіус частинок, нм,

$\langle \lambda \rangle$ – середнє арифметичне довжин хвиль, нм.

Одержані значення середніх радіусів частинок (r) заносять до табл. 3. У формулі (2.3) припускається, що частинки дисперсної фази мають сферичну форму.

Таблиця 3. Радіуси частинок «білих» золів

Формула речовини дисперсної фази	Середній радіус частинок (r), нм
ZrO ₂	
SnO ₂	

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Виконувати правила роботи з нагрівальними приладами, що працюють під тиском.
2. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
3. Необхідно проявляти обережність при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. В чому полягає мета роботи? Навести вимоги техніки безпеки при виконанні роботи.
2. Що таке «білі» золі?
3. На чому оснований турбідиметричний метод аналізу?

Захист роботи

1. В чому полягає гідротермальний метод?
2. Опишіть хімізм перетворень, що перебігають під час одержання золів ZrO₂ і SnO₂ гідротермальним методом.
3. Які ще методи одержання наночастинок Ви знаєте?
4. Чому турбідиметричний метод полягає саме в оцінці розмірів наночастинок, а не у вимірюванні?

Лабораторна робота № 3. Синтез стануму (IV) оксиду темплатним золь-гель методом та визначення його питомої площі поверхні

Мета роботи: синтезувати стануму (IV) оксид золь-гель методом без та з використанням темплата, визначити та порівняти питому площу поверхню одержаних зразків.

Стислі теоретичні відомості

Стануму (IV) оксид (SnO_2) привернув до себе значну увагу вчених-хіміків через його застосування у виробництві літій-іонних акумуляторів, сонячних батарей та каталізаторів, газових датчиків. Але для ефективного його використання у зазначених областях необхідно щоб він був у нанокристалічному стані та мав високу питому площу поверхні [59].

Властивості, які визначають потенційні сфери застосування оксиду стануму (IV) та матеріалів на його основі, залежать значною мірою від способів його отримання. Вплив методів синтезу на такі важливі параметри наноструктурованих матеріалів, як розмір, кристалічність структури, морфологія та чистота.

Найбільш розповсюдженими способами одержання нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) є рідкофазні методи хімії: хімічне осадження з водних і неводних розчинів, золь-гель технологія з різними варіаціями, що мають у своїх схемах, як правило, стадію розкладання хімічно нестабільних сполук стануму, та газофазні методи: фізичного (PVD) та хімічного (CVD) осадження з газової фази [60].

Серед рідкофазних методів найбільше поширення отримали золь-гель технології, що ґрунтуються на методах колоїдної хімії. Вихідні колоїдні розчини, що використовують у даній технології для синтезу різних неорганічних речовин, складаються з дуже дрібних частинок ($10\ldots 100\text{\AA}$), які при висушуванні по-різному розподіляються у просторі, і, таким чином, можна отримати найрізноманітніші за властивостями матеріали. В основі

процесів, що перебігають у золь-гель технології, лежить перехід від колоїдного розчину (золю) до колоїдного осаду (гелю).

Гелеутворення може бути організовано різними способами та призводить або до міцелярних, або до полімерних гелів. У першому випадку умови осадження визначаються наявністю у розчині електролітів, які нейтралізують подвійний електричний шар на поверхні міцел, або просторовими факторами, пов'язаними з асоціацією та злипанням частинок (обидва процеси ускладнюють міцелоутворення). У другому випадку визначальними параметрами є глибина та швидкість протікання хімічних реакцій, що регулюють ріст та розгалуженість полімерного ланцюга. У полімерних системах гель побудований з довголанцюгових молекул, які зшиваються одна з одною, утворюючи щільні сітки. Міцелярні гелі складаються з окремих колоїдних частинок, які утворюють за рахунок водневих зв'язків або електростатичної взаємодії розгалужені ланцюги.

Золь-гель спосіб реалізується шляхом гідролізу та наступної поліконденсації прекурсорів SnO_2 у водному та спиртово-водних середовищах. Як прекурсори для одержання наноструктур SnO_2 використовують стануму (IV) хлорид. Суттєвою перевагою методу золь-гель технології є можливість досягнення високої однорідності матеріалів. При цьому всі вихідні речовини знаходяться у рідкій фазі, а, отже, їх змішування реалізується на молекулярному рівні, завдяки чому і досягається високий ступінь однорідності. Таким чином, можна забезпечити високу якість матеріалів по чистоті, складу та однорідності структури і створити високорозвинену поверхню матеріалу.

Досить багатообіцяючою є 1D структура, так званий ниткоподібний SnO_2 . Зазвичай 1D наноструктури SnO_2 синтезують CVD, випаровуючи чисті порошки стануму, стануму (II) або стануму (IV) оксидів або їх суміші із подальшою конденсацією. Проте, для проведення зазначених процесів необхідною умовою є забезпечення температур порядку 900°C та вище [61].

Для отримання в процесі золь-гель синтезі оксидів металів структур з певною морфологією та високими структурно-сорбційними характеристиками, додають різноманітні темплати, завдяки чому метод, в якому використовують темплати, набув назву – темплатний синтез. Темплатним синтезом називають процеси, що відбуваються під впливом тих чи інших факторів просторового обмеження, які дозволяють керувати структурою утвореної фази, яка задається за допомогою своєрідного шаблону – темплата. У випадку синтезу 1D наноструктур шаблон забезпечує канали для напрямку росту або осадження матеріалів у 1D вигляді. Взагалі вплив темплата може бути найрізноманітнішим (рис. 1) [62].

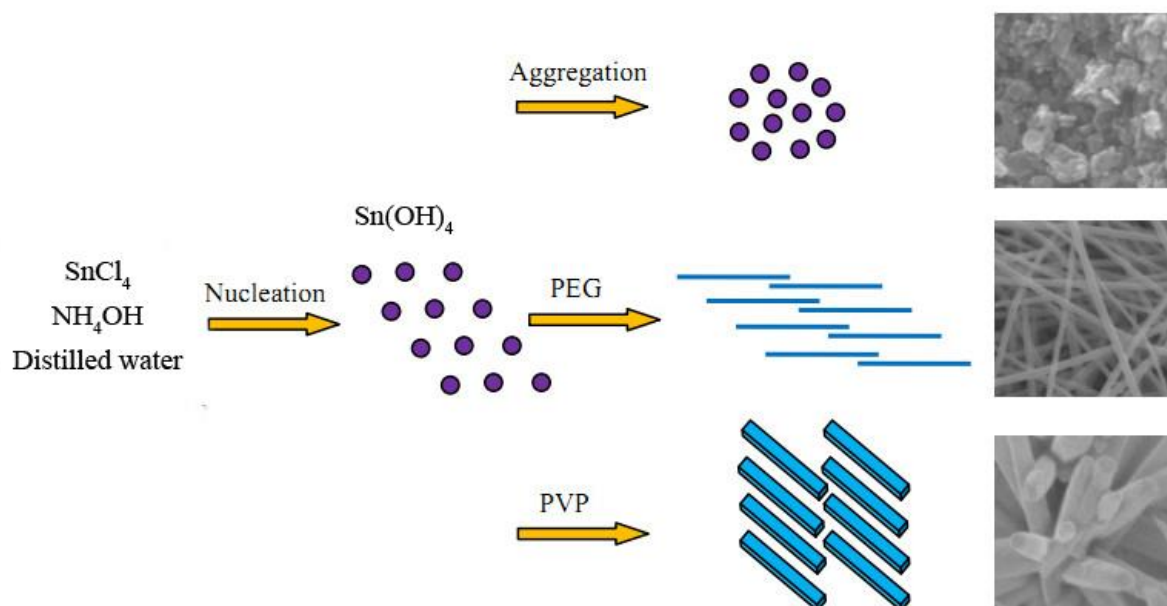


Рис. 1. Вплив темплатів на морфологію отриманого матеріалу

Серед темплатів найбільшої популярності набули неіоногенні поверхнево-активні речовини, зокрема, поліетиленгліколь. Поліетиленгліколь завдяки свої будові «вишиковують» зародки стануму (IV) гідроксиду у лінію уздовж своїх молекул, що й сприяє утворенню ниткоподібної структури.

Як відомо, ниткоподібні структури мають високі значення питомої площі поверхні. Такі характеристики матеріалів, як каталітична активність, електростатичні властивості порошків, світлорозсіювання, здатність до

агломерації, здатність утримувати вологу, термін зберігання та безліч інших властивостей сильно пов'язані зі значенням питомої площі поверхні. Тому визначення питомої площі поверхні є одним з найбільш поширених методів дослідження показників дисперсності наноматеріалів. Питому поверхню виражають відношенням загальної поверхні пористого або диспергованого тіла до його маси, або, рідше, одиниці об'єму.

Зазвичай розділяють зовнішню та внутрішню питому поверхню. Таке розділення у певній мірі умовне. Проте під зовнішньою зазвичай розуміють загальну поверхню всіх частинок з врахуванням їх шорсткості, під внутрішньою – загальну поверхню всіх глибоких тріщин, пор, відкритих до поверхні. Закриті пори, недоступні для проникнення у них молекул газу або рідини, при цьому не враховуються. Загальна поверхня дорівнює сумі зовнішньої та внутрішньої. У той час як зовнішню поверхню можна визначити з допомогою мікроскопічних методів аналізу, для визначення внутрішньої поверхні найбільш точними і широко поширеними на сьогодні є адсорбційні методи.

Експериментальна частина

Прибори, посуд, реактиви

Термостат. Ваги електронні (дискретність 0,01 г). Ваги аналітичні. Компресор. Ділильна воронка (титрувальна бюретка). Лійка Бюхнера. Сушильна шафа. Муфельна піч. Рефрактометр. Скляна паличка (шпатель). Мірний циліндр, 100 см³. Конічна термостійка колба. Циліндрична ємність з фільтром Шотта. Чашка Петрі. Ступка з товчачиком. Керамічний термостійкий човник (чашка). Ексикатор з бензолом. Бюкс. Пробірка з притертою кришкою. Папірець індикаторний універсальний. Фільтр паперовий. Кристалічний стануму (IV) хлориду пентагідрат — $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Поліетиленгліколь (ПЕГ) кристалічний. Водний розчин аміаку, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$. Розчин нітрату срібла, $C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ н}$. Толуол. Ізооктан.

Синтез стануму (IV) оксиду

Розраховують необхідну наважку кристалогідрату для приготування 100 см³ 0,5 М розчину стануму (IV) хлориду, зважують розраховану кількість SnCl₄·5H₂O на електронних вагах та розчиняють у ~ 75 см³ дистильованої води (у разі необхідності суміш підігріти). Отриманий розчин кількісно переносять до мірної колби об'ємом 100 см³ та крапельничкою доводять меніск до позначки. Приготований таким чином розчин виливають у конічну колбу та за вказівкою викладача додають певну масу темплату: ПЕГ1500, ПЕГ6000 або ПЕГ10000. Перемішують суміш до повного розчинення.

Синтез проводять на установці, зображеній на рис. 2. Сполучають реактор із компресором резиноюю трубкою та вмикають останній. Приготований розчин переносять до реактора, який закріплюють на штативі у завчасно увімкненому термостаті як показано на рисунку. Витримують 15... 20 хвилин задля підігріву розчину до температури проведення процесу (за вказівкою викладача). Ділильну лійку встановлюють над реактором та наповнюють розчином аміаку (~ 35 см³). Відкривають лійку таким чином, щоб швидкість витікання аміачної води становила приблизно 1 краплю у три секунди.

Синтез закінчують, коли значення рН сягне 7-8. Після цього перекривають краник лійки, зливають залишки розчину аміаку в ємність та витримують отриману суміш у термостаті протягом двох годин.

Після витримки у термостаті реакційну суміш фільтрують через паперовий фільтр на лійці Бюхнера. Отриманий на фільтрі осад промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-йони (реакція з нітратом срібла), висушують у чашці Петрі за кімнатної температури протягом 11 год, після чого витримують у сушильній шафі за температури 100 °С протягом двох годин.

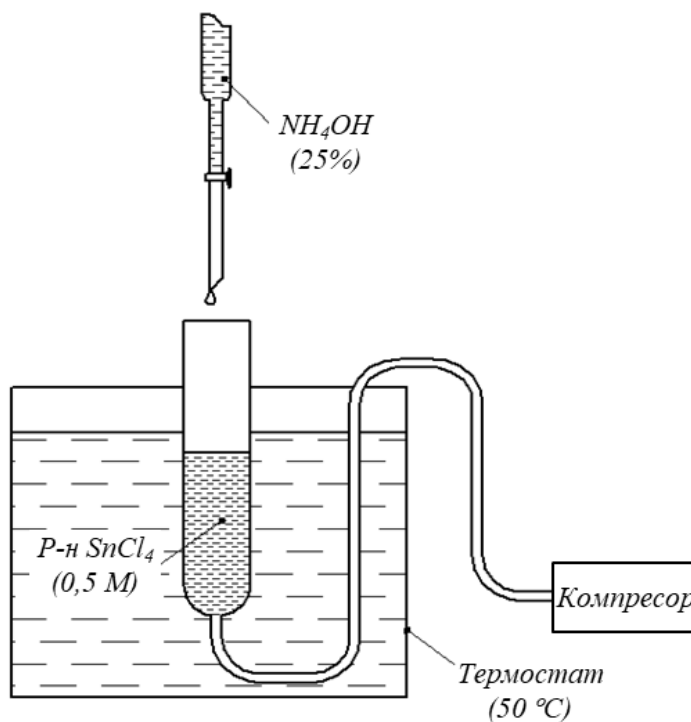


Рис. 2. Установка для синтезу стануму (IV) оксиду

Отримані на цьому етапі кристали зважують з метою визначення виходу реакції:

$$\Phi = \text{_____} \%$$

Кінцева термообробка полягає у прожарюванні розмеленого у ступці осаду за температури 350 °С протягом однієї години.

Визначення питомої площі поверхні зразків методом адсорбції бензолу з газової фази

Перед початком досліджень наважки зразка масою ~ 1 г, взяті із точністю до 0,001 г, поміщають у попередньо зважені (разом з кришкою) скляні бюкси і висушують з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури 100-150 °С впродовж 1 години.

Бюкс з наважкою поміщають в ексикатор з бензолом і через кожні 30 хвилин зважують на аналітичних вагах до встановлення постійної маси. Після цього проводять розрахунок питомої площі поверхні (S_{um} , м²/г) за формулою [63]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}}, \quad (1)$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м²;

$g_{\text{сорб}}$ – маса наважки, г;

$M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

Визначення питомої площі поверхні зразків методом адсорбції толуолу із розчинів його в ізооктані

Перед початком досліджень наважки зразка масою ~1 г, взяті із точністю до 0,001 г, поміщають у попередньо зважені (разом з кришкою) скляні бюкси і висушують з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури 100-150 °С впродовж 1 години.

Наважку SnO₂ поміщають у пробірку з притертою пробкою, приливають 3 см³ розчину, що містить 40% об. толуолу та 60% об. ізооктану (показник заломлення $n_{D(6)} = 1,4329$). Після встановлення адсорбційної рівноваги (через 24 години) визначають показник заломлення розчину та розраховують питому поверхню за формулою [64]:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m \cdot 10^{-20} = \frac{V \cdot (n_{D(6)} - n_{D(p)}) \cdot \rho_T}{g \cdot 100 \cdot k \cdot (1 - c) \cdot M}, \quad (2)$$

$$= 47400 \cdot (V / g) \cdot (n_{D(6)} - n_{D(p)})$$

де a_m – кількість адсорбованого толуолу, моль/г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

$\omega_m = 53$ Å;

V – об'єм вихідного розчину толуолу в ізооктані, см³;

g – наважка сорбенту, г;

$n_{D(6)}$ та $n_{D(p)}$ – показники заломлення вихідного та рівноважного розчинів;

ρ_T – густина толуолу, 0,86694 г/см³;

k – зміна коефіцієнту рефракції при зміні концентрації толуолу на 1% (об.), 0,001054;

c – об'ємна доля толуолу у розчині, 0,4;

M – молярна маса толуолу, 92 г/моль.

За одержаними значеннями питомої поверхні, припускаючи, що частинки мають сферичну форму, розраховують діаметр частинок оксиду стануму (IV) за формулою:

$$d = \frac{6}{S_{\text{um}} \cdot \rho_{\text{SnO}_2}}, \quad (3)$$

де ρ_{SnO_2} – густина оксиду стануму (IV), 7,036 г/см³.

Всі отримані експериментальні результати оформлюють у табл. 1.

Таблиця 1. Експериментальні результати

Зразок	Температура, К	Вихід, %	Питома площа поверхні за бензолом, м ² /г	Питома площа поверхні за толуолом з ізооктаном, м ² /г

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Виконувати правила роботи з електричними нагрівальними приладами.
2. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
3. Необхідно проявляти обережність при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Охарактеризуйте золь-гель та темплатний методи синтезу.
2. Наведіть методи визначення питомої площі поверхні.
3. Чим різняться методи визначення питомої площі поверхні за бензолом та толуолом?

Захист роботи

1. Надайте визначення 0D, 1D, 2D та 3D наноструктурам?
2. Наведіть області застосування стануму (IV) оксиду.
3. Приведіть методи впливу на властивості речовини.
4. Наведіть методи синтезу SnO_2 , за яких можливо отримати порошки з різними властивостями.

Лабораторна робота № 4. Синтез стануму (IV) оксиду та дослідження його оптичних властивостей

Мета роботи: синтезувати стануму (IV) оксалату методом паро-газового транспорту; визначити край власного поглинання та розрахувати ширину забороненої зони.

Стислі теоретичні відомості

Оксиди металів складають основу сучасних різноманітних інтелектуальних та функціональних матеріалів та пристроїв за рахунок можливості регулювання їх фізико-хімічних властивостей. Функціональні властивості оксидів металів залежать від багатьох хімічних та структурних характеристик: хімічного складу, різного роду дефектів, морфології, розміру частинок, питомої площі поверхні і т.д. Змінюючи будь-яку з цих характеристик, можна керувати електричними, оптичними, магнітними та хімічними властивостями. Унікальні характеристики оксидів металів роблять

їх найбільш різноманітним класом матеріалів з властивостями, що охоплюють практично всі аспекти матеріалознавства та фізики в областях провідності, сегнетоелектрики та магнетизму [65].

Серед металоксидних напівпровідників станум (IV) оксид є найбільш досліджуваним і популярним у літературі завдяки технологічності та низькій вартості, високій хімічній стабільності, механічній міцності, термостійкості, високій адгезії до скла та інших підкладок [66]. SnO_2 належить до класу матеріалів, які поєднують високу електричну провідність (напівпровідник *n*-типу провідності з шириною забороненої зони 3.6 eV при 300 K [67]) з рядом функціональних властивостей – низьким електричним опором, високою оптичною прозорістю у видимій області спектру, хімічною стабільністю за високих температур тощо [68].

Для одержання стануму (IV) оксиду застосовують різні методи: золь-гель технологію, паро-газовий транспорт, гідротермальний метод, термічне випаровування. Серед великої кількості підходів метод паро-газового транспорту (метод CVD) заслуговує особливої уваги, оскільки забезпечує високу продуктивність при відносній простоті та доступності. Крім того, даний метод дозволяє отримувати монокристали SnO_2 контрольованої і різноманітної морфології з високим ступенем кристалічності [69].

Метод CVD реалізується в інертній атмосфері за підвищених температур (до 1300 °C). Як вихідні речовини застосовують металічне олово, стануму (II) оксид, суміш порошків вуглецю та стануму (IV) оксиду [70].

Оптичні та електричні властивості стануму (IV) оксиду встановлюються за шириною забороненої зони. Ширина забороненої зони напівпровідника може бути визначена за довжиною хвилі, що відповідає краю власного поглинання, сутність якого полягає у наступному [71]. При падінні монохроматичного світла інтенсивністю I_0 на тонку плівку напівпровідника, частина падаючого світла відбивається, частина поглинається у ній, а частина, інтенсивністю I , проходить через плівку. Для тонкої плівки товщиною d справедливим є закон Бугера:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot d), \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання.

Рівняння (1) можна переписати наступним чином:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (2)$$

Таким чином, якщо експериментально визначити падаючу інтенсивність I_0 , інтенсивність I , що проходить через плівку, та товщину плівки d , то можна вирахувати значення коефіцієнта поглинання α . Зробивши це для декількох довжин хвиль λ та побудувавши залежність коефіцієнтів поглинання від довжини падаючого світла (рис. 1), можна знайти значення краю власного поглинання $\lambda_{\text{гр}}$. Залежність $\alpha=f(\lambda)$ є характеристикою матеріалу і відображає можливі типи електронних переходів у ньому.

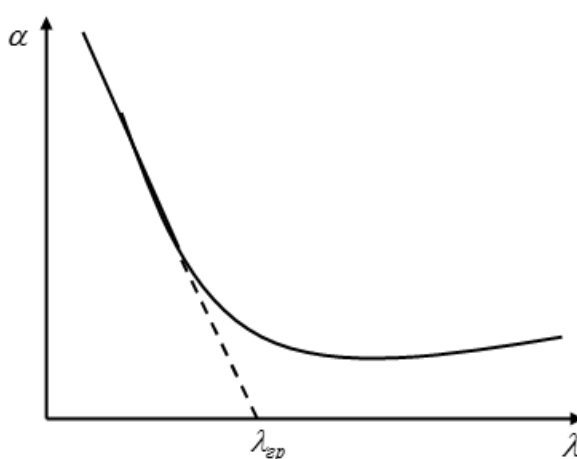


Рис. 1. Залежність коефіцієнта поглинання від довжини хвилі (спектр поглинання)

По мірі того як енергія кванта $h\nu$ зменшується та наближається до ширини забороненої зони, коефіцієнт поглинання кристалу зменшується, тобто інтенсивність світла, що проходить, безперервно зростає. При $h\nu = \Delta E$ коефіцієнт поглинання $\alpha=0$ і все світло (за виключення відбитого) проходить крізь кристал, так що за подальшого зменшення енергії кванта інтенсивність світла, що проходить крізь кристал, залишається постійною та максимальною. Таким чином, можна вважати, що довжина хвилі $\lambda_{\text{гр}}$, за якої

інтенсивність світла, що пройшло, перестає залежати від λ , і буде відповідати ширині забороненої зони, яка визначається за формулою:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_{cp}}, \quad (3)$$

де h – стала Планка;

ν – енергія фотона, $\nu = \frac{c}{\lambda}$;

c – швидкість світла.

Для визначення ширини забороненої зони за спектром поглинання необхідно побудувати графік залежності квадрату добутку коефіцієнта поглинання на енергію кванта $(\alpha h\nu)^2$ від енергії кванта $h\nu$ (рис. 2), видокремити на ньому лінійну ділянку і екстраполювати її до перетину з віссю абсцис. Точка перетину прямої з віссю дозволяє визначити ΔE .

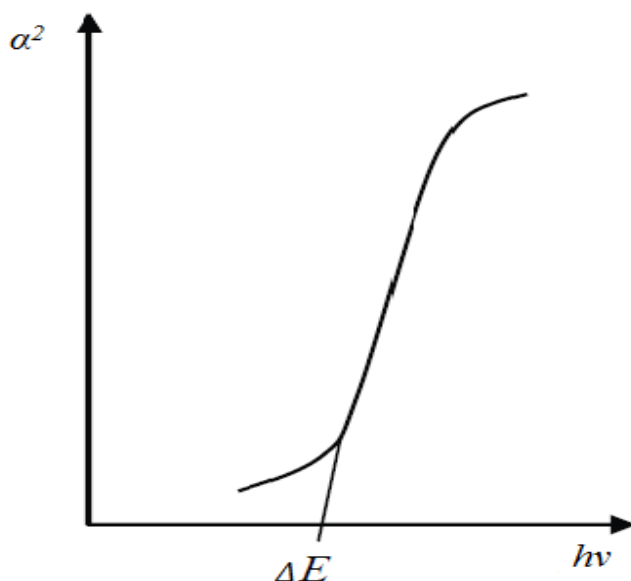


Рис. 2. Графічний метод визначення ширини забороненої зони

Експериментальна частина

Прибори, посуд, реактиви

Ваги технічні. Ваги аналітичні. Водяна баня. Вакуум-фільтруюча установка. Ультразвуковий іонізатор. Сушильна шафа. Лампа. Трубочата піч.

Спектрофотометр. Колба термостійка місткістю 250 см³. Колба термостійка місткістю 500 см³. Фарфорова чаша. Човник. Кварцова трубка. Пробірка. Піпетка місткістю 5 см³. Кварцові кювети – 2 шт. Папір фільтрувальний. Стануму (IV) хлорид. Натрію оксалат. Нітрат срібла. Етиловий спирт. Азот.

Синтез стануму (II) оксалату

Стануму (II) оксалат отримують шляхом зливання гарячих розчинів стануму (II) хлориду $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та натрію оксалату $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Необхідну наважку натрію оксалату з врахуванням півторакратного надлишку натрію оксалату на 20 г SnCl_2 розраховують за хімічним рівнянням (скласти самостійно).

Наважки вихідних реагентів розчиняють в 200 см³ дистильованої води і нагрівають на водяній бані. При досягненні температури 333 – 343 К розчини зливають (до розчину стануму (II) хлориду доливають розчин натрію оксалату). Одержаний розчин охолоджують під струменем теплої, а потім холодної води. Відділення отриманого осаду проводять у вакуум-фільтруючій установці з використанням двох-трьох фільтрів «зелена стрічка». Отриманий на фільтрі осад промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-йони (реакція з нітратом срібла), висушують у сушильній шафі за температури 378 К протягом двох годин та зважують на технічних вагах.

Вихід продукту визначають за формулою:

$$\Phi = (m_{\text{пр}} / m_{\text{теор}}) \cdot 100\%, \quad (4)$$

де $m_{\text{пр}}$ – маса отриманого порошку, г;

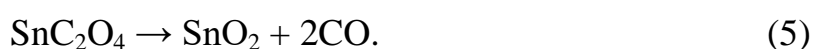
$m_{\text{теор}}$ – теоретично можлива маса порошку, розрахована за хімічними рівняннями, г.

Синтез стануму (IV) оксиду

Для одержання стануму (IV) оксиду методом паро-газового транспорту кварцову підкладку з наважкою стануму (II) оксалату вносять у кварцову трубку (рис. 3), яку поміщають у трубчасту піч таким чином, щоб наважка

розташовувалась у центрі трубчастої печі. До кінців кварцової трубки під'єднують шланги подачі азоту. Закріпивши редуктор, починають повільно та обережно відкривати вентиль балона, повертаючи махових проти часової стрілки. Коли манометр високого тиску на редукторі покаже тиск газу у балоні, з допомогою регулювального гвинта редуктора випускають газ встановлюють необхідну витрату газу (за вказівкою викладача).

Розкладання стануму (II) оксалату відбувається протягом 1 години за температури 1123 K за наступною реакцією:



Одержаний порошок SnO_2 охолоджують, зважують на технічних вагах і визначають вихід продукту за формулою (4).



Рис. 3. Лабораторна установка для одержання ниткоподібних кристалів станум (IV) оксиду

Визначення ширини забороненої зони одержаного зразку стануму (IV) оксиду оптичним методом за спектрами поглинання

Вимірювання проводять на спектрофотометрі UV-5800 PC (технічні характеристики наведені у Додатку 1). Управління спектрофотометром реалізують з допомогою спеціального програмного забезпечення у середовищі MS Windows, підключення до комп'ютера здійснюється через USB-кабель (Опис програмного забезпечення міститься у Додатку 2).

Вмикають пристрій у мережу і дають йому прогрітись 10-15 хв. Тим часом готують розчин стануму (IV) оксиду в етиловому спирті з концентрацією 1 г/дм^3 , одержаний розчин диспергують на ультразвуковій бані впродовж 5 хвилин, після чого вносять у кварцову кювету. Поміщають кювету зі зразком та кювету з дистильованою водою (порівняння) до камери пристрою, підключають спектрофотометр до комп'ютера і запускають програмне забезпечення. Вимірювання коефіцієнту поглинання проводять у діапазоні довжин хвилі 200-900 нм. Перед початком вимірювання коефіцієнтів поглинання підготовленого зразку здійснюють автоматичне калібрування пристрою за допомогою кювети порівняння.

Після завершення вимірювання спектрів поглинання переносять одержані дані у книгу MS Excel. Розраховують значення $(\alpha h\nu)^2$ та $h\nu$ та переносять отримані дані у табл. 1. Будують графічну залежність $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ та визначають ширину забороненої зони зразку стануму (IV) оксиду.

Таблиця 1. Експериментальні результати

№	Довжина хвилі, нм	Довжина хвилі, м	Коефіцієнт поглинання (Abs1)	Коефіцієнт поглинання (Abs...)	Abs1		Abs...	
					$(\alpha h\nu)^2$	$h\nu$	$(\alpha h\nu)^2$	$h\nu$
1								
2								
3								

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
2. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами, електричними приладами та газовими балонами.

3. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячої фарфорової чаші із сушильної шафи та кварцового реактору з трубчатої печі користуйтеся металічним захватом.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Мета роботи. Техніка безпеки.
2. Сфери застосування оксиду стануму (IV).
3. Методи одержання оксиду стануму (IV).
4. До якого типу напівпровідників (вузькозонні чи широкозонні) належить стануму (IV) оксид? Чому?

Захист роботи

1. Напишіть реакцію утворення оксалату стануму з хлориду стануму (II).
2. Розрахувати необхідну наважку для приготування розчину хлориду стануму (IV) у сумуші етанол : вода з концентрацією 0,5 моль/дм³.
3. Методика синтезу оксиду стануму (IV) золь-гель технологією (розчинник етанол).
4. З якою метою у золь-гель технології розчини піддають старінню (витримці на повітрі)? Які процеси при цьому можуть перебігати?
5. Яка мета застосування ультразвукового іонізатора?

Лабораторна робота № 5. Синтез титану (IV) оксиду та дослідження його адсорбційних і фотокаталітичних властивостей

Мета роботи: синтезувати серію зразків сорбентів-фотокаталізаторів на основі титану (IV) оксиду сульфатним методом; дослідити їх сорбційні та фотокаталітичні властивості; виявити вплив умов синтезу на сорбційно-фотокаталітичні характеристики зразків титану (IV) оксиду.

Стислі теоретичні відомості

Титану (IV) оксид існує у вигляді декількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали з тетрагональною сингонією – анатаз, рутил (рис. 1, а і б) та ромбічною сингонією – брукіт (рис. 2). Штучно отримані ще дві модифікації високого тиску – ромбічна IV та гексагональна V.

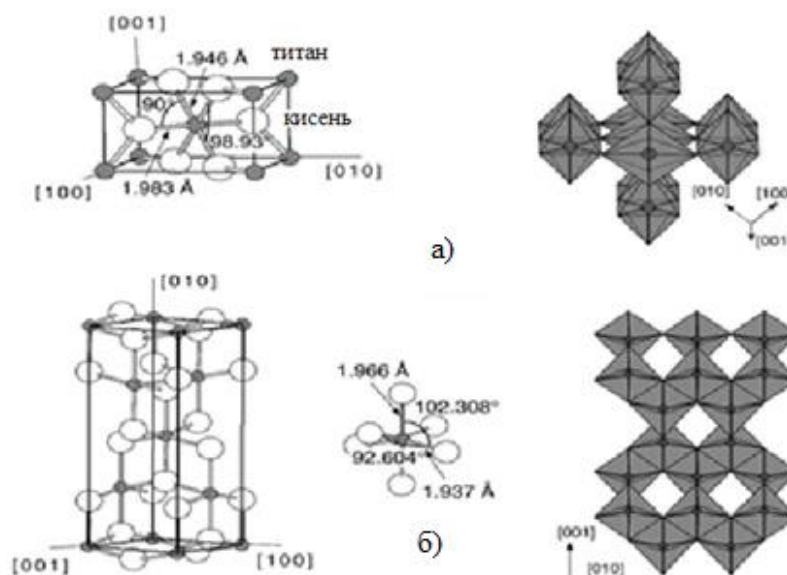


Рис. 1. Кристалічна структура: а – анатазу; б – рутилу [72]

Під час нагрівання і анатаз, і брукіт перетворюються на рутил (температури переходу 400-1000 °С та близько 750 °С, відповідно). Основою структур цих модифікацій є октаедри TiO_6 , тобто кожний йон Ti^{4+} оточений шістьма йонами O^{2-} , а кожний йон O^{2-} оточений трьома йонами Ti^{4+} . Октаедри розташовані таким чином, що кожний йон кисню належить трьом октаедрам. В анатазі на один октаедр приходяться 4 спільних ребра, у рутилі – 2.

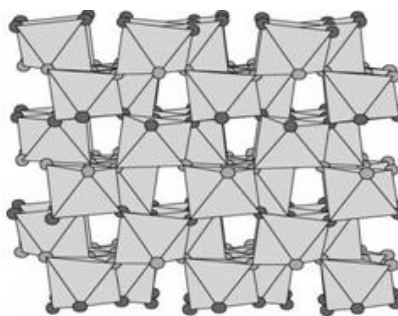


Рис. 2. Кристалічна структура брукіту [73]

Відкриття Фудзісімою та Хондою у 1972 році явища фотокаталітичного розкладу води на TiO_2 -електроді, опромінену ультрафіолетом, дало поштовх для поглибленого дослідження фізико-хімічних властивостей титану (IV) оксиду, розробки способів одержання порошкових матеріалів з частинками нанометрового масштабу, пошуку нових областей його використання. До зазначеного часу комерційний титану (IV) оксид застосовувався переважно як пігмент у лакофарбових та полімерних матеріалах, стоматологічних пастах і як компонент сонцезахисної косметики. Крім того, титану (IV) оксид використовується для виготовлення на його основі фотонних функціональних матеріалів для сучасних оптичних приладів, плівкового електрохромного покриття, газових сенсорів, адсорбентів для накопичення та зберігання водню [72].

На сучасному етапі розвитку науки фотокаталіз визначають як «зміну швидкості або збудження хімічних реакцій під дією світла у присутності речовин (фотокаталізаторів), що поглинають кванти світла та приймають участь у хімічних перетвореннях учасників реакції, багаторазово вступаючи з ними у проміжні взаємодії та регенеруючи свій хімічний склад після кожного циклу таких взаємодій» [74].

Механізм формування фотоактивної поверхні каталізатору включає утворення дірок у валентній зоні (h^+_{VB}) і електронів у зоні провідності (e^-_{CB}) за рахунок поглинання фотону енергії, яка більше або дорівнює ширині забороненої зони ($h\nu \geq E_{\text{BG}}$) напівпровідника (ширина забороненої зони для рутилу становить 3,0 eV, для анатазу – 3,2 eV) [30]. При цьому, дірки сприяють утворенню гідроксильних радикалів і окисленню органічних сполук, а електрони – супероксидних радикалів і реакціям розкладання та окислення. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур (зокрема, TiO_2) характеризується гідроксильними і супероксидними радикалами, отримання яких схематично зображено на рис. 3.

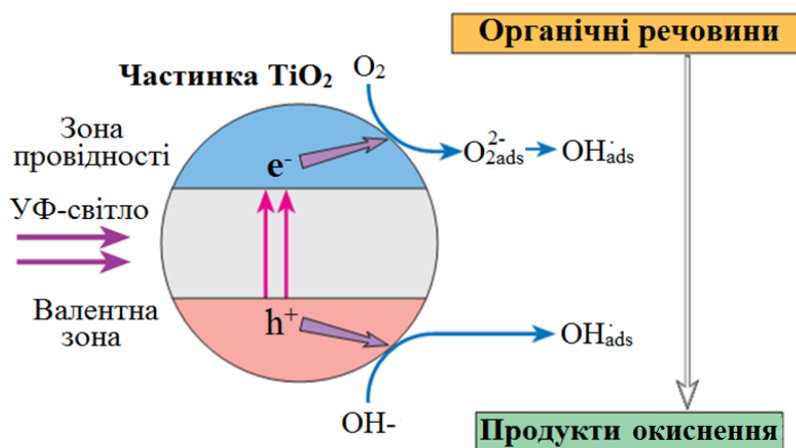
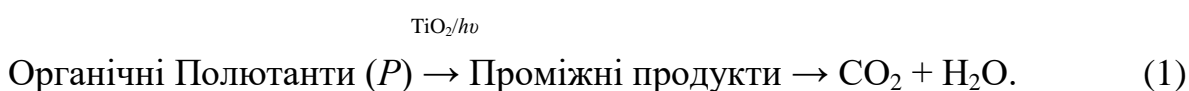


Рис. 3. Механізм фотоактивації і фотокаталізу на поверхні TiO_2 [29]

Утворенні гідроксильні і супероксидні радикали вступають у реакції з органічними поллютантами і відбувається окислення останніх. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних поллютантів можна представити як:



Практично TiO_2 як фотокаталізатор використовують у наступних напрямках [73].

Очистка повітря від органічних домішок. На поверхні TiO_2 можуть бути окиснені до CO_2 та H_2O практично будь-які органічні сполуки. Якщо до складу сполук входять нітроген або атоми галогену X, то у продуктах реакції будуть спостерігатися домішки HNO_3 та HX .

Самоочисні скла. TiO_2 – сполука, прозора для видимого світла, тому тонкі плівки з TiO_2 , нанесені на скло, непомітні для ока. А саме скло, покрите тонкою плівкою TiO_2 , здатне самоочищуватись під дією світла від органічних забруднень за рахунок фотокаталітичного процесу окиснення.

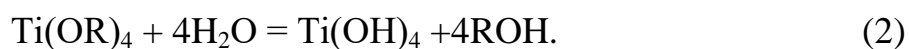
Дзеркала та скло, що не запотівають. Запотівання скла пов'язане з поганою змочуваністю поверхні, тобто утворенням на поверхні крапельок води, що розсіюють світло. Найчастіше поверхня скла або дзеркала погано змочується через забруднення органічними речовинами, що потрапляють на

них з повітря або при дотику, наприклад, руками. Тонка прозора плівка фотоактивного TiO_2 під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується та вода, що потрапляє на таку поверхню, не збирається у краплі, а розтікається по поверхні, а потім випаровується.

Використання фотокаталізаторів для очистки води. Так само, як і у повітрі, у воді органічні домішки, потрапивши на поверхню частинки TiO_2 , можуть бути окиснені до CO_2 та води. Найбільш перспективне використання TiO_2 для очистки стічних вод у накопичувальних резервуарах та відстійниках. Наприклад, пестициди, що використовують у сільському господарстві, у водоймах руйнуються протягом кількох місяців. Додавання невеликих кількостей нешкідливого TiO_2 дозволяє скоротити цей час до кількох днів без використання штучних джерел світла.

Існує декілька методів одержання TiO_2 , найбільш розповсюдженими з яких представлені нижче [29].

Золь-гель метод одержання титану (IV) оксиду поєднує процеси хімічного перетворення розчинів солей титану або титанорганічних речовин у гідроксид титану $\text{Ti}(\text{OH})_4$:



і його подальшу поліконденсацію з утворенням колоїдних частинок У порівнянні з іншими методами золь-гель технології дають можливість впливати на структуру та морфологію частинок TiO_2 , оптимізувати енергетичні затрати, а також використовувати просте і доступне технологічне обладнання.

Гідротермальний та розчинотермальний методи застосовують для одержання однорідних та добре закристалізованих наночастинок TiO_2 . Синтез здійснюють у реакторі високого тиску. За підвищеного тиску має розвиток процес переходу солі титану у нанодисперсний порошок TiO_2 , оминаючи стадію перетворення солі у гідроксид:



Розчинотермальний метод забезпечує більш високу ступінь кристалічності синтезованому TiO_2 , а також розмірну однорідність наночастинок, аніж гідротермальний.

Темплатний метод знайшов застосування при одержанні титану (IV) оксиду у вигляді нанострижнів, нанотрубок або пористих матеріалів із однорозмірними і зорієнтованими в одному напрямку порами. Синтез таких матеріалів здійснюється з використанням рідкофазних золь-гель технологій в об'ємі пор іншого матеріалу – темплату (анг. template – шаблон, лекало), що має відповідну пористу структуру. Як темплат при одержанні нанострижнів анатазу або рутилу використовують зазвичай пористу мембрану на основі алюмінію оксиду (Al_2O_3 мембрана).

Газофазна конверсія титанвмісного прекурсора базується на осадженні частинок TiO_2 з газової фази. Один із способів газофазного синтезу TiO_2 , що використовується у промисловості, базується на спалюванні TiCl_4 в атмосфері кисню (технологія CVD — Chemical Vapor Deposition) відповідно з рівнянням:



Різновидом газофазної конденсації є плазмохімічний спосіб одержання TiO_2 , який реалізується за рахунок того, що у реакційну суміш, яка містить пару TiCl_4 , водень та кисень інжектують електрони з енергією 450-500 кеВ з частотою подачі імпульсів 0,5 Гц. Взаємодія TiCl_4 з воднем та киснем при інжекції електронного променя носить вибуховий характер.

Сульфатний метод отримання титану (IV) оксиду базується на гідролізі титану (IV) оксосульфату у середовищі сульфатної кислоти за підвищених температур 80-100 °С. При цьому утворюється титану (IV) гідроксид ($\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), який прожарюють і одержують кристалічний порошок TiO_2 (в залежності від температурного режиму – анатазу або рутилу) [52].

Експериментальна частина

Прибори, посуд, реактиви

Магнітна мішалка з підігрівом. Електрична плитка. Сушильна шафа. Фотоелектроколориметр. Ультразвукова баня. Ваги технічні. Ваги аналітичні. рН-метр. Адсорбційно-фотокаталітична установка. Термостійкий скляний реактор. Хімічний стакан місткістю 250 см³. Скляна паличка. Фарфорова чаша. Термометр. Вакуум-фільтруюча установка. Ексикатор з бензолом. Папір фільтрувальний. Оксосульфат титану. Сульфатна кислота. Метиленовий блакитний. Метиленовий червоний.

Схема установки для синтезу титану (IV) оксиду сульфатним методом

Для синтезу титану (IV) оксиду сульфатним методом використовують лабораторну установку, яка зображена на рис. 4. Вона складається із магнітної мішалки з підігрівом (або електричної плитки) 1, термостійкого скляного реактора 2, в який поміщено магніт у тефлоні 3, а також термометр 4. Лабораторна установка обладнана повітряним холодильником 5.

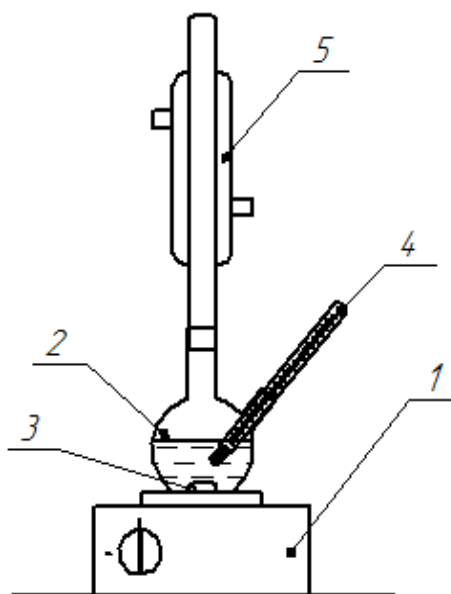


Рис. 4. Схема лабораторної установки: 1 – магнітна мішалка; 2 – термостійкий скляний реактор; 3 – магнітний елемент у тефлоні; 4 – термометр; 5 – повітряний холодильник

Методика синтезу титану (IV) оксиду

Наважку вихідного оксосульфату титану масою 5,00 г за допомогою сухої хімічної лійки вносять у термостійкий скляний реактор, куди також додають розчин сульфатної кислоти. Для цього концентровану сульфатну кислоту розбавляють водою (Обережно! Наливати кислоту у воду) до певної концентрації (за вказівкою викладача). Приготований таким чином розчин кислоти ємністю 100 см³ вносять у реактор, який легко струшують рукою. Термостійкий скляний реактор обгортають фольгою для теплоізоляції, всередину його поміщають термометр, і ставлять на магнітну мішалку, ввімкнувши підігрів. Синтез сорбенту-фотокаталізатору проводять при значенні температури 50-100 °С і тривалості синтезу 60-120 хв. (за вказівкою викладача). По закінченню процесу вимикають підігрів і мішалку; вміст колби охолоджують під струменем теплої, а потім холодної води. Відділення отриманого осаду проводять у вакуум-фільтруючій установці з використанням двох-трьох фільтрів «зелена стрічка». Отриманий на фільтрі осад промивають водою (п'ятикратним об'ємом води по 100 см³). Промитий зразок сорбенту-фотокаталізатору висушують за температури 100 °С впродовж 2 годин та зважують на технічних вагах.

Вихід продукту визначають за формулою:

$$\Phi = (m_2 / m_1) \cdot 100\%, \quad (5)$$

де m_1 – теоретично можлива маса титану (IV) оксиду, розрахована за хімічними рівняннями (скласти самостійно), г;

m_2 – маса отриманого титану (IV) оксиду, г.

Дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей титану (IV) оксиду

Лабораторна установка для дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей зображена на рис. 5 (а і б відповідно), вона складається з магнітної мішалки 1, скляного стакану 2 ємністю 100 см³ та ультрафіолетової лампи 3.

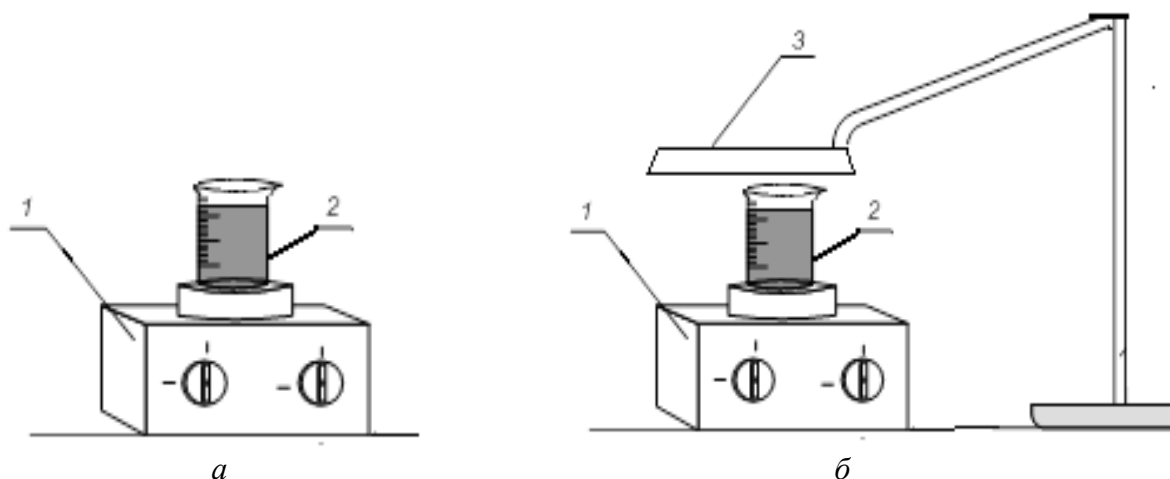


Рис. 5. Лабораторна установка для дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей зразків: *а* – дослідження адсорбційних властивостей, *б* – дослідження каталітичних властивостей

Для визначення сорбційних та фотокаталітичних властивостей отриманого каталізатору спочатку готують розчини барвників. Для цього зважують на аналітичних вагах у скляному бюксі наважку 0,01 г відповідного барвника (метиленового блакитного або метиленового червоного) і кількісно переносять до мірної колби на 1 дм³. Доводять до мітки дистильованою водою, закривають пробкою і ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину приготованого розчину, підбираючи необхідну довжину хвилі та товщину кювети, а також рН отриманого розчину барвника.

Сорбційні властивості фотокаталізаторів досліджують наступним чином. У скляний стакан за допомогою циліндру наливають 50 см³ розчину барвника і додають наважку 0,05 г титану (IV) оксиду зваженого на технічних вагах. Титану (IV) оксид диспергують у розчині барвника на ультразвуковій бані впродовж 5 хвилин, після чого вимірюють рН розчину. Склоаний стакан з суспензією встановлюють на магнітну мішалку і проводять сорбцію протягом 30 хвилин. По завершенню процесу осад відділяють від розчину на центрифугі (час і кількість обертів за вказівкою викладача). В отриманому розчині вимірюють оптичну густину.

Фотокаталітичні властивості фотокаталізаторів досліджують аналогічно, але додатково використовують УФ лампу для опромінення

суспензії (лампу підносять якомога ближче до поверхні стакану, див. рис. 1.3,б).

Адсорбційні і фотокаталітичні властивості титану (IV) оксиду оцінюють за ступенем знебарвлення:

$$X = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \cdot 100\%, \quad (6)$$

де A_0 – оптична густина вихідного розчину барвника;

A_x – оптична густина розчину барвника після сорбції (фотокаталізу).

Визначення питомої площі поверхні зразків

Перед початком досліджень наважку зразка масою ~ 1 г, взяту із точністю до 0,001 г, поміщають у попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс і висушений з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури 100-150 °С впродовж 1 години. Для цього бюкс з наважкою поміщають в ексикатор з бензолом і через кожні 30 хвилин зважують на аналітичних вагах до встановлення постійної маси. Після цього проводять розрахунок питомої площі поверхні ($S_{\text{пит}}$, м²/г) за формулою [63]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}}, \quad (7)$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м²;

$g_{\text{сорб}}$ – маса наважки, г;

$M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

Всі отримані експериментальні результати оформлюють у табл. 1.

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень

Зразок	Питома площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$	Назва барвника	Концентрація вихідного розчину барвника C_0 , мг/дм^3	Оптична густина вихідного розчину барвника A_0	Адсорбційні властивості		Фотокаталітичні властивості	
					Оптична густина після сорбції A_x	Ступінь знебарвлення X , %	Оптична густина після фотокаталізу A_x	Ступінь знебарвлення X , %

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Під час роботи не залишати без догляду лабораторну установку.
2. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячої фарфорової чаші із сушильної шафи користуйтеся металічним захватом.
3. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами та електричними приладами.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Які модифікації титану (IV) оксиду ви знаєте? Перелічіть методи його отримання.
2. В чому полягає мета роботи?
3. Опишіть лабораторну методику отримання титану (IV) оксиду та дослідження його сорбційно-фотокаталітичних властивостей.

Захист роботи

1. Наведіть хімізм сульфатного методу отримання титану (IV) оксиду?
2. Назвіть сфери використання титану (IV) оксиду і на яких

властивостях TiO_2 вони базуються?

3. Охарактеризуйте прийоми, які використовують для отримання тієї чи іншої модифікації титану (IV) оксиду.

Лабораторна робота № 6. Моделювання кінетики та адсорбції барвників з водних розчинів

Мета роботи: дослідити кінетику адсорбції за допомогою моделей псевдо-першого та псевдо-другого порядків, дифузійною моделлю Бойда-Адамсона; визначити адекватні моделі адсорбції, що описують процес вилучення барвників, та визначити термодинамічні величини процесу сорбційного вилучення барвників.

Стислі теоретичні відомості

Адсорбційне очищення при великому асортименті сорбційних матеріалів та обладнання є універсальним методом для очищення як висококонцентрованих, так і низькоконцентрованих стічних вод. Для визначення особливостей перебігу адсорбції поліютантів різного генезису на будь-якому сорбційному матеріалі використовується математичне моделювання.

Математичні моделі кінетики базуються на відповідності швидкості адсорбції швидкості найбільш повільної стадії. Лімітування адсорбції зазвичай визначається інтенсивністю дифузії у зовнішній плівці гранули сорбенту та в всередині пористої структури сорбенту [75]. Для опису кінетики адсорбційного вилучення поліютантів з водних систем використовують моделі псевдо-першого, псевдо-другого порядків та дифузійну модель Бойда-Адамсона.

В основу моделі псевдо-першого порядку покладено залежність швидкості адсорбції від адсорбційної ємності сорбенту, в основу псевдо-другого порядку – аналогічна залежність від квадрату сорбційної ємності. Модель псевдо-першого порядку адекватно описує адсорбцію, коли

вирішальним є вплив на швидкість явища плівкової дифузії. Моделювання кінетики адсорбції за моделлю псевдо-другого порядку є достовірним за умови лімітування процесу взаємодією сорбент-сорбат та міжмолекулярною взаємодією адсорбату. Математичне моделювання згідно кінетичної моделі Бойда-Адамсона дозволяє чітко розмежувати перебіг процесу у зовнішньо дифузійній або внутрішньодифузійній області [76–77].

До найбільш достовірних математичних моделей процесу адсорбції належать: рівняння Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна та Дубініна-Радушкевича.

Модель адсорбції Ленгмюра кількісно описує формування моношару адсорбату на поверхні пор сорбенту та передбачає рівність енергії усієї поверхні сорбенту. Для опису адсорбції на гетерогенній поверхні застосовувалась модель Френдліха. Згідно з цією моделлю адсорбційні центри володіли різними значеннями енергії взаємодії з адсорбатом. Адсорбційна модель Тьомкіна, враховуючи взаємодію між адсорбентом та адсорбатом, передбачала лінійну обернено пропорційну залежність між теплою адсорбції молекул адсорбату та ступенем заповнення поверхні адсорбенту. Для встановлення механізму адсорбції та розподілу теплоти Гауса на гетерогенній поверхні адсорбенту використовується модель Дубініна-Радушкевича [76–77].

Для визначення природи адсорбційної взаємодії вирішальними є значення термодинамічних величин процесу. До основних термодинамічних характеристик процесу адсорбції належить [75]:

- зміна вільної енергії Гіббса (ΔG) – частина енергетичного ефекту адсорбції, що визначає можливість (імовірність) перебігу ($\Delta G < 0$) процесу самочинно;
- зміна ентальпії (ΔH) – тепловий ефект адсорбційної взаємодії сорбент-сорбат;
- зміна ентропії (ΔS) – міра неупорядкованості молекул адсорбату.

Експериментальна частина

Прибори, посуд, реактиви

Водяний шейкер. Спектрофотометр. Кювети. Центрифуга. Ваги аналітичні. Ваги технічні. Зразки сорбентів та барвників. Мірна колба на 1 дм³. Конічні колби на 250 см³, 8 шт. Мірні піпетки на 1, 2,5, 10, 25, 50 см³.

Методика визначення концентрації барвника у розчинах

Для визначення концентрацій барвників (обирається за вказівкою викладача) у розчинах використовується спектрофотометричний метод. Для цього готують модельні водні розчини барвника (діапазон початкових концентрацій C_0 10-4000 мг/дм³) та фотометрують при необхідному розбавленні (за вказівкою викладача) відносно дистилляту при довжині хвилі, що відповідає максимуму залежності $A = f(\lambda)$ на спектрі відповідного барвника. Будують калібрувальний графік у координатах оптична густина – вміст барвника.

Методика проведення процесу адсорбції

Наважки двох порошкоподібних сорбентів (за вказівкою викладача) масою 0,5 г вносять у пронумеровані круглодонні колби об'ємом 250 см³, заповнені пробами з модельними розчинами об'ємом 50 см³ (табл. 1). Одержану суспензію струшують у шейкері протягом 1 год. Після цього сорбент відділяють від розчину на центрифугі відстійного типу з частотою 3000 об/хв. Одержаний фугат використовують для визначення рівноважної концентрації барвника.

Користуючись градувальним графіком, враховуючи розбавлення аналізованої проби, знаходять вміст залишкової концентрації барвника. Розраховують вміст барвника у розчині за формулою:

$$C_p = \frac{C \cdot V_k}{V_{ал.}}, \frac{мг}{дм^3}, \quad (1)$$

де C – концентрація барвника, визначена за калібрувальним графіком, мг/дм³;

V_k – об'єм колби ($V_k=100$ см³), см³;

$V_{ал}$ – об'єм аліквоти, см³.

Таблиця 1. Склад вихідних модельних розчинів води для моделювання адсорбції

№	Барвник
1	10
2	50
3	100
4	250
5	500
6	1000
7	2000
8	4000

Розраховують значення адсорбції для кожного сорбенту по барвнику згідно формули [75]:

$$Q_t = \frac{x}{m}, \text{ мг / г}, \quad (2)$$

де Q_t – адсорбція x мг полютанту на 1 г сорбенту, мг/г;

x – кількість адсорбованого забруднювача в 50 см³ розчину (показник адсорбції), мг;

m – маса сорбенту, г.

Кількість адсорбованого забруднювача в 50 см³ розчину знаходять за формулою:

$$x = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 50}{1000}, \text{ мг}, \quad (3)$$

де C_0 – початкова концентрація забруднювача у модельному розчині ($C_0=100$ мг/дм³), мг/дм³;

C_p – залишкова концентрація поллютанту, мг/дм³.

Заносять визначені та розраховані дані до табл. 2. Будують ізотерми адсорбції $Q_t=f(C_p)$ для кожного сорбенту та порівнюють їх адсорбційні властивості. Розраховують ступінь вилучення барвника:

$$X = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} \cdot 100, \% \quad (4)$$

де C_0 – початкова концентрація забруднювача у модельному розчині ($C_0=100$ мг/дм³), мг/дм³;

C_k – залишкова концентрація барвника, мг/дм³.

Таблиця 2. Результати дослідження сорбції органічних барвників

№	A_0	C_0 , мг/дм ³	C_p , мг/дм ³	X , %	x , мг	a_p , мг/г
1 сорбент						
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
2 сорбент						
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						

Дослідження кінетики адсорбції

В п'ять пронумерованих колб місткістю 250 см³ вносять по 50 см³ модельного розчину з концентрацією барвника 100 мг/дм³ та наважки відповідного сорбенту масою 0,5 г. Колби, з одержаними суспензіями щільно закривають пробками та поміщають у струшувач на 5, 10, 15, 30, 60, 120 та

180 хвилин. Після сплину вказаного часу суспензії центрифугують та визначають залишкову концентрацію барвника у пробі. Отримані результати заносять до табл. 3 та будують кінетичні криві адсорбційного вилучення барвника з водного розчину $C_p=f(t)$.

Таблиця 3. Результати дослідження кінетики сорбції барвників

№	$t, \text{хв}$	$V_{\text{ал}}, \text{см}^3$	A	$C_b, \text{мг/дм}^3$	$X, \%$	$Q_b, \text{мг/г}$
1 сорбент						
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						
2 сорбент						
1						
2						
3						
4						
5						
6						
7						

Визначення термодинамічних параметрів адсорбції

В три круглодонні пронумеровані колби місткістю 250 см^3 вносять по 50 см^3 модельного розчину барвника з концентрацією $C_0 = 100 \text{ мг/дм}^3$ і наважки сорбентів масою $0,5 \text{ г}$. Колби, з одержаними суспензіями щільно закривають пробками та поміщають у струшувач на 60 хв при температурах $293, 323, 343 \text{ К}$. Після сплину вказаного часу суспензію центрифугують та визначають залишкову концентрацію поллютанту у пробі води $C_{\text{Ае}}, \text{мг/дм}^3$ та у сорбенті $C_{\text{Ве}}, \text{мг/дм}^3$ (за різницею між вихідною концентрацією C_0 та залишковою $C_{\text{Ае}}$). Отримані дані вносять у табл. 4.

Таблиця 4. Результати дослідження термодинаміки сорбції

T, K	A	$C_{Ae}, \text{мг/дм}^3$	$C_{Be}, \text{мг/дм}^3$
1 Сорбент			
293			
323			
343			
2 Сорбент			
293			
323			
343			

Моделювання адсорбції

Модель Ленгмюра. Ізотерма адсорбції Ленгмюра представлена рівнянням [76–77]:

$$Q_{t(e)} = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_{t(e)}}{1 + K_L \cdot C_{t(e)}}, \quad (5)$$

де $C_{t(e)}$ – рівноважна концентрація полютанту, мг/дм³;

$Q_{t(e)}$ – рівноважна адсорбція (кількість полютанту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

K_L – константа рівняння Ленгмюра, дм³/мг;

Q_0 – максимальна ємність моношару, мг/г.

Лінеаризована форма рівняння має вигляд:

$$\frac{C_{t(e)}}{Q_{t(e)}} = \frac{C_{t(e)}}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 \cdot K_L}. \quad (6)$$

$$y = ax + b. \quad (7)$$

Для перевірки відповідності адсорбції моделі Ленгмюра будують графік залежності $C_{t(e)}/Q_{t(e)} = f(C_{t(e)})$. За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують Q_0 , мг/г:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{Q_0} \Rightarrow Q_0 = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (8)$$

Константу ізотерми Ленгмюра K_L (дм³/мг) визначають використовуючи значення b вільного члена лінійної залежності $C_{t(e)}/Q_{t(e)} = f(C_{t(e)})$:

$$b = \frac{1}{Q_0 \cdot K_L} \Rightarrow K_L = \frac{1}{b \cdot Q_0}. \quad (9)$$

Результати заносять до табл. 5.

Модель Фрейндліха. Рівняння моделі адсорбції Фрейндліха описується рівнянням [76–77]:

$$Q_{t(e)} = K_f \cdot C_{t(e)}^{\frac{1}{n}}, \quad (10)$$

де $C_{t(e)}$ – рівноважна концентрація поллютанту, мг/дм³;

$Q_{t(e)}$ – рівноважна адсорбція (кількість поллютанту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

K_f – константа рівноваги Фрейндліха, мг/г;

$1/n$ – параметр, що вказує на інтенсивність взаємодії адсорбент-адсорбат.

Лінеаризована форма рівняння має вигляд:

$$\ln Q_{t(e)} = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{t(e)}, \quad (11)$$

$$y = ax + b. \quad (12)$$

Відповідність адсорбції до ізотерми Френдліха визначати шляхом побудови лінійної залежності, що відповідає координатам $\ln(Q_{t(e)})=f(\ln(C_{t(e)}))$.

За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують параметр n :

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} \Rightarrow n = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (13)$$

Розрахувати константу ізотерми Френдліха K_f (мг/г), використовуючи значення b вільного члена лінійної залежності $\ln(Q_{t(e)})=f(\ln(C_{t(e)}))$.

$$b = \ln K_f \Rightarrow K_f = e^b. \quad (14)$$

Результати математичного моделювання занести до табл. 5.

Модель Тьомкіна. Рівняння адсорбційної моделі Тьомкіна [76-77]:

$$Q_{t(e)} = B \ln(A_T \cdot C_{t(e)}), \quad (15)$$

$$B = \frac{R \cdot T}{b_T}, \quad (16)$$

де $C_{t(e)}$ – рівноважна концентрація полютанту, $мг/дм^3$;

$Q_{t(e)}$ – рівноважна адсорбція (кількість полютанту адсорбована грамом сорбенту), $мг/г$;

A_T – константи рівноваги ізотерми Тьомкіна, $дм^3/г$;

b_T – константа ізотерми Тьомкіна;

B – константа теплоти адсорбції, $Дж/моль$;

R – універсальна газова стала, $Дж/(моль \cdot K)$;

T – температура, K .

Модель Тьомкіна у лінеаризованій формі виглядає наступним чином:

$$Q_{t(e)} = B \cdot \ln A_T + B \cdot \ln C_{t(e)}, \quad (17)$$

$$y = ax + b. \quad (18)$$

Математичне моделювання за даною моделлю проводять наступним чином. Будують лінійну залежність рівняння Тьомкіна у координатах $Q_{t(e)} = f(\ln(C_{t(e)}))$ і за тангенсом кута нахилу отриманої прямої визначають параметр B :

$$a = \operatorname{tg} \alpha = B. \quad (19)$$

Розраховують константу рівноваги ізотерми Тьомкіна A_T (дм³/г), використовуючи значення b вільного члена лінійної залежності $Q_{t(e)}=f(\ln(C_{t(e)}))$.

$$b = B \ln A_T \Rightarrow A_T = e^{\frac{B}{b}}. \quad (20)$$

Розраховані параметри вносять до табл. 5.

Модель Дубініна-Радушкевича. Модель адсорбції описується рівнянням [76-77]:

$$Q_{t(e)} = (Q_s) \exp(-K_{ad} \cdot \varepsilon^2), \quad (21)$$

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_{t(e)}}\right), \quad (22)$$

де $C_{t(e)}$ – рівноважна концентрація полютанту, мг/дм³;

$Q_{t(e)}$ – рівноважна адсорбція (кількість полютанту адсорбована грамом сорбенту), мг/г;

Q_s – теоретична ємність насичення сорбенту, мг/г;

K_{ad} – константа рівноваги ізотерми Дубініна-Радушкевича, моль²/кДж²;

ε – константа ізотерми Дубініна-Радушкевича.

Лінеаризована форма рівняння:

$$\ln Q_{t(e)} = -K_{ad} \cdot \varepsilon^2 + \ln Q_s. \quad (23)$$

Для моделювання адсорбції відповідно до ізотерми Дубініна-Радушкевича необхідно побудувати графік залежності $\ln Q_{t(e)} = f(\varepsilon^2)$. За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують константу K_{ad} , моль²/кДж²:

$$a = \operatorname{tg} \alpha = -K_{ad} \Rightarrow K_{ad} = -\operatorname{tg} \alpha. \quad (24)$$

Визначають теоретичну ємність насичення сорбенту Q_s (мг/г), використовуючи значення b вільного члена лінійної залежності $\ln Q_{t(e)} = f(\epsilon^2)$:

$$b = \ln Q_s \Rightarrow Q_s = e^b. \quad (25)$$

Розраховують енергію, затрачену на вилучення молекул поллютанту з сорбційного середовища E , кДж/моль:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}}. \quad (26)$$

Результати розрахунків заносять у табл. 5.

Таблиця 5. Константи лінеаризованих ізотерм сорбції

Сорбент	Поллютант	Ізотерма Ленгмюра			Ізотерма Тьомкіна			
		Q_0 , мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	A_T , дм ³ /г	b_T	B , Дж/моль	R^2
Сорбент	Поллютант	Ізотерма Френдліха			Ізотерма Дубініна-Радущкевича			
		n	K_f , мг/г	R^2	Q_s , мг/г	K_{ad} , моль ² /кДж ²	E , кДж/моль	R^2

За коефіцієнтом кореляції (R^2) визначають моделі, що найкраще описують процес сорбції барвників на певних зразках сорбентів.

Моделювання кінетики

Дифузійна модель Бойда-Адамсона. Дифузійна модель кінетики Бойда-Адамсона описується рівнянням [76-77]:

$$F = \frac{\theta_t}{\theta_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r^2}\right), \quad (27)$$

де θ_t і θ_∞ – це ступінь насичення сорбенту після сплину часу t та при безкінечній тривалості процесу, відповідно;

F – ступінь досягнення рівноваги;

D – дифузійний коефіцієнт дифузії, см²/с;

r – радіус частинок сорбенту, мм;

n – ряд цілих чисел 1, 2, 3, 4, 5.

Критерій Фур'є:

$$\frac{D \cdot \pi^2 \cdot t}{r^2} = Bt. \quad (28)$$

де Bt – константа швидкості дифузії, що дорівнює:

$$B = \frac{D \cdot \pi^2}{r^2}. \quad (29)$$

При підстановці (29) у рівняння (27) одержуємо:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2), \quad (30)$$

де Bt – безрозмірна величина, що є рішенням моделі дифузії у твердій частці.

Значення Bt встановлюють відповідно до експериментально визначеної величини F за таблицею рішень дифузійної моделі Бойда-Адамсона (табл. 6).

Таблиця 6. Рішення моделі дифузії [78]

$Bt \cdot 10^4$	F	$Bt \cdot 10^2$	F	Bt	F
0,1	0,0035	0,2	0,035	0,8	0,720
0,2	0,0050	1,0	0,090	1,0	0,775
0,4	0,0070	2,0	0,125	1,3	0,818
0,6	0,0083	3,0	0,155	1,5	0,865
0,8	0,0095	4,0	0,180	2,0	0,915
1,0	0,0105	5,0	0,205	2,5	0,950
1,5	0,0130	6,0	0,225	3,0	0,970
2,0	0,0153	8,0	0,265	3,5	0,980
3,0	0,0190	10,0	0,300	–	–
4,0	0,0228	15,0	0,365	–	–
5,0	0,0240	20,0	0,420	–	–
6,0	0,0260	25,0	0,462	–	–
8,0	0,0300	30,0	0,497	–	–
10,0	0,0340	40,0	0,555	–	–
15,0	0,0420	50,0	0,605	–	–
20,0	0,0480	60,0	0,650	–	–
30,0	0,0590	70,0	0,690	–	–

Для визначення дифузійного лімітування процесу адсорбції будують графічні залежності Vt і $-\ln(1-F)$ від t . Наявність лінійної залежності $Vt=f(t)$ свідчить, що лімітуючою стадією адсорбції є внутрішня дифузія поллютанту в частці сорбенту, а лінійної залежності $-\ln(1-F)=f(t)$ – що швидкість адсорбції визначається стадією зовнішньої дифузії.

За умови лінійності залежності $Vt = f(t)$, величина константи V відповідає тангенсу кута нахилу прямої $Vt=f(t)$, розраховують як середнє значення коефіцієнта дифузії за формулою, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$:

$$D = \frac{B \cdot r^2}{\pi^2}. \quad (31)$$

Отримані результати досліджень вносять у табл. 7.

Модель псевдо-першого порядку. Модель швидкості псевдо-першого порядку, що запропонована Лагергреном, представлена у вигляді [76-77]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_{t(e)} - Q_t), \quad (32)$$

де $Q_{t(e)}$ і Q_t – сорбційна ємність барвників при рівновазі та у деякий момент часу t , мг/г ;

k_1 – константа швидкості псевдо-першого порядку, хв^{-1} .

Рівняння (32) при інтегруванні з граничними умовами від $t = 0$ до $t = t$ та від $Q_t = 0$ до $Q_{t(e)} = Q_t$ приймає наступний вигляд:

$$\ln(Q_{t(e)} - Q_t) = \ln(Q_{t(e)}) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t. \quad (33)$$

Моделювання кінетики адсорбції згідно моделі псевдо-першого порядку проводять шляхом побудови лінійної залежності $\ln(Q_{t(e)} - Q_t) = f(t)$. За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують константу швидкості псевдо-першого порядку, хв^{-1} :

$$a = \text{tg} \alpha = -\frac{k_1}{2,303} \Rightarrow k_1 = -2,303 \cdot \text{tg} \alpha. \quad (34)$$

Визначають значення величини рівноважної сорбційної ємності $Q_{t(e)}$ (мг/г), використовуючи значення b у лінійній залежності $\ln(Q_{t(e)} - Q_t) = f(t)$:

$$b = \ln Q_{t(e)} \Rightarrow Q_{t(e)} = e^b. \quad (35)$$

Результати розрахунків занести у табл. 7.

Модель псевдо-другого порядку. Для опису процесу сорбції у водних розчинах також використовується модель швидкості псевдо-другого порядку [76-77]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_{t(e)} - Q_t)^2, \quad (36)$$

де $Q_{t(e)}$ і Q_t – сорбційна ємність барвників при рівновазі та у деякий момент часу t , мг/г;

k_2 – константа швидкості псевдо-другого порядку, $\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Інтегральна форма класичного рівняння швидкості псевдо-другого порядку має вигляд:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_{t(e)}^2} + \frac{t}{Q_{t(e)}}}. \quad (37)$$

Дане рівняння можна представити як:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{t(e)}^2} + \frac{t}{Q_{t(e)}}. \quad (38)$$

Моделювання кінетики адсорбції за моделлю псевдо-другого порядку проводять наступним чином. Будують лінійну залежність, що відповідає даному рівнянню у координатах $t/Q_t = f(t)$. За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують значення величини рівноважної сорбційної ємності $Q_{t(e)}$ (мг/г):

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{Q_{t(e)}} \Rightarrow Q_{t(e)} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (39)$$

Розраховують константу швидкості використовуючи значення b у лінійній залежності $t/Q_t=f(t)$:

$$b = \frac{1}{k_2 \cdot Q_{t(e)}^2} \Rightarrow k_2 = \frac{1}{b \cdot Q_{t(e)}^2}. \quad (40)$$

Результати дослідження зазначити у табл. 7.

Таблиця 7. Параметри кінетичних моделей

Сорбент	Дифузійна модель Бойда-Адамсона			Модель псевдо-першого порядку		Модель псевдо-другого порядку	
	$-\ln(1-F)=f(t)$	$Bt=f(t)$		$k_1, \text{хв}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	R^2
	R^2	R^2	$D, \text{см}^2/\text{с}$				

Визначення термодинамічних параметрів адсорбції

За допомогою наступного рівняння можна обчислити зміну вільної енергії Гіббса для процесу адсорбції при різних температурах [76–77]:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (41)$$

де R – газова постійна, Дж/(моль·К);

K – константа рівноваги;

T – температура, К.

Розрахувати значення константи рівноваги:

$$K = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}, \quad (42)$$

де C_{Be} і C_{Ae} – рівноважні концентрації полютанту в адсорбенті і в розчині, відповідно.

Зміну вільної енергії Гіббса можна записати за допомогою величин зміни ентальпії (ΔH°) і зміни ентропії (ΔS°):

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ. \quad (43)$$

Комбінування рівнянь (41) і (43) приводить к такому виразу:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (44)$$

$$y = ax + b. \quad (45)$$

Будують залежності логарифму константи рівноваги адсорбції від оберненої до температури величини $\ln K = f(1/T)$. 3. За тангенсом кута нахилу отриманої прямої розраховують зміни ентальпії ΔH° :

$$a = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \Rightarrow \Delta H^\circ = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha. \quad (46)$$

Зміну ентропії ΔS° розраховують згідно формули:

$$b = \frac{\Delta S^\circ}{R} \Rightarrow \Delta S^\circ = b \cdot R. \quad (2.43)$$

З визначених ΔH° та ΔS° розраховують значення зміни вільної енергії Гіббса за температур 293, 323 та 343 K.

Всі знайдені значення термодинамічних параметрів внести до табл. 8.

Таблиця 8. Термодинамічні параметри адсорбції

Сорбент	Полютант	T, K	ΔG°	ΔH°	ΔS°
		293			
		323			
		343			
Сорбент		T, K	ΔG°	ΔH°	ΔS°
		293			
		323			
		343			

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з шейкером, особливо за умови проведення дослідів за підвищених температур.
2. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Мета лабораторної роботи.
2. Приведіть причини необхідності математичного моделювання процесу адсорбції.
3. Дайте визначення поняттям: зміна вільної енергії Гіббса, зміна ентальпії, зміна ентропії.

Захист роботи

1. Охарактеризуйте математичний опис моделей кінетики адсорбції.
2. Надайте математичний опис моделей ізотерм адсорбції.
3. Обґрунтуйте розрахунок основних термодинамічних характеристик.
4. Наведіть пояснення щодо придатності математичних моделей кінетики та процесу адсорбції для опису адсорбційного вилучення поліютантів.

Лабораторна робота № 7. Синтез магнітної рідини та магнітних сорбентів на її основі

Мета роботи: синтезувати магнітну рідину та сорбційні матеріали на її основі та дослідити процес їх магнітної сепарації з водних розчинів.

Стислі теоретичні відомості

Магнітна рідина з погляду колоїдної хімії являє собою стійку високодисперсну гетерогенну систему ліофобного типу з високим ступенем ліофілізації стабілізованих частинок магнітного матеріалу у дисперсійному середовищі. Магнітні властивості наночастинок, котрі містяться у ній, визначаються багатьма факторами, серед яких – хімічний склад, тип кристалічної решітки і ступінь її дефектності, розмір і форма часток, морфологія (для часток з комплексною структурою), взаємодія часток з матрицею та сусідніми частками. Змінюючи розміри, форму, склад і будову наночастинок, можна у певних межах управляти магнітними характеристиками матеріалів на їх основі [79].

Магнітні наночастинки широко поширені у природі й зустрічаються у багатьох біологічних об'єктах. Магнітні наноматеріали використовують у системах запису та зберігання інформації, у нових постійних магнітах, у системах магнітного охолодження, як магнітні сенсори і т.д.

Основними способами синтезу магнітної рідини, що вже використовують у промисловості або легко адаптуються до промислових умов, вважаються метод подрібнення, термічні методи та метод хімічного осадження [79].

Метод подрібнення заключається у наступному: порошок магнетиту Fe_3O_4 разом з керосином або іншою органічною рідиною завантажують у кульовий млин і піддають механічному подрібненню; тривалість обробки приблизно два тижні. У процесі подрібнення у масу вводять олеїнову кислоту, яка використовується як поверхнево-активна речовина (ПАР). Таким чином отримують стабільну магнітну рідину з високою намагніченістю.

Термічні методи основані на тому, що металоорганічні сполуки (хімічно нестабільні) піддають термічному розкладанню, виділяючи чистий

метал у вигляді ультрамікроскопічних частинок, які, будучи дисперговані у відповідному розчиннику, утворюють магнітну рідину [80].

Хімічний метод передбачає взаємодію розчинених солей феруму з лугами у співвідношенні $\text{Fe(II)} : \text{Fe(III)} = 1:2$ при $\text{pH } 7-9$ і $T=50-80^\circ\text{C}$. В якості осаджувача використовують розчини NaOH , KOH , NH_4OH [81].

Хімічні методи синтезу стабільних магнітних наноструктур в колоїдних розчинах справедливо вважають найбільш продуктивними, дешевими, простими і надійними.

Схематично реакцію утворення магнетиту хімічним способом можна представити як:



Проводячи синтез за цією методикою та підбираючи умови, можна одержувати наночастинки бажаного розміру, форми та властивостей. Процес одержання магнітної рідини складається із двох основних стадій: одержання магнітних наночастинок і стабілізації їх у рідкій основі. Основна особливість цього процесу полягає у тому, що обидві стадії сполучені у часі: щоб запобігти злипанню часток під дією сил тяжіння, утворення адсорбційних шарів на поверхні магнітних часток повинне відбуватися у момент появи останніх.

Також, у ході хімічного синтезу магнітних наночастинок можливо два загальні варіанти – одержання частинок, поверхня яких покрита поверхнево-активними речовинами або специфічними для матеріалу частинки лігандами, або ж утворення наночастинок з одночасною їх “твердою” стабілізацією у матриці. У першому випадку зберігається можливість оперування з поверхнею наночастинок, наприклад, заміна лігандів або подальша поверхнева модифікація, одержання моно шарів на частинках і т.д. А у другому випадку найчастіше мають справу з наноматеріалом, для якого особливо важливі колективні властивості наночастинок [82].

Магнітні рідини знайшли своє застосування у наступних областях [83]: хімічна промисловість (створення магнітно-рідинних ущільнень), біологія,

медицина, діагностика, системи запису та зберігання інформації, лакофарбове виробництво, нові постійні магніти, системи магнітного охолодження, надання магнітних властивостей немагнітним матеріалам, магнітні сенсори тощо.

Серед перелічених значно перспективним виглядають створення магнітних сорбентів через можливість їх ефективного та швидкого вилучення з водних розчинів магнітною сепарацією. Магнітні сорбенти синтезують із різними матрицями: активованим вугілля, глинистими мінералами, фулеренами тощо. Найбільш економічно доцільним є створення магнітних сорбентів з глинистими мінералами [84].

Експериментальна частина

Прибори, посуд, реактиви

Сито з розміром 63 меш. Сушильна шафа. Ваги аналітичні та технічні. Спектрофотометр. Кювети. Мірні колби на 250 см³, 2 шт. Магнітна мішалка з електроприводом. Термостійкий хімічний стакан (реактор) на 250 см³. Бюретка. Тримач бюретки. Ферум (III) хлорид 6-водний. Ферум (II) сульфат 7-водний. Кислота хлоридна. Гідроксид амонію. Глинистий мінерал (сапоніт, палигорськіт, спонділова глина) з розміром частинок ≤ 63 мкм.

Методика синтезу магнетиту

Магнетит отримують методом хімічного осадження твердої фази з розчинів сульфату феруму (II) та хлориду феруму (III) розчином лугу. Оскільки магнітні властивості наночастинок магнетиту збільшуються в ряду: $NH_3 \cdot H_2O > NaOH > KOH > LiOH$, то як осаджувач використовують концентрований розчин гідроксиду амонію з масовою концентрацією 25 % [85].

Синтез магнетиту у формі магнітної рідини проводять наступним чином [86]. Розраховують наважки відповідних солей феруму (III) та феруму (II) у співвідношенні 2:1 у перерахунку на кристалогідрати за складеним самостійно хімічним рівнянням за умови, що молярне

співвідношення $\text{Fe}^{2+}:\text{HCl}=1:6$. Зважені наважки розчиняють у мірній колбі на 250 см^3 у попередньо приготованому розчині 2М хлоридної кислоти. Ретельно перемішують і доводять об'єм колби до мітки дистильованою водою. Отриманий розчин переносять у термостійкий стакан об'ємом 250 см^3 і при постійному перемішуванні та контролі рН додають концентрований розчин гідроксиду амонію до значення рН 9-9,1. Синтез магнітної рідини проводять за температури 313-323 К (рис. 1).

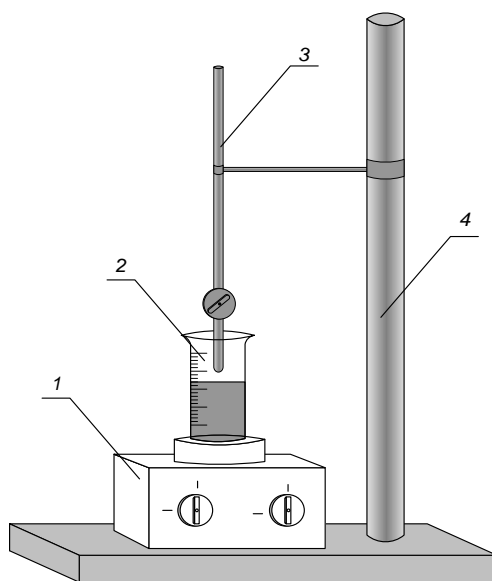


Рис. 1. Лабораторна установка для синтезу магнетиту: 1 – магнітна мішалка з електроприводом ; 2 – термостійкий хімічний стакан; 3 – бюретка; 4 – тримач

Методика синтезу магнітного сорбенту

Отриману магнітну рідину промивають за допомогою постійного магніту. Для цього реактор з магнітною рідиною встановлюють на магніт і відділяють магнітні частинки від розчину. Розчин акуратно зливають, додають до магнітного осаду 100 см^3 дистильованої води, перемішують та встановлюють на магніт знову. Дану операцію проводять тричі. Після третьої промивки до магнітного осаду додають дистильовану води у кількості, щоб остаточний об'єм був 100 см^3 . До одержаного розчину магнетиту додають наважку сухого просіяного через сито глинистого мінералу (наважка за вказівкою викладача) та отриману таким чином суспензію перемішують

впродовж 30 хвилин. Одержаний магнітний сорбент відділяють на постійному магніті та просушують за температури 110°C протягом 2 годин.

Методика магнітної сепарації

Процес магнітної сепарації проводять у дослідній установці, яка представляє собою скляний циліндр ємністю 250 см^3 , оточений корпусом, до якого кріпляться постійні магніти. Зразки магнітного сорбенту та нативної глини поміщають у зовнішнє магнітне поле, напруженість якого варіюється у залежності від конфігурації розміщення магнітів між ними, від 20 мТл до 200 мТл (рис. 2).

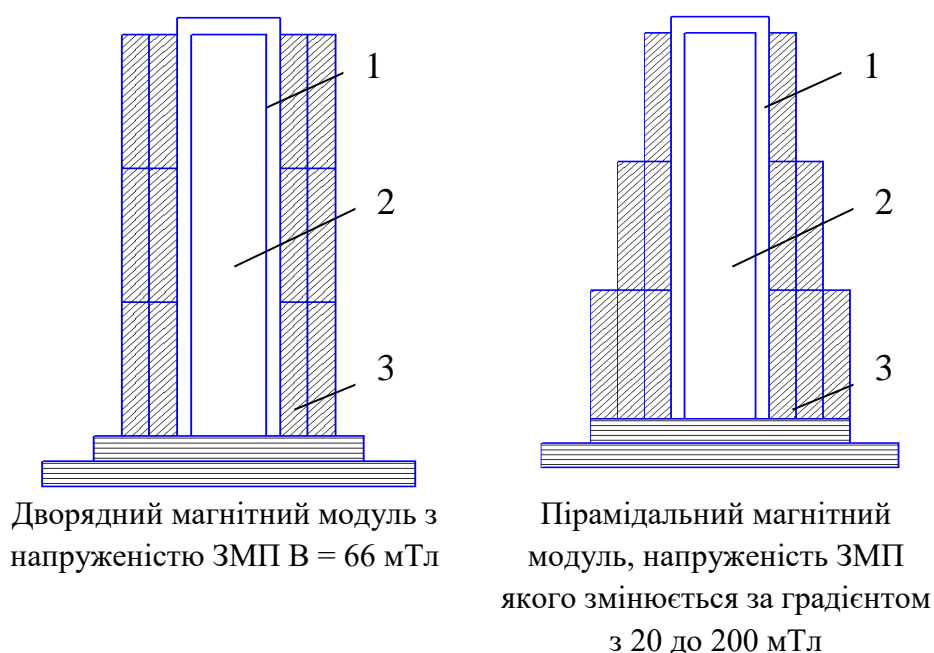


Рис. 2. Варіанти конструкцій магнітного модуля для дослідження магнітної сепарації: 1 – магніти; 2 – скляний циліндр; 3 – корпус

Визначення залишкової концентрації завислих частинок сорбенту в умовах магнітного поля та без нього

Залишкову концентрацію визначають як для магнітного сорбенту, так й для нативної глини. Процес сепарації досліджують як в умовах магнітного поля та без нього. Для цього готують суспензії магнітного сорбенту та глинистого мінералу з концентрацією завислих частинок 2000 мг/дм^3 об'ємом 250 см^3 . Отримані суспензії по чергово наливають у циліндри на 250 см^3 та в умовах магнітного поля та без нього досліджують процес

сепарації частинок. Залишкову концентрацію визначають спектрофотометричним способом. Проби об'ємом 2 см^3 відбираються впродовж трьох годин через визначені інтервали (табл. 1) від моменту надходження суспензії до циліндру і вимірюється оптична густина за довжиною хвилі 500 нм. Для визначення залишкової концентрації завислих частинок використовується калібрувальний графік представлений у Додатку 3. Результати дослідження процесу магнітної сепарації заносять до табл. 2.

Таблиця 1. Оптична густина розчинів після відділення

t, хв	Глинистий мінерал	МС	Глинистий мінерал	МС	Глинистий мінерал	МС
	Дворядний модуль		Пірамідальний модуль		В умовах самовільного осадження	
0	-	-	-	-	-	-
5						
10						
30						
60						
90						
120						
150						
180						

Таблиця 2. Залишкова концентрація сорбентів

t, хв	Глинистий мінерал	МС	Глинистий мінерал	МС	Глинистий мінерал	МС
	Дворядний модуль		Пірамідальний модуль		В умовах самовільного осадження	
0	2000,0 мг/дм ³	2000,0 мг/дм ³	2000,0 мг/дм ³	2000,0 мг/дм ³	2000,0 мг/дм ³	2000,0 мг/дм ³
5						
10						
30						
60						
90						
120						
150						
180						

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
2. Необхідно проявляти обережність при роботі з магнітної мішалкою, особливо за умови проведення синтезу за підвищених температур.
3. Бути обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі.
4. Усі роботи із застосуванням аміаку водного необхідно виконувати тільки у витяжній шафі. Під час роботи з концентрованим водним розчином аміаку треба ввімкнути витяжну шафу та опустити її шторку витяжної шафи.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Сформулюйте і обґрунтуйте мету роботи. Техніка безпеки.
2. Методи отримання та використання магнітних рідин.
3. Наведіть переваги магнітних композиційних сорбентів.

Захист роботи

1. Особливості відділення сорбентів від очищеної води методом магнітної сепарації.
2. Запропонуйте варіанти конструкцій апаратів для реалізації процесу магнітної сепарації у промислових умовах.
3. Наведіть переваги використання магнітних сорбентів.

Лабораторна робота № 8. Синтез гідроксидапатиту та встановлення молярного співвідношення Ca/P в ньому

Мета роботи: синтезувати гідроксидапатит методом хімічного осадження з водних розчинів, дослідити молярне співвідношення Ca/P в ньому та вихід.

Стислі теоретичні відомості

Основна риса нового тисячоріччя – це зростаючий інтерес до збільшення якості й тривалості людського життя. Досягнення подібної мети припускає, зокрема, створення матеріалів для штучних органів і тканин. За останні 30 років використано більше 40 різних матеріалів (кераміка, метали, полімери) для лікування, відновлення й заміни більше 40 різних частин людського тіла, включаючи шкірні покриви, м'язову тканину, кровоносні судини, нервові волокна, кісткову тканину.

Біокераміка повинна мати певні хімічні властивості (відсутність небажаних хімічних реакцій із тканинами й міжтканевими рідинами, відсутність корозії), механічними характеристиками (міцність, тріщиностійкість, опір уповільненому руйнуванню, зносостійкість), біологічними властивостями (відсутність реакцій з боку імунної системи, зрощення з кістковою тканиною, стимулювання остеосинтезу).

По характері відгуку організму на імплантат біоматеріали класифікують наступним чином [8]:

1. токсичні (якщо навколишні тканини відмирають при контакті) – більшість металів;
2. біоінертні (нетоксичні, але біологічно неактивні) – кераміка на основі Al_2O_3 , ZrO_2 ;
3. біоактивні (нетоксичні, біологічно активні, що зростаються з кістковою тканиною) – композиційні матеріали типу біополімер/фосфат кальцію, кераміка на основі фосфатів кальцію та біоскла.

До найбільш яскравих представників біоактивних матеріалів ставляться матеріали на основі гідроксиапатиту (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 1) – щільна та пориста кераміка; ГАП-покриття на металевих імплантатах; композити ГАП-полімер, що моделюють, як, наприклад, композит ГАП-колаген).

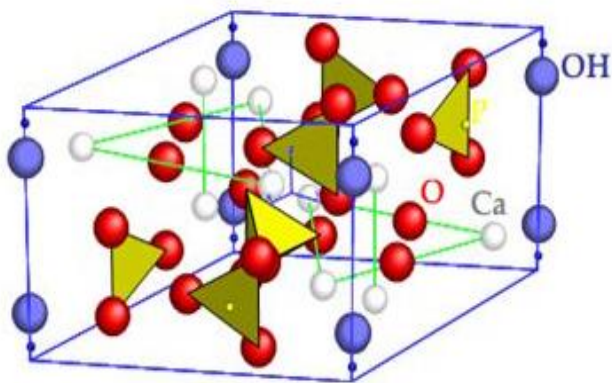


Рис. 1. Кристалічна структура ГАП

При температурі людського тіла у контакті з водним середовищем стійкі тільки чотири індивідуальних фосфату кальцію. Водне середовище при 110 К и рН>5 розкладає фосфати кальцію з утворенням гідроксидапатиту – найбільш стійкого фосфату кальцію в умовах організму. У присутності пари води ГАП стійкий до нагрівання аж до температури 1633 К!

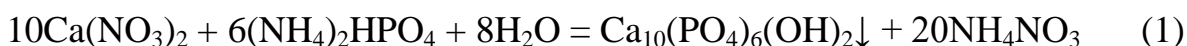
Цікаво, що плазма крові (так само як й інші міжканеві рідини) пересичена відносно ГАП. Це означає, що у міжканевих рідинах можуть мимовільно випадати кристали ГАП, і якщо цього не відбувається, то лише завдяки складним біохімічним процесам локального зв'язування й вивільнення йонів кальцію й фосфат-йонів за участю біополімерів і ферментів. При порушеннях нормального обміну речовин в організмі відбувається кристалізація ГАП у будь-яких (необов'язково кісткових) тканинах – процес патологічної кальцифікації тканин. Це явище супроводжує утворення фосфатних каменів, ріст атеросклеротичних бляшок та ін. У дійсності ГА є сполукою перемінної сполуки, і його формула може бути представлена як $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$, де $0 \leq x \leq 1$ (тобто відношення Ca/P може мінятися від 1,5 при $x=1$ до 1,67 при $x=0$). У кристалічній структурі апатиту можлива часткова заміна (заміщення) катіонів кальцію на інші йони, наприклад, на Sr^{2+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Pb^{2+} . Фосфат-йони можуть бути заміщені на SiO_4^{2-} або CO_3^{2-} , а замість OH-груп – йони Cl^- , Br^- , F^- . Значна

кількість фтору входить до складу ГАП, що міститься у зубах. Основні види фосфатів кальцію зведені у табл. 1.

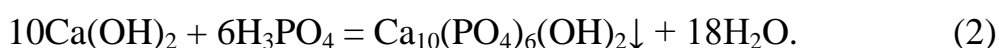
Таблиця 1. Деякі фосфати кальцію та їх властивості [49, 87]

Хімічна формула	Назва	Молярне відношення Ca/P	pH	ДР (37°C)
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Монокальцієфосфат (кальцію дигідроортофосфат)	0,5	<1	раств.
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дикальцієфосфат дігідрат (кальцію гідроортофосфат)	1	<1	$10^{-6,63}$
CaHPO_4	Дикальцієфосфат (кальцію гідроортофосфатфосфат)	1	2-4	$10^{-7,02}$
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Октакальцієфосфат	1,33	6-7	$10^{-95,9}$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Гідроксидапатит	1,5-1,67	>5	$10^{-117,2}$
Аморфний	Аморфний кальцію фосфат	1,33-1,67	>5	-
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Трикальцієфосфат (кальцію ортофосфат безводний)	1,5	-	-
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	Тетракальцієфосфат	2	-	-

Методи одержання гідроксидапатиту. Одержання порошку гідроксидапатиту проводять або осадженням із розчинів, або твердофазним синтезом [88]. При осадженні з водних розчинів при $\text{pH} > 6$ одержують дрібнокристалічний порошок, наприклад:



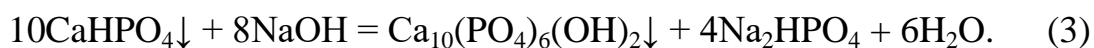
або



Причому, як реагенти у реакції (1) можуть бути взяті й інші солі, наприклад, хлорид кальцію та фосфат натрію. На початковій стадії реакції часто утворюються аморфні осаді фосфатів кальцію з мольним відношенням Ca/P, яке необов'язково збігається з ідеальним 1,67, і лише потім протягом тривалого періоду часу, який часто займає кілька днів, відбувається

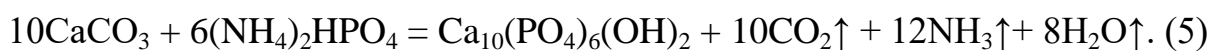
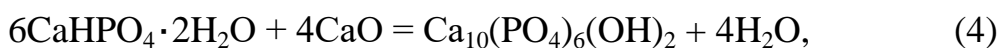
кристалізація власно гідроксидапатиту. Форма кристалів, що одержуються осадженням, може бути самою різноманітною: стрижні, голки, округлі частки, тонкі пластини. Розміри й форма кристалів, окрім часу кристалізації й концентрації реагентів, визначаються присутніми у розчині домішками. Від розміру й форми кристалів ГАП залежить, наскільки біоактивний буде отриманий порошок.

Порівняно рідко через дуже низькі швидкості процесів для синтезу порошків ГАП використовують реакції гідролізу кальцію фосфатів, наприклад, кальцію гідрофосфату у лужному середовищі:



Проте подібні гідролітичні реакції відіграють значну роль у процесах отвердіння фосфатних цементів, що самі схоплюються.

Твердофазний синтез (реакції (4), (5)) дозволяє одержувати крупнокристалічний матеріал із заданим мольним відношенням Ca/P, але вимагає тривалого нагрівання при температурі 1273–1573 К. Випал при високій температурі застосовуються і для спікання попередньо отриманих (наприклад, розчинними методами) порошків при створенні фосфатної кераміки:



Експериментальна частина

Прибори та реактиви

Сушильна шафа, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водострумний насос, папір фільтрувальний, магнітна мішалка, стакан на 1 дм³, колба конічна на 1 дм³, піпетка на 100 см³, термостійкий стакан на 150 см³ (4 шт.), мірні колби на 100 см³ (9 шт.), воронки (10 шт.), градуйована піпетка на 1 см³, градуйована піпетка на 5 см³, градуйована піпетка на 10 см³, піпетка на

25 см³, папір фільтрувальний, автоматична бюретка, кальцію оксид, ортофосфорна кислота, індикатор хромово-темно-синій, аміачний буфер, розчин трилону Б (0,01 моль/дм³), змішаний реактив на фосфати, стандартний розчин однозаміщеного фосфорнокислого калію (4 мг Р₂О₅ в 1 см³), розчин нітрату лантану (або оксихлориду цирконію) з концентрацією 0,5 моль/дм³.

Опис лабораторної установки

Лабораторна установка для одержання гідроксидапатиту зображена на рис. 2, яка складається із магнітної мішалки з підігрівом 1, скляного стакану 2 на 1 дм³ та автоматичної бюретки 3.

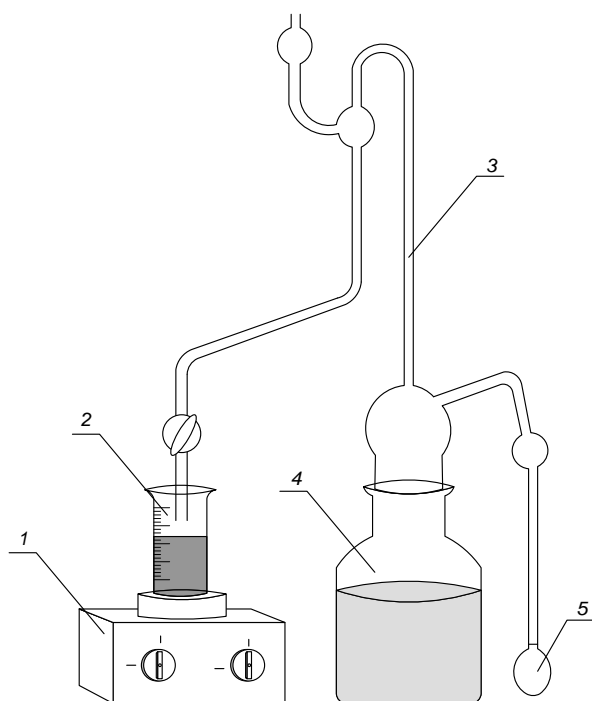


Рис. 2. Лабораторна установки для одержання гідроксид апатиту: 1 – магнітна мішалка, 2 – скляний стакан, 3 – автоматична бюретка, 4 – посуд з реактивом, 5 – груша

Методика одержання гідроксидапатиту

Задану наважку кальцію оксиду (за вказівкою викладача) розчиняють в 1 дм³ дистильованої води. В отриманий розчин кальцію гідроксиду додають необхідну кількість (за рівнянням реакції) розчину ортофосфатної кислоти при інтенсивному перемішуванні протягом 10-20 хвилин. Після цього одержаний білий рихлий осад відфільтровують на попередньо зваженому

фільтрі на воронці Бюхнера за допомогою водострумного насосу. Відділений осад висушують або при кімнатної температурі, або у сушильній шафі (за вказівкою викладача). Визначають його хімічний склад, вихід продукту, досліджують його на розчинність та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Для визначення виходу гідроксидапатиту розраховують за рівнянням реакції теоретично можливу масу ($m_{\text{теор}}$) гідроксидапатиту та визначають (зважують) практично одержану ($m_{\text{пр}}$). Вихід продукту (Φ , %) розраховують за формулою:

$$\Phi = (m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}}) \cdot 100. \quad (1)$$

Встановлення молярного співвідношення Ca/P у синтезованому зразку

Підготовка зразка гідроксидапатиту. Зважують 4 наважки (близько по 0,2-0,5 г з точністю до 0,0001 г) гідроксидапатиту ($g_{\text{ГАП}}$) та поміщають їх у термостійкі стакани на 100 см³, наливають туди по 20 см³ суміш кислот (хлоридна : нітратна = 1 : 3), доводять до кипіння й кип'ятять під годинним склом протягом 30 хв. Потім додають 50 см³ дистильованої води та кип'ятять ще 5 хвилин. Охолоджують та фільтрують. Фільтрати кількісно переносять у мірні колби на 100 см³ (V_1) та доводять до мітки.

Визначення кальцію у гідроксидапатиті. Визначення кальцію проводять комплексометричним титруванням [89]. Аналіз виконують 2 рази (паралельні досліди). Для цього 2 зразка, що приготовані за п. 2.5.1, кількісно переносять у конічні колби на 250 см³. Додають туди по 10 см³ розчину нітрату лантану (або оксихлориду цирконію) для зв'язування фосфат-йонів, додають по 5 см³ аміачного розчину, індикатор (хромово-темно-синій) та титрують розчином Трилону Б.

Атомний вміст йонів кальцію (A_{Ca} , %) у ГАП визначають за формулою:

$$A_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{тп}} \cdot C_{\text{тп}} \cdot M_{\text{Ca}} \cdot V_1}{g_{\text{ГАП}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де $V_{тр}$ – об'єм розчину Трилону Б, який пішов на титрування, дм^3 ,

$C_{тр}$ – концентрація Трилону Б, моль/дм^3 ,

M_{Ca} – молярна маса кальцію, г/моль .

Визначення фосфору у синтезованому гідроксидапатиті.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови графіка у дев'ять мірних колб місткістю 100 см^3 вводять по чергово відміряні об'єми робочих розчинів ($0,2 \text{ мг } \text{P}_2\text{O}_5$ в 1 см^3): 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25. Розбавляють водою до об'єму приблизно $30\text{-}50 \text{ см}^3$. Після цього приливають 25 см^3 реактиву на фосфати. Через 15 хвилин (але не більше ніж через 60 хвилин) вимірюють оптичні густини або величини світлопропускання зафарбованих робочих розчинів відносно розчину порівняння (дистильованої води) при довжині хвилі $\lambda=450 \text{ нм}$ (кювету обрати самостійно). За отриманими даними будують калібрувальний графік, відкладаючи по осі абсцис концентрацію P_2O_5 в 100 см^3 розчину в мг , а на осі ординат відповідні їм величини оптичної густини.

Проведення аналізу. Кожний аналіз виконується 2-3 рази (паралельні досліди). У мірну колбу на 100 см^3 (V_2) вносять близько $0,5\text{-}1 \text{ см}^3$ аліквоти фільтрату (V_a), додають 25 см^3 реактиву на фосфати та доводять, дистильованою водою до мітки. Через 15 хвилин вимірюють оптичні густини розчинів. За калібрувальним графіком визначають концентрацію P_2O_5 .

Атомний вміст фосфору (A_p , %) у ГАП розраховують за формулою:

$$A_p = \frac{P_{2O_{5_{\text{граф}}}} \cdot 6 \cdot M_p \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 1000}{3 \cdot M_{P_2O_5} \cdot V_a \cdot g_{\text{ГАП}}} \cdot 100\% . \quad (3)$$

де M_p – молярна маса фосфору, г/моль ;

$M_{P_2O_5}$ – молярна маса P_2O_5 , г/моль .

Розрахунок молярного стехіометричного співвідношення Ca/P . Розрахунок молярного стехіометричного співвідношення Ca/P проводять за формулою:

$$\frac{Ca}{P} = \frac{A_{Ca} \cdot M_P}{A_P \cdot M_{Ca}}. \quad (4)$$

Дослідження гідроксидапатиту ІЧ-спектроскопією

За допомогою ІЧ-спектроскопії проводять якісний аналіз ГАП на наявність фосфат-, гідроксид- та можливих карбонат-іонів [90]. Для цього аналізують отримані ІЧ-спектри зразка ГАП, визначають частоти, де спостерігаються піки, та порівнюють з літературними даними, що приведені у Додатку 4. Наявність піків, які характерні для фосфат-іонів є, звичайно, обов'язковим. Наявність піків для гідроксид-іонів (630 см^{-1} та 3575 см^{-1}) свідчить про те, що отримано саме ГАП.

Визначення розчинності одержаного гідроксид апатиту

Визначення розчинності гідроксидапатиту доцільно проводити по йону кальцію. Для цього визначають концентрацію кальцію (моль/дм³) у розчині після «розчинення» ГАП, та розраховують розчинність (S) гідроксидапатиту за формулою [89]:

$$S = [\text{Ca}^{2+}]/5, \quad (5)$$

де $[\text{Ca}^{2+}]$ – рівноважна концентрація йонів кальцію у розчині, моль/дм³;

5 – індекс йону кальцію у гідроксидапатиті.

Для визначення рівноважної концентрації йонів кальцію у розчині зважують суху наважку гідроксидапатиту на аналітичних вагах (0,1-0,2 г) та розчиняють її у 1 дм³. Після ретельного перемішування, відбирають з верхнього слою аліквоту 100 см³ за допомогою піпетки та переносять її у конічну колбу. Додають 5 см³ аміачного розчину, індикатор (хромово-темно-синій) та титрують розчином Трилону Б. Концентрацію йонів кальцію (ммоль/дм³) у розчині визначають за формулою:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{V_{mp} \cdot M_{mp} \cdot 1000}{V_a}, \quad (6)$$

де V_a – об'єм аліквоти, яка взята для титрування, см³.

Таблиця 2. Експериментальні дані

№№	Наважка СаО, г	Кількість Н ₃ РО ₄ , см ³	Концентрація Н ₃ РО ₄ , %	Час перемішування, хв.	рН одержаного розчину	Маса одержаного продукту, г	Вихід продукту, %	Мольне співвідношення Са/Р	Розчинність гідроксидапатиту, S, моль/дм ³
1									
2									
3									
4									
5									

Роблять висновки, щодо проведеного експерименту та отриманих результатів.

Техніка безпеки

1. Виконувати правила роботи з нагрівальними приладами.
2. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
3. Бути максимально обережними при поводженні зі всіма хімічними речовинами, які використовують у роботі. При попаданні реактивів на шкіру, змити негайно.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Сформулюйте і обґрунтуйте мету роботи. Техніка безпеки.
2. Які методи одержання гідроксидапатиту Ви знаєте?
3. Наведіть сфери застосування гідроксидапатиту.

Захист роботи

1. Наведіть фізико-хімічні засади одержання гідроксидапатиту хімічним осадженням з розчинів.

2. Напишіть реакцію розчинення твердої фази гідроксидапатиту та рівняння добутку розчинності для цієї рівноваги.
3. Розрахуйте ДР для гідроксидапатиту за Вашими експериментальними даними та порівняйте їх з табличними (табл. 1).
4. Яким вимогам повинні відповідати біоматеріали на основі гідроксидапатиту?

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНОГО ОГЛЯДУ

Зміст та структура огляду

Аналітичний огляд виконується на базі запропонованої викладачем тематики, що відповідає темам, які виносяться на самостійне опрацювання.

Приблизні теми, за якими складають аналітичні огляди, наведені нижче.

1. Отримання різних наноструктур оксидів металів нетрадиційними методами.
2. Присутність наноефектів у природі та їх значення.
3. Сучасні технології отримання металевих імплантатів та біоскла.
4. Область застосування магнітних матеріалів та їх структура.
5. Технологічні схеми окиснення органічних речовин гомогенними фотокаталітичними методами та порівняння їх з гетерогенними.
6. Сфери застосування оптоелектронних матеріалів.
7. Особливості магнітних властивостей магнітної рідини.
8. Комерційні хімічні газові датчики. Характеристика, недоліки, переваги.
9. Механізми детектування відновних, окисних, кислотних і основних газів металооксидними газовими датчиками.

Аналітичний огляд має містити:

- титульний аркуш;
- реферат;
- зміст;
- основну частину;
- висновки;
- список використаних джерел.

Приклад *титульного аркушу* міститься у Додатку 5.

Реферат призначений для ознайомлення з роботою. Він має бути стислим, інформативним і містити інформацію, що дозволяє розкрити сутність дослідження обсягом до 650 знаків українською мовою та має відображати інформацію у такій послідовності: мета аналітичного огляду; короткий огляд того, що розглядалось; головні висновки та пропозиції; перелік 5...10 ключових слів (словосполучень), що є найістотнішими для розкриття суті роботи, надрукованих прописними буквами у називному відмінку у рядок через коми.

Зміст має відображати конкретний поетапний план реалізації огляду, його структуру. Зміст містить вступ, розділи, висновки, список використаної літератури.

Основна частина роботи містить «Вступ» та має складатись із розділів, та висновків (загальні). Кожний розділ починають із нової сторінки.

Список використаних джерел слід розміщувати у порядку появи посилань у тексті. Кожне джерело, що включено до списку, має бути відбито в тексті аналітичного огляду.

Правила оформлення огляду

Аналітичний огляд необхідно оформлювати відповідно до Державного стандарту України ДСТУ 3008-95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення». Його готують як рукопис (шрифт Times New Roman, 14 пт, полуторний інтервал) обсягом до 15 сторінок українською мовою. З огляду на високі вимоги нормативних документів, необхідно неухильно дотримуватися порядку подання окремих видів текстового матеріалу, таблиць, формул, ілюстрацій і списку використаних літературних джерел.

Бібліографічний опис джерел складають відповідно до чинного стандарту з бібліографічного опису ДСТУ ГОСТ 7.1:2006.

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ КУРСОВОЇ РОБОТИ

Загальні положення

Курсова робота є попереднім етапом перед написанням дипломної роботи (дисертації) освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр», віддзеркалює сучасний стан обраного напрямку досліджень магістерської дисертації та містить деякі результати власних експериментальних досліджень, має внутрішню єдність і свідчить про те, що автор володіє сучасними методами дослідження та здатний самостійно проводити власні експериментальні дослідження на підставі отриманих знань, умінь і досвіду.

Назва й зміст курсової роботи повинні бути пов'язані з проблематикою магістерської дисертації. У курсовій роботі необхідно стисло, логічно й аргументовано проаналізувати, сучасний стан проблемних питань за тематикою дисертаційної роботи, уникати загальних слів, бездоказових тверджень, тавтології. При написанні курсової роботи у разі використання результатів досліджень інших авторів студент повинен обов'язково надати посилання у тексті на джерело або роботу, з яких він запозичив матеріали або окремі результати.

Курсову роботу подають у вигляді спеціально підготовленого рукопису (шрифт Times New Roman, 14 пт, полуторний інтервал) обсягом до 50 сторінок (основна частина), що викладається українською мовою.

Курсову роботу необхідно оформлювати відповідно до Державного стандарту України ДСТУ 3008-95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення». З огляду на високі вимоги нормативних документів, необхідно неухильно дотримуватися порядку подання окремих видів текстового матеріалу, таблиць, формул, ілюстрацій і списку використаних літературних джерел.

Вимоги до змісту курсової роботи

Курсова робота – це вид самостійної навчально-наукової роботи з елементами наукового дослідження, що виконується з метою закріплення, поглиблення і узагальнення знань, одержаних під час навчання.

Курсова робота має бути пов'язана з вирішення конкретних наукових або прикладних завдань, які обумовлені специфікою спеціальності 161 «Хімічна технологія та інженерія». Об'єкт дослідження у даній курсовій роботі має належати до наукової тематики, яка притаманна кафедрі ТНР, В та ЗХТ Хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Курсова робота виконується на базі теоретичних знань і практичного досвіду, що отримані студентом протягом 1,5 року навчання у магістратурі й самостійної науково-дослідної роботи.

Зміст роботи має відповідати її темі. Матеріал роботи має бути цілком присвячений темі роботи, досягненню мети, вирішенню завдань, що поставлені. Неприпустимі будь-які відступи, що не мають відношення до завдань дослідження. Зміст курсової роботи передбачає:

- формулювання наукової (науково-технічної) проблеми, задачі, визначення об'єкта, предмета та мети дослідження, аналіз стану рішення проблеми за матеріалами вітчизняних і зарубіжних публікацій, обґрунтування цілей дослідження;
- аналіз можливих методів та методик досліджень, обґрунтований вибір (розробку) методу (методики) дослідження або апаратного забезпечення;
- науковий аналіз і узагальнення фактичного матеріалу, який використовується в процесі дослідження;
- викладення отриманих результатів та оцінювання їхнього теоретичного, прикладного чи науково-методичного значення.

У процесі підготовки й захисту курсової роботи магістрант має продемонструвати:

- здібності проводити системний аналіз проблеми та розв'язувати її на підставі відомих підходів, пропонувати нові шляхи до вирішення проблеми;
- уміння обґрунтовано вибирати методи дослідження, модифікувати існуючі та розробляти нові методики, виходячи із задач конкретного дослідження;
- здатність застосування сучасних методів експериментальних досліджень у галузі хімічної технології неорганічних речовин, методи планування експерименту та оброблення його результатів;
- здатність до наукового аналізу отриманих результатів і розроблення висновків та положень, уміння аргументовано їх захищати;
- уміння оцінити можливості використання отриманих результатів у науковій та практичній діяльності;
- володіння сучасними інформаційними технологіями при проведенні досліджень та оформленні кваліфікаційної роботи.

Вимоги до структури курсової роботи

Курсова робота має містити:

- титульний аркуш;
- завдання;
- реферат;
- зміст;
- перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів;
- основну частину;
- висновки;
- список використаних джерел;
- додатки (за необхідності).

Основна частина повинна складатися з наступних розділів: сучасний стан проблеми; експериментальна частина, яка включає методики експерименту та опис експериментальних установок; результати експериментального дослідження та їх обговорення.

Титульний аркуш

Оформлюється за формою, що наведена у Додатку 6.

Завдання

Завдання оформлюється за формою, приведеною у Додатку 7. Завдання видається магістранту керівником у межах проблематики, що покладено в основу дисертаційної магістерської роботи. У завданні зазначаються: назва курсової роботи, об'єкт дослідження, предмет дослідження, мета та задачі дослідження.

Назва курсової роботи повинна охоплювати галузь використання та завдання стосовно вирішення задачі дослідження, поставлену у магістерській дисертаційній роботі. Назва роботи має бути короткою, точно відповідати темі дослідження, тобто тій дослідницькій роботі, яку має виконати магістрант. У назві не бажано використовувати ускладнену чи узагальнюючу термінологію. У назві треба уникати слів «Дослідження...», «Аналіз...», «Вивчення...», «Питання...», «Проблеми» із-за невизначеності кінцевого результату.

Об'єкт дослідження – це процес або явище, що породжує проблемну ситуацію й обране для вивчення.

Предмет дослідження міститься у межах об'єкта. Об'єкт і предмет дослідження як категорії наукового процесу співвідносяться між собою як загальне і часткове. В об'єкті виділяється та його частина, яка є предметом дослідження. Саме на нього спрямована основна увага магістранта, оскільки предмет дослідження визначає тему курсової роботи і подальшої дисертаційної роботи.

В Metі та задачах дослідження зазначаються конкретні завдання з окремих частин магістерської дисертації, послідовність і зміст яких визначають

фактично майбутню структуру дисертації. Формулювання цих завдань повинно бути у наказовій формі, тобто починатися зі слів: «Провести аналіз...», «Обґрунтувати...», «Дослідити...», «Визначити...», «Оптимізувати...», «Розробити...» тощо.

Реферат

Реферат призначений для ознайомлення з роботою. Він має бути стислим, інформативним і містити інформацію, що дозволяє розкрити сутність дослідження. Реферат обсягом 200...500 слів до двох сторінок українською, та іноземними (англійською, російською, тощо) мовами (див. зразок у додатку В) має відображати інформацію, яку подано у роботі, у такій послідовності: відомості про обсяг роботи, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків, кількість джерел за переліком посилань; об'єкт та предмет дослідження, мета роботи; методи (методики) дослідження та апаратура; найважливіші та найвагоміші результати роботи та їхня наукова новизна; рекомендації щодо використання результатів роботи; результати перевірки можливостей практичного використання отриманих результатів; пропозиції щодо можливих напрямів продовження досліджень; перелік 5...10 ключових слів (словосполучень), що є найістотнішими для розкриття суті роботи, надрукованих прописними буквами у називному відмінку у рядок через коми.

Вступ

Вступ має відображати зміст роботи у наступній послідовності:

Актуальність теми

Шляхом критичного аналізу та порівняння з відомими рішеннями проблеми (наукової задачі) обґрунтовують актуальність і доцільність роботи для розвитку відповідної галузі науки чи виробництва, особливо на користь України. Висвітлення актуальності не повинно бути багатослівним. Досить висловити головне – сутність проблеми або наукового завдання.

Об'єкт дослідження

Об'єкт дослідження має бути наведений у відповідності до завдання у вигляді процесу, системи, обладнання, пристрою, технології або програмного продукту.

Предмет дослідження

Предметом дослідження є конкретні властивості, характеристики об'єкту, на які безпосередньо спрямовано дослідження.

Мета й завдання дослідження

Формулювання мети роботи і задачі, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети (не слід формулювати мету як «Дослідження...», «Вивчення...» тощо, тому що ці слова вказують на засіб досягнення мети, а не на саму мету).

Мета – це запланований результат дослідження. Виконуючи наукову роботу, слід пам'ятати, що «метою будь-якої наукової праці ... є виявлення нових фактів, висновків, рекомендацій, закономірностей або ж уточнення відомих раніше, але недостатньо досліджених».

Отримати заплановані результати, поступово досягти поставленої мети можна шляхом її деталізації у вигляді певної програми цілеспрямованих дій – задач дослідження. Задачі дослідження формулюються у двох варіантах: перший – у вигляді самостійно закінчених етапів дослідження; другий – як послідовне вирішення окремих проблем наукового дослідження у відношенні до загальної проблеми всієї магістерської дисертації. Формулювати й конкретизувати задачі слід дуже ретельно, оскільки опис їхнього вирішення становить зміст розділів курсової роботи.

Наукова новизна одержаних результатів

Це коротка викладка нових наукових положень (рішень), запропонованих магістрантом особисто. Необхідно показати відмінність одержаних результатів від відомих раніше, описати ступінь новизни (вперше одержано, удосконалено, дістало подальший розвиток).

Кожне наукове положення треба чітко формулювати, відокремлюючи його основну суть і зосереджуючи особливу увагу на рівні досягнутої при цьому новизни. Сформульоване наукове положення повинно сприйматись легко і однозначно.

Зміст

Зміст має відображати конкретний поетапний план реалізації роботи, її структуру. Зміст містить найменування та номери початкових сторінок усіх розділів, підрозділів та пунктів (якщо вони мають заголовок), зокрема, вступу, розділів, підрозділів, висновків до розділів, загальних висновків, додатків, списку використаної літератури та ін.

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

Якщо у роботі вжита специфічна термінологія, а також використано маловідомі скорочення, нові символи, позначення й таке інше, то їхній перелік може бути поданий у курсовій роботі у вигляді окремого списку. Перелік треба друкувати двома колонками, у лівій колонці зліва за абеткою наводять скорочення, а у правій – їх детальну розшифровку.

Якщо у курсовій роботі спеціальні терміни, скорочення, символи, позначення й таке інше повторюються менше трьох разів, перелік не складають, а їх розшифровку наводять у тексті при першому згадуванні.

Основна частина

Основна частина роботи містить «Вступ» та має складатись із 3-х розділів, та висновків (загальні). Кожний розділ починають із нової сторінки.

«Вступ» розкриває сутність і стан наукової проблеми (задачі), актуальність та її значущість, підстави та вихідні дані для розроблення теми, обґрунтування необхідності проведення дослідження.

У розділі «Сучасний стан проблеми» на підґрунті огляду літературних джерел (статті, патенти, монографії) розкривають стан наукової проблеми (задачі). Стисло, критично висвітлюючи роботи попередників, магістрант повинен зазначити ті питання, що залишились невирішеними й, отже, визначити своє місце у розв'язанні проблеми. Необхідно закінчити цей

розділ коротким резюме стосовно доцільності проведення дослідження, обґрунтуванням вибору об'єкта і предмета дослідження, сформулювати мету й завдання для обґрунтування вибору напрямку досліджень проблемного питання за тематикою магістерської роботи.

У розділі «Експериментальна частина», як правило, наводять методики експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків, принципи дії та характеристики обраного обладнання та опис експериментальної установки або запропонованої технологічної схеми, оцінку похибки вимірювань для досягнення поставленої у роботі мети.

В третьому розділі («Результати та їх обговорення») із вичерпною повнотою викладаються результати власних досліджень автора з висвітленням того нового, що він вносить у розробку проблеми. Магістрант повинен давати оцінку повноти розв'язування поставлених завдань, оцінку достовірності одержаних результатів (характеристик, параметрів), їх порівняння з аналогічними результатами вітчизняних і зарубіжних праць, обґрунтування потреби додаткових досліджень, негативні результати, які обумовлюють необхідність припинення подальших досліджень.

Між структурними частинами роботи повинен просліджуватись чіткий логічний зв'язок, тобто розділи мають бути пов'язані між собою й починатись з короткого опису питань, що розкриваються у даному розділі та їх взаємопов'язані з попередніми й наступними розділами.

Наприкінці кожного розділу обов'язково формулюються висновки зі стислим викладенням наукових і практичних результатів тієї частини дослідження, що була розглянута у розділі. У висновках не слід переказувати те, що було зроблено у розділі, а сформулювати, що із цього випливає.

Висновки

Викладаються найважливіші наукові та практичні результати, які повинні містити формулювання розв'язаної наукової проблеми (задачі), її значення для науки і практики. Формулюються висновки та рекомендації щодо наукового та практичного використання здобутих результатів. У

«Висновках» необхідно розкрити якісні і кількісні показники одержаних результатів, обґрунтувати їх достовірність та викласти рекомендації щодо їх використання.

Список використаних джерел

Список використаних джерел слід розміщувати у порядку появи посилань у тексті. Бібліографічний опис джерел складають відповідно до чинного стандарту з бібліографічного опису ДСТУ ГОСТ 7.1:2006. Кожне джерело, що включено до списку, має бути відбито у тексті курсової роботи.

Додатки (за необхідності)

За необхідності до «Додатків» доцільно включати допоміжний матеріал, необхідний для повноти сприйняття курсової роботи: додаткові (довідникові) ілюстрації або таблиці; методики розрахунків у середовищі Excel, Matcad та ін.; матеріали, які через великий обсяг або форми подання не можна включити до основної частини (фотознімки, проміжні математичні докази, розрахунки; протоколи випробувань); опис нової апаратури й приладів, що використовують під час проведення експерименту; інструкції й методики; копії документів, окремі витяги з положень (інструкцій); копії публікацій за тематикою розглянутого дослідження або за тематикою магістерської дисертації.

Приблизний перелік тем на курсову роботу

Курсова робота присвячується виконанню наукових досліджень з теми магістерської дипломної роботи з використанням надбаних знань з перспективних технологічних розробок. Обов'язковим є залучення сучасних інструментальних методів аналізу, що були засвоєні під час вивчення дисципліни.

Перелік тем для курсових робіт:

1. Синтез та/або використання функціональних композиційних матеріалів.
2. Створення новітніх сорбційних та/або каталітичних систем.

3. Отримання неорганічних біологічних наноматеріалів.
4. Розробка утилізації відходів з отриманням кондиційних продуктів.
5. Синтез та використання комплексних реагентів у водоочищенні.
6. Вилучення важких металів та органічних забруднювачів з води сучасними методами та матеріалами.
7. Створення магнітних матеріалів, у тому числі, з використанням магнітної рідини та феритів.
8. Одержання електрокаталітичних систем на основі шпінелей.
9. Розробка технології водоочищення на основі методів AOPs.
10. Синтез наноматеріалів для різноманітного застосування (фотокаталіз, сенсорні матеріали, сорбенти тощо).

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО САМОСТІЙНОГО ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ

Загальні положення

Самостійне вивчення дисципліни студентом це самостійна навчальна діяльність студента, що організована викладачем та здійснюється без його участі, але по його завданням і під його контролем.

Самостійне вивчення дисципліни має ряд властивостей:

- виконується самостійно поза розкладом навчальних занять;
- виконується за індивідуальними завданнями;
- передбачає використання сучасних освітніх технологій;
- проводиться паралельно і у взаємодії з аудиторною роботою з дисципліни;
- забезпечує формування компонентів дисциплінарних компетенцій «знати», «вміти» і «володіти».

Після засвоєння дисципліни «Інноваційні неорганічні технології» студент має продемонструвати *здатність* використовувати теоретичні знання для оволодіння основами теорії й методів хіміко-технологічних досліджень у технології тонкого неорганічного синтезу; використовувати сучасні уявлення про перспективи і основи нанотехнологій, про принципи моніторингу, оцінки впливу хімічних технологій на стан природного середовища й охорону живої природи, знання й застосування на практиці принципів побудови екологічно чистих виробництв, розуміння соціальних і екологічних наслідків своєї професійної діяльності; дослідницькі навички.

Студенти після засвоєння кредитного модуля «Сучасні неорганічні технології у промисловості та охорони довкілля» мають продемонструвати *знання* в:

- сучасних тенденціях прогресу у технологіях неорганічних речовин для різних галузей промисловості, у тому числі, наукоємних технологіях;
- традиційних та спеціальних методах одержання традиційних і функціональних матеріалів, у тому числі, наноматеріалів;
- сучасних технологіях охорони довкілля.

Студенти також мають продемонструвати *уміння*:

- проводити пошук та аналіз сучасних літературних джерел;
- аргументовано підбирати більш доцільні технології та методи дослідження функціональних матеріалів і наноматеріалів;
- створювати гнучкі технологічні схеми з метою комплексної переробки природної сировини, техногенних відходів та охорони довкілля;
- виконувати дослідження у наукових лабораторіях згідно вимог техніки безпеки та екологічної безпеки;
- передбачати можливості виникнення артефактів та їх запобігання;
- правильно визначати стратегію препаративного отримання цільових продуктів із заданими властивостями, виходячи з їх призначення.

Особливості самостійного вивчення дисципліни

Особливостями самостійного вивчення дисципліни «Інноваційні неорганічні технології» студентами спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» є те, що студентам при самостійному вивченні даної дисципліни окрім представленого курсу лекцій у підручнику необхідно буде додатково опанувати сучасну літературу (за 5 останніх років) за поданих у навчальній програмі тем.

Студенти також повинні самостійно підготувати аналітичний огляд на запропоновану викладачем тематику та підготувати теоретичну частину курсової роботи за темою магістерської дисертації. У результаті студенти додатково повинні опрацювати чисельну кількість наукових статей, що

дозволить їм набути досвід використання сучасних літературних джерел для наукового обґрунтування методів синтезу функціональних і наноматеріалів, розробки технологічних схем з фізико-хімічним обґрунтуванням кожної стадії їх отримання; реалізації та впровадженні сучасних наукоємних технологій у лабораторний практикум (до створення пілотної установки).

Особливості проходження лабораторного практикуму студентами є виконання індивідуальних завдань за тематикою лабораторних робіт, що направлено на розширення і поглиблення компонентів дисциплінарних компетенцій «знати», «вміти» і «володіти», як правило, до рівня «середній» і «високий».

Зміст роботи полягає у дослідженні студентами питань за тематикою лабораторних робіт, які потребують поглиблене освоєння компонентів компетенції з метою досягнення таких цільових індикаторів як: вміє застосовувати на практиці; вміє аналізувати; вміє оцінювати. Це можливо досягти, наприклад, виконанням ситуаційної задачі з використанням практичної термінології.

Формою представлення результатів виконання індивідуальних завдань за тематикою лабораторних робіт є звіт про виконання лабораторної роботи. Контроль рівня освоєння заданих компонент компетенцій включає захист звіту по виконанню індивідуальних завдань за тематикою лабораторних робіт.

Взаємодія студентів з викладачем під час самостійного вивчення дисципліни відбувається через електронну пошту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Развитие химической технологии на Украине : монографія [Текст] / Под редакцией И. А. Шека. – Київ : Изд-во Наук. думка, 1976. – 314 с.
2. Хімічні технології і хімічна промисловість України : монографія [Текст] / Під редакцією І. Р. Юхновського. – Київ : 1998. – 171 с.
3. Гринченко О. В. Металічні корисні копалини України : підручник [Текст] / О. В. Гринченко, М. В. Курило, В. А. Михайлов [та ін.]. – Київ : ВПЦ «Київський Університет», 2006. – 219 с.
4. Михайлов В. А. Неметалічні корисні копалини України : підручник [Текст] / В. А. Михайлов, Г. Ф. Виноградов, М. В. Курило [та ін.]. – Київ : ВПЦ «Київський Університет», 2007. – 507 с.
5. Офіційний портал верховної ради України [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://rada.com.ua/ukr/>. – Назва з екрана.
6. Хімічний комплекс України. Проблеми та перспективи розвитку галузі [Електронний ресурс] / Режим доступу: http://www.rusnauka.com/22_NIOBG_2007/Economics/24124.doc.htm. – Назва з екрана.
7. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия – основа новых материалов [Текст] / Ю. Д. Третьяков // Химия и жизнь – XXI век. – 2007. – № 5. – С. 5–10.
8. Баринов С. М. Биокерамика на основе фосфатов кальция : учебн. [Текст] / С. М. Баринов. – М. : Наука, 2005. – 204 с.
9. Новые материалы : учебн. [Текст] / Под ред. Ю. С. Карабасова. – М. : Мисис, 2002. – 736 с.
10. Донцова Т. А. Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин [Електронний ресурс]: навч. посіб. / Т. А. Донцова, І. М. Астрелін. – Київ : НТУУ «КПІ», 2011. – 146 с. Режим доступу: <http://ela.kpi.ua/jspui/handle/123456789/314>.

11. Ардашникова Е. И. Физико-химический анализ основа направленного неорганического синтеза [Текст] / Е. И. Ардашникова // Сорровский образовательный журнал. – Т. 8. – № 2, 2004. – С. 30-36.
12. Мельников Б. І. Технологія тонкого неорганічного синтезу : навч. посіб. [Текст] / Б. І. Мельников. – Дніпропетровськ, 2000. – 140 с.
13. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов : учеб. пособие [Текст] / И. М. Вассерман. – Л. : Химия, 1980. – 208 с.
14. Третьяков Ю. Д. Основы криохимической технологи [Текст] / Ю. Д. Третьяков, Н. Н. Олейников, А. П. Можаяев. – М. : Высш. шк., 1987. – 142 с.
15. Лепешев А. А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных композитов : монография [Текст] / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов. – Сибирск : Сибирск. федер. ун-т, 2012. – 328 с.
16. Калинушкін Є. П. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання : навч. посіб. [Текст] / Є. П. Калинушкін, Н. М. Федоркова, Ю. П. Синиціна [та ін.]. – Дніпропетровськ : НМетАУ, 2009. – 175 с.
17. Мазуренко Є. А. Хімічне осадження з газової фази, синтез функціональних матеріалів (огляд) [Текст] / Є. А. Мазуренко, А. І. Герасимчук, В. П. Овсянников // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2. – № 3. – С. 339–349.
18. Темплатний синтез пористих матеріалов [Електронний ресурс] / Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2009/10/27/12565935416744/PROP_FILE_files_8/self8.pdf. – Назва з екрана.
19. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения : учеб. [Текст] / А. Вест; под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. – М. : Мир, 1988. – Ч. 1. – 558 с.
20. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков : учеб. для вузов [Текст] / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский; 2-е изд., перераб. и дополн. – М. : Мисис, 2003. – 480 с.

21. Яценко О. Б. Основы физики и химии полупроводников: учеб. пособие [Текст] / О. Б. Яценко, И. Г. Чудотворцев, М. К. Шаров. – Воронеж : ИПЦ ВГУ, 2007. – Ч. 1. – 62 с.
22. Степаненко О. М. Загальна та неорганічна хімія: підруч. [Текст] / О. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовських [та ін.]. – Київ : Педагогічна преса, 2000. – Ч. 1. – 520 с.
23. Каттралл Р. В. Химические сенсоры : учеб. [Текст] / Р. В. Каттралл. – М. : Научный мир, 2000. – 144 с.
24. Алтухов А. Детектирующие малогабаритные устройства типа «электронный нос» для обнаружения и распознавания запахов [Текст] / А. Алтухов, А. Митягин, А. Шустров // Инженерная практика. – 2008. – Т. 124. – № 1. – С. 52–56.
25. Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors [Text] / N. Yamazoe // Sensors and actuators B: Chemical. – 1991. – 5. – P. 7–19.
26. Miller T. A. Nanosturctured tin dioxide materials for gas sensor applications [Text] / T. A. Miller, S. D. Bakrania, V. Perez [et. al.] // Functional Nanomaterials. – 2006. – 30. – P. 1–24.
27. Bochenkov V. E. Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures [Text] / V. E. Bochenkov, G. B. Sergeev // Metal oxide nanostructures and their applications. – 2010. – № 3. – P. 31–52.
28. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [Text] / A. Fujishima, K. Honda // Nature. – 1972. – V. 238. – № 3. – P. 37–38.
29. Савинов Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха [Текст] / Е. Н. Савинов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – №11. – С. 1–9.
30. Донцова Т. А. Механізм фотокаталізу на поверхні TiO_2 [Текст] / Т. А. Донцова, І. В. Бредихін // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 3. – С. 114–118.

31. Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review [Text] / Mozia S. // Separation and Purification Technology. – 2010. – 73. – 2. – P. 71–91.
32. Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting [Text] / A. Kudo // Catalysis Surveys from Asia. – 2003. – 7, № 1 – P.31–38.
33. Артемьев Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ : учеб. пособие [Текст] / Ю. М. Артемьев. – СПб. : Химия, 1999. – 304 с.
34. Yin Y. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface [Text] / Y. Yin, P. A. Alivisatos // Nature. – 2005. – 437. – P. 664–670.
35. Напольский К. С. Кластеры и наноструктуры : метод. материалы [Текст] / К. С. Напольский, А. В. Лукашин, А. А. Елисеев. – М. : Эксмо, 2007. – 60 с.
36. Нанотехнологии. Азбука для всех : учеб. пособие [Текст] / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
37. Балабанов В. И. Нанотехнологии – наука будущего: учеб. пособие [Текст] / В. И. Балабанов. – М. : Эксмо, 2009. – 180 с.
38. Волков В. Наносистеми. Наноматеріали. Нанохімія : монографія [Текст] / В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огенко, В. О. Решетняк. – Київ : Наук. думка, 2008. – 424 с.
39. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологію : учеб. [Текст] / Н. Кобаяси; пер. с япон. – М. : Бином, Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
40. Суздалев И. П. Размерные эффекты и межкластерные взаимодействия в наносистемах [Текст] / И. П. Суздалев, В. Н. Буравцев, Ю. В. Максимов // Российский химический журнал. – 2001. – Т. XLV. – № 3. – С. 66–73.
41. Еремин В. В. Материалы курса «Нанохимия и нанотехнология» : лекции 1–4 [Текст] / В. В. Еремин – М. : Педагог. ун-т «Первое сентября», 2009. – 92 с.

42. Рабинович В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин; изд. 2, перер. и доп. – Л. : Химия, 1991. – 432 с.
43. Кожем'яко В. П. Перспективи застосування фотонних кристалів у сучасних системах обробки даних [Текст] / В. П. Кожем'яко, О. А. Іванов; І. А. Іванов // Наукові праці ВНТУ. – 2012. – № 4. – С. 1–5.
44. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов : учебн. пособие [Текст] / И. П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
45. Сергеев Г. Б. Нанохимия : монография [Текст] / Г. Б. Сергеев. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 228 с.
46. Кекало И. Б. Нанокристаллические магнитно-мягкие материалы : лекции по магнетизму [Текст] / И. Б. Кекало, Е. С. Боровик, В. В. Еременко [и др.]. – М: Физматлит, 2005. – 512 с.
47. Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы : учеб. пособие [Текст] / А. А. Елисеев; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : ФИЗ-МАТЛИТ, 2010. – 456 с.
48. Бичурин М. И. Магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах [Текст] / М. И. Бичурин, В. М. Петров, Д. А. Филиппов [и др.]. – Великий Новгород: НовГУ, 2005. – 228 с.
49. Буланов Е. Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксипатита [Электронное учебно-метод. пособие] / Е. Н. Буланов. – Нижний Новгород: Нижегород. госун-т, 2012. – 103 с. Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/398/79398>.
50. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины [Текст] / С. М. Баринов // Успехи химии. – Т. 79. – № 1, 2010. – С. 14–32.

51. Рутман Д. С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония : учебник [Текст] / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. – М. : Металлургия, 1985. – 136 с.
52. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов : учеб. пособие для вузов [Текст] / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 312 с.
53. Феденко Ю. М. Сорбенти на основі нанокompозитів «цирконій (IV) оксид – активоване вугілля» [Текст] / Ю. М. Феденко, Т. А. Донцова, І. М. Астрелін [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 1. – С. 6–10.
54. Kolen'ko Y. V. Synthesis of ZrO_2 and TiO_2 nanocrystalline powders by hydrothermal process [Text] / Y. V. Kolen'ko, V. D. Maximov, A. A. Burukhin [et. al.] // Materials Science and Engineering. – 2003. – Vol. 23. – № 6. – P. 1033–1038.
55. Cassir M. Synthesis of ZrO_2 thin films by atomic layer deposition: growth kinetics, structural and electrical properties [Text] / M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay [et. al.] // Applied Surface Science. – 2002. – Vol. 193. – № 1. – P. 120–128.
56. Слоним И. Я. Определение размера частиц по светорассеянию [Текст] / И. Я. Слоним // Оптика и спектроскопия. – 1960. – Т. 8. – № 1. – С. 98–108.
57. Васильев В. П. Аналитическая химия : учебник [Текст]: в 2-х т. – М. : Высш. шк., 1989. – Т. 2. – 320 с.
58. Феденко Ю. М. Турбідиметричний метод оцінки розмірів наночастинок у «білих» золях ZrO_2 [Текст] / Ю. М. Феденко, Т. А. Донцова, І. М. Астрелін // Наук. вісті нац. техн. ун-ту України «КПІ». – 2012. – № 1. – С. 155–159.
59. Wang H. Hierarchical SnO_2 Nanostructures: Recent Advances in Design [Text] / H. Wang, A. L. Rogach // Chem. Mater. – 2014. – 26 (1) . – P. 123–133.

60. Попов В. С. Синтез наноструктурированного диоксида олова для хемосенсорики из новых летучих прекурсоров : дис. кандидата химических наук : 02.00.01 – неорганическая химия / Попов Виктор Сергеевич. – М., 2012. – 137 с.
61. Liu C. M. Fabrication and characterization of wire-like SnO_2 [Text] / C. M. Liu, X. T. Zu, Q. M. Wei [et. al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 39 (12). – P. 2494–2497.
62. Zhou Q. Hydrothermal Synthesis of Various Hierarchical ZnO . Nanostructures and Their Methane Sensing Properties [Text] / Q. Zhou, W. Chen, L. Xu [et. al.] // Sensors. – 2013. – 13 (5). – P. 6171–6182.
63. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники : монографія [Текст] / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1976. – 512 с.
64. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» Напрям підготовки 091602 «Хімічна технологія» спеціальності «Хімічна технологія неорганічних речовин» [Текст] / Уклад.: Іваненко І. М., Донцова Т. А. – Київ : НТУУ «КПІ», 2010. – 64 с.
65. Zu R. D. Novel nanosturctures of functional oxides synthesized by thermal evaporation [Text] / R. D. Zu, Z. W. Pan, Z. L. Wang // Advanced Functional Materials. – 2003. – № 13. – P. 9–24.
66. Астафьева Л. В. Установка для получения плёнки двуокиси олова [Текст] / Л. В. Астафьева, Г. П. Скорняков // ПТЭ. – 1980. – № 5. – С. 235–237.
67. Munnix S. Surface electronic structure of tin (IV) oxide [Text] / S. Munnix, M. Schmeits // Solid State Commun. – 1982. – 43. – P. 867–873.
68. Lin T. Hydrothermal synthesis of SnO_2 nanostructures with different morphologies and their optical properties [Text] / T. Lin, L. Wang, Y. Wang // Journal of Nanomaterials. – 2011. – 1. – P. 1–10.

69. Khanh L. D. SnO₂ nanostructures synthesized by using a thermal evaporation method [Text] / L. D. Khanh, N. T. Binh, L. T. Binh [et. al.]. // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – 52 (5). – P. 1689–1692.
70. Nagirnyak S. V. Synthesis and characterization of Tin (IV) oxide obtained by chemical vapor deposition method [Text] / S. V. Nagirnyak, V. A. Lutz, T. A. Dontsova [et. al.] // Nanoscale Research Letters. – 2016. – 11 : 343. – P. 1–7.
71. Nagirnyak S. Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO₂ [Text] / S. Nagirnyak, T. Dontsova // Nano Research & Applications. – 2017. – 3 (8). – P. 1–5.
72. Diebold U. The surface science of titanium dioxide [Text] / U. Diebold // Sur Sci Rep. – 2003. – 4. – P. 48–229.
73. Li J.-G. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties [Text] / J.-G. Li, T. Ishigaki, X. Sun // J. Phys. Chem. – 2007. – Vol. 111. – P 55–67.
74. Xiaobo C. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications [Text] / C. Xiaobo, S. M. Samuel // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107. – No. 7. – P. 2891–2959.
75. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел [Текст] / Г. Парфит, К. Рочестер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – М: Мир, 1986. – 490 с.
76. Makarchuk O. V. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents [Text] / O. V. Makarchuk, T. A. Dontsova // Journal of water security. – 2016. – № 2. – P. 1–9.
77. Makarchuk O. V. Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents [Text] / O. V. Makarchuk, T. A. Dontsova // European Chemical bulletin. – 2016. – № 5 (12). – P. 515–523.
78. Boyd G. E. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics [Text] / G. E. Boyd, A. W. Adamson,

- L. S. Myers // *Journal of American Chemical Society*. – 1947. – № 69 (11). – P. 2836–2848.
79. Губин С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства [Текст] / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов [и др.] // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – № 6. – С. 539–574.
 80. Такетоми С. Магнитные жидкости: пер. с японок. [Текст] / С. Такетоми. – М. : Мир, 1993. – 272 с.
 81. Алексашкин И. В. Оптимизация условий синтеза магнитной жидкости [Текст] / И. В. Алексашкин, Е. Д. Першина, К. А. Каздобин // *Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В. И. Вернадского. Сер. «Биология. Химия»*, 2010. – Т. 23 (62), № 3. – С. 227–235.
 82. Фейчук П. І. Синтез феромагнітних рідин на основі нано-магнетиту та їх впровадження в рідкокристалічну матрицю [Текст] / П. І. Фейчук // *Фізика і хімія твердого тіла* – 2009. – № 2. – С. 400–405.
 83. Xie L. Application of functionalized magnetic nanoparticles [Text] / L. Xie // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2014. – № 406 – P. 377–399.
 84. Makarchuk O. V. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment [Text] / O. V. Makarchuk, T. A. Dontsova, A. E. Perekos [et al.]. // *Journal of Nanomaterials*. – 2017. – № 2017. – P. 1–7.
 85. Makarchuk O. V. Magnetic nanocomposite sorbents on mineral base [Text] / O. V. Makarchuk, T. A. Dontsova, A. E. Perekos // *Springer International Publishing*. – 2017. – № 195 – P. 705–719.
 86. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 Україна: МПК(2006) B01J 20/02; МПК(2006) C01G 49/08. / О. В. Макаrchук, В. В. Співак, Т. А. Донцова. – № U2014 12241; заявл. 13.11.2014; опублік. 12.05.2015, Бюл. № 9. – 2 с.
 87. Kokubo T. Novel bioactive materials with different mechanical properties [Text] / T. Kokubo, H. M. Kim, M. Kawashita // *Biomaterials*, 2003. – Vol. 24. – P. 2161–2175.

88. Elliot J. C. Calcium phosphate biominerals [Text] / J. C. Elliot // Phosphates: geochemical, geobiological and materials importance. Reviews in mineralogy and geochemistry, 2002. – Vol. 48. – P. 427–455.
89. Фрумина Н. С. Аналитическая химия кальция : учебник [Текст] / Н. С. Фрумина, Е. С. Кручкова, С. П. Муштакова. – М. : Наука, 1974. – 252 с.
90. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия : учеб пособие [Текст] / А. Смит. – М. : Мир, 1982. – 328 с.

ДОДАТКИ

**Додаток 1. Технічні характеристики спектрофотометра
UV-5800 PC**

Робочий спектральний	190-1100 нм
Пропускна здатність	2 нм
Точність довжини хвилі	0,5 нм
Встановлення довжини	Авто
Джерело випромінювання	Дейтерієва лампа, вольфрамова
Детектор	Кремнієвий фотодіод
Живлення	220 В/50 Гц або 110 В/60 Гц
Зовнішній інтерфейс	USB-порт

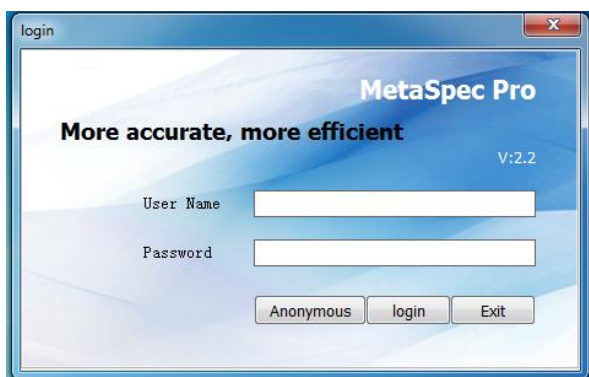
Додаток 2. Використання програми MetaSpec Pro для визначення ширини забороненої зони

Увімкнення пристрою та запуск програми

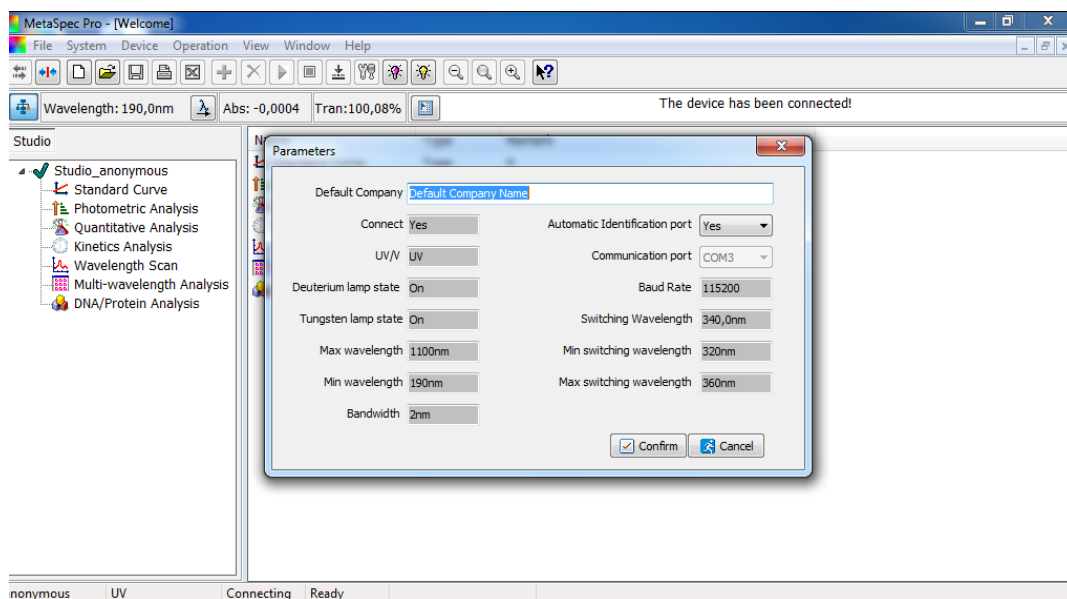
Увімкнути пристрій, підключивши до мережі та натиснувши клавішний вимикач, розташований на задній панелі. Дати прогрітись 10-15 хвилин. Увімкнути комп'ютер, під'єднати його до спектрофотометра та запустити програмне забезпечення, натиснувши двічі на ярлик:



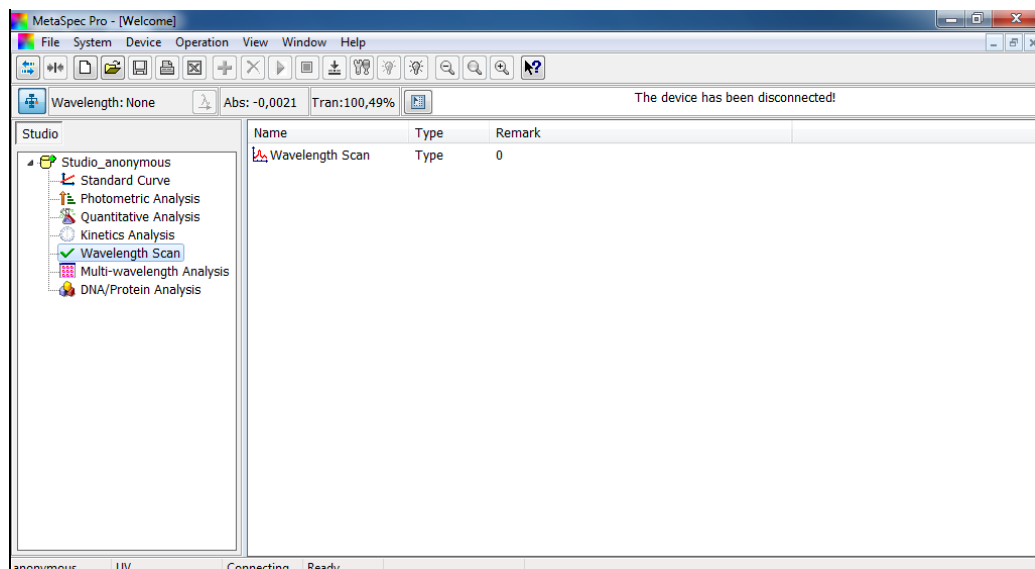
Під час запуску діалогового вікна, натиснути вкладку «Anonymous»:



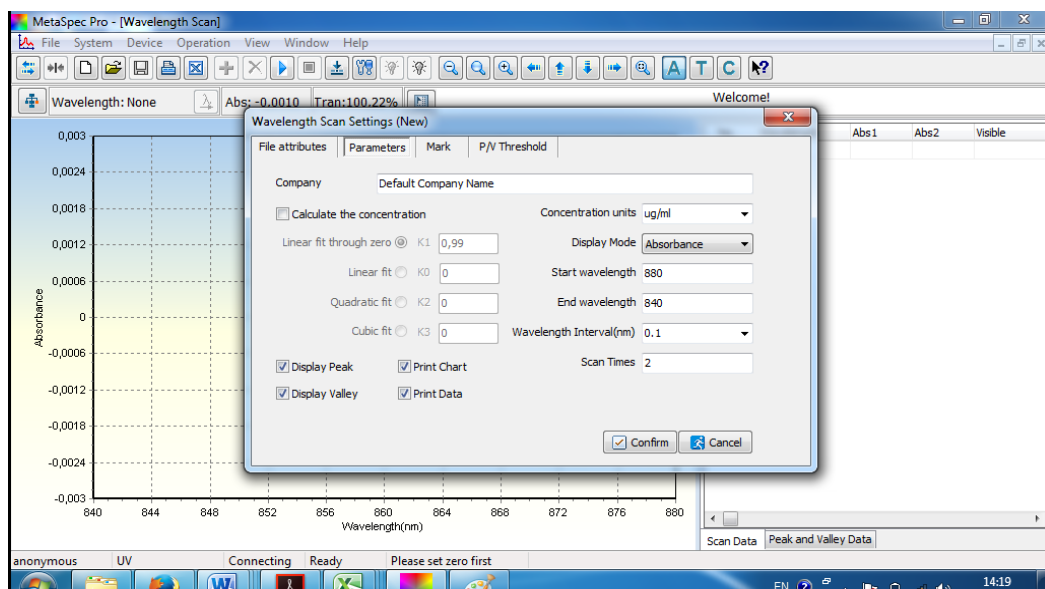
У діалоговому вікні «Parameters» підтвердити вхід, натиснувши клавішу «Confirm»:



Для вимірювання спектрів поглинання у вікні програми вибрати вкладку «Wavelength Scan».




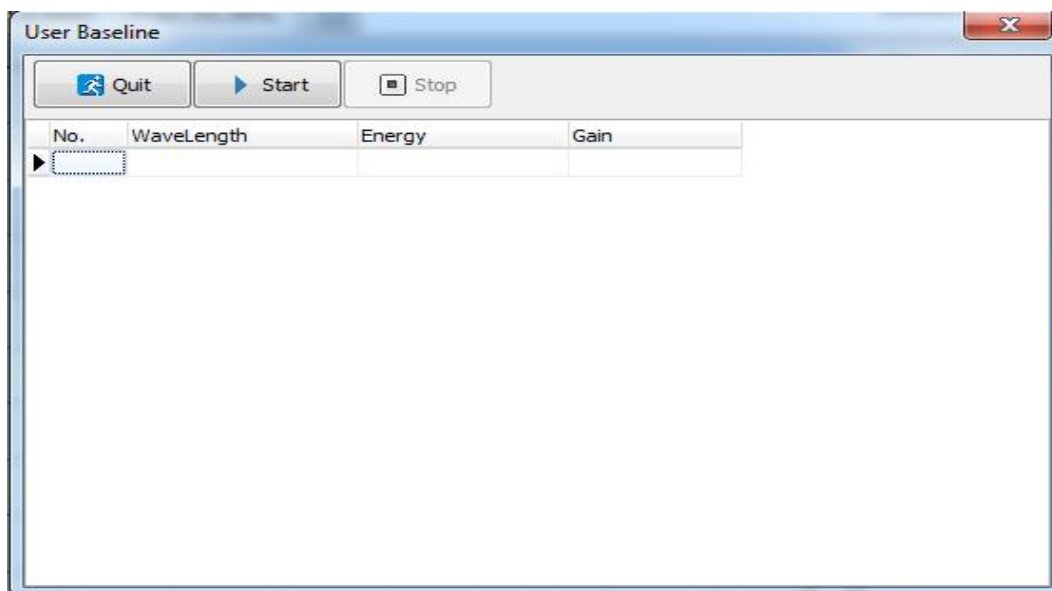
В діалоговому вікні, що з'явилося, можна вибрати діапазон довжин хвилі («Start wavelength» та «End wavelength»), крок проведення вимірювань («Wavelength Interval») та кількість запланованих спектрів («Scan Times»):




Після вибору необхідних параметрів натиснути клавішу «Confirm».

Калібрування

Для проведення автоматичного калібрування клацнути іконку  на панелі інструментів, а після появи діалогового вікна натиснути клавішу «Start».

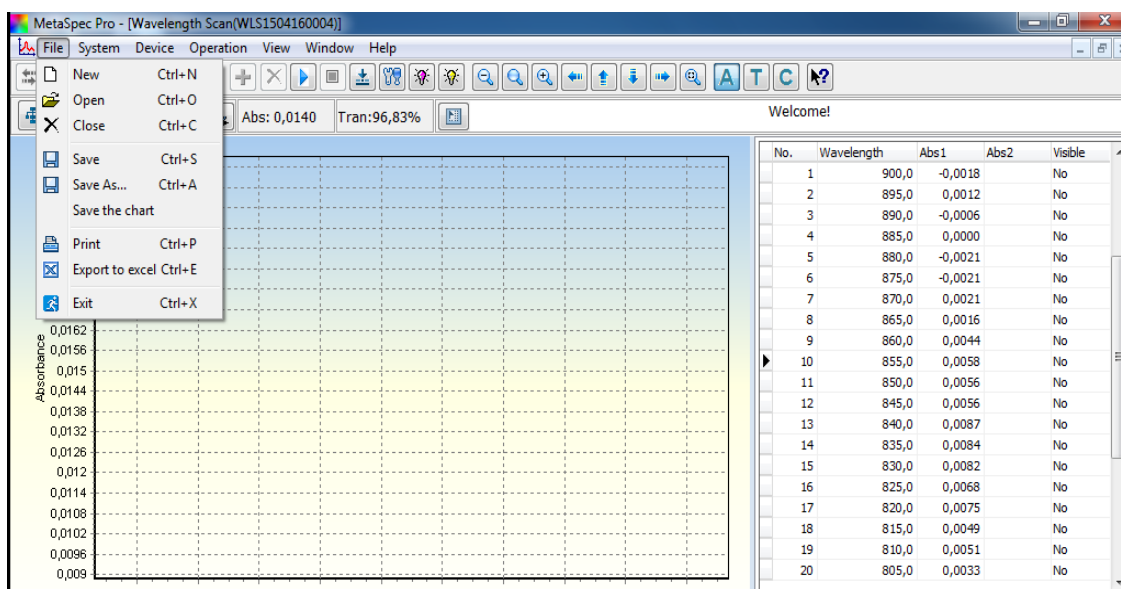


Після завершення калібрування натиснути клавішу «Quit».

Вимірювання спектрів. Для запуску програми в режим вимірювання спектрів клацнути іконку  на панелі інструментів. Дані вимірювання відображаються у вигляді графіку на основному полі програми та у вигляді таблиці в лівій частині вікна програми.

Збереження даних

Збереження даних відбувається з допомогою команди File/Save As...Збереження даних у вигляді зображення здійснюється з допомогою команди File/Save the chart. Для експорту даних до середовища MS Excel використати команду File/Export to excel.

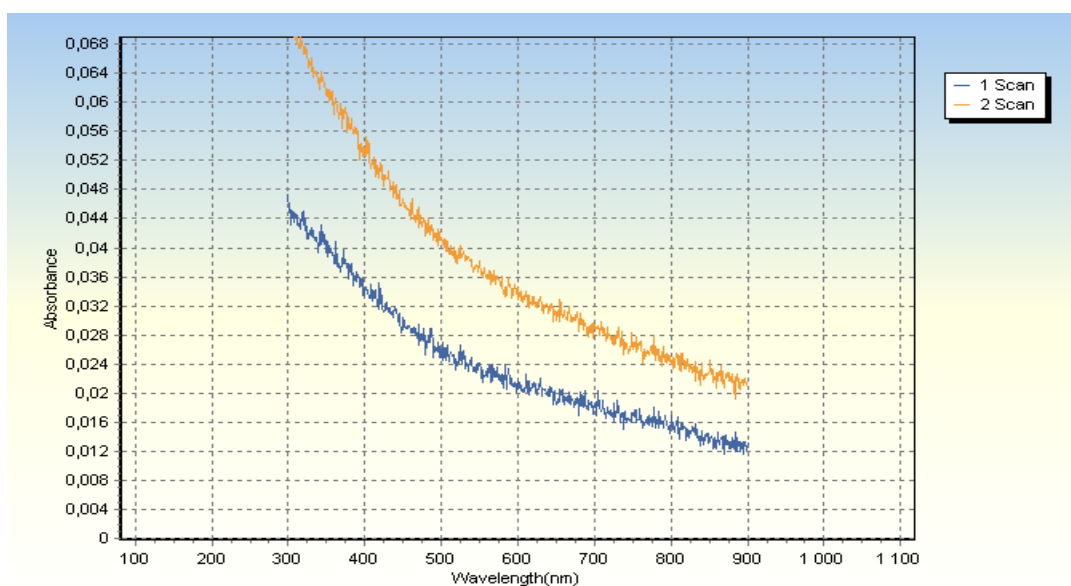


Завершення роботи

Закрити всі допоміжні вікна та завершити роботу програми. Виключити пристрій клавiшним вимикачем, розташованим на задній панелі, від'єднати пристрій від мережі.

Зразок представлення експериментальних даних

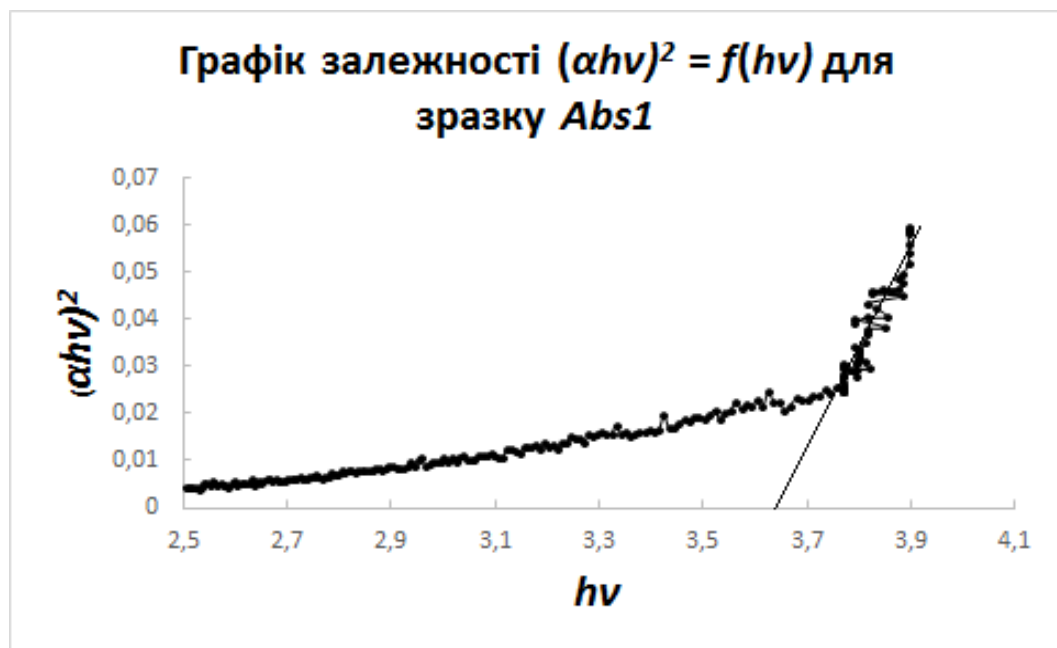
Графік залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі $\alpha = f(\lambda)$.



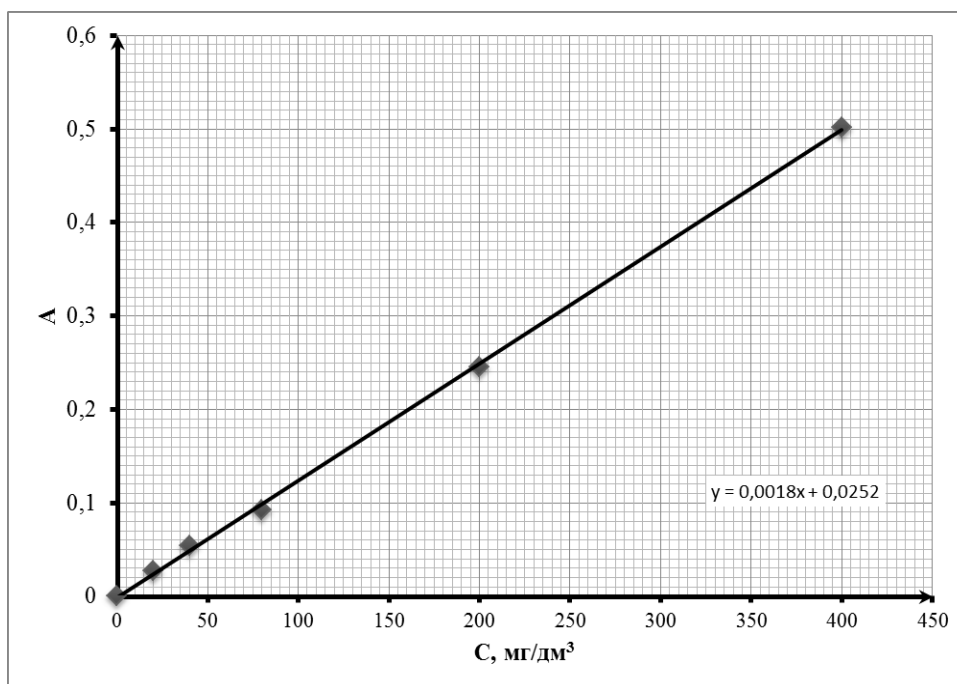
Представлення експериментальних даних у вигляді таблиці, як показано нижче.

No.	Wavelength, nm	Wavelength, m	Abs1	Abs2	Abs1		Abs2	
					$(\alpha h\nu)^2$	$h\nu$	$(\alpha h\nu)^2$	$h\nu$
1	900	0,0000009	0,0133	0,0213	0,000336	1,377602	0,000861	1,377602
2	899	0,000000899	0,0122	0,0214	0,000283	1,379134	0,000871	1,379134
3	898	0,000000898	0,0123	0,0212	0,000288	1,38067	0,000857	1,38067
4	897	0,000000897	0,0129	0,0218	0,000318	1,382209	0,000908	1,382209
5	896	0,000000896	0,0134	0,0221	0,000344	1,383752	0,000935	1,383752
6	895	0,000000895	0,0133	0,0216	0,000339	1,385298	0,000895	1,385298
7	894	0,000000894	0,0117	0,0211	0,000263	1,386847	0,000856	1,386847
8	893	0,000000893	0,0131	0,0218	0,000331	1,3884	0,000916	1,3884
9	892	0,000000892	0,0132	0,0219	0,000337	1,389957	0,000927	1,389957
...
600	301	0,000000301	0,0454	0,0697	0,034971	4,119075	0,082426	4,119075
601	300	0,0000003	0,0474	0,0713	0,038375	4,132805	0,08683	4,132805

Графік залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ та визначення ширини забороненої зони графічним способом.



Додаток 3. Калібрувальний графік



Додаток 4. Характерні частоти поглинання для ГАП

Йони	Частоти поглинання, см^{-1}
$(\text{PO}_4)^{3-}$	570
	600-605
	630
	960
	1030-1080
$(\text{OH})^-$	630
	3575
$(\text{CO}_3)^{2-}$	870-880
	1430-1450
	1540

Додаток 5. Титульний аркуш аналітичного огляду

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Кафедра «Технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології»

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

з дисципліни «Інноваційні неорганічні технології»

на тему: _____

Перевірів:

(прізвище, ім'я, по батькові)

Виконав(ла): студент(ка)

групи _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

Київ-20____

Додаток 6. Титульний аркуш курсової роботи

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Кафедра «Технології неорганічних речовин, водоочищення
та загальної хімічної технології»

КУРСОВА РОБОТА

з дисципліни «Інноваційні неорганічні технології»

на тему: _____

Перевірив:
науковий керівник _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

Виконав(ла):
студент(ка) групи _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

Київ-20____

Додаток 7. Завдання на курсову роботу

ЗАВДАННЯ

на

КУРСОВУ РОБОТУ

студенту _____

(група, прізвище, ім'я, по-батькові)

1. Назва роботи _____

2. Термін здачі студентом оформленої роботи « ____ » _____ 20 ____ р.

3. Об'єкт дослідження _____

4. Предмет дослідження _____

5. Перелік питань, які мають бути розроблені _____

6. Дата видачі завдання « ____ » _____ 20 ____ р.

Науковий керівник _____

(підпис)

(ініціали, прізвище)

Завдання прийняв до виконання _____

(підпис)

(ініціали, прізвище)