

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

Г.С. ВАСИЛЬЄВ, С.В. ФРОЛЕНКОВА

ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ В МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ МІКРО- І НАНОРОЗМІРНИХ ОБ'ЄКТІВ

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістр
за освітньо-професійною програмою
«Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення»
спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія

Електронне мережеве навчальне видання

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2026

УДК 621.357
В19

Укладачі: *Васильєв Г.С.*, д-р техн. наук, проф.
Фроленкова С. В., канд. техн. наук, доц.

Рецензент *Воробйова В.І.*, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний редактор *Ущиповський Д.Ю.*, канд. техн. наук, доц.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
(протокол №8 від 04.06.2026 р.)
за поданням вченої ради хіміко-технологічного факультету
(протокол №5 від 25.05.2026 р.)*

Васильєв Г.С.

В19 Хімічні та електрохімічні методи в матеріалознавстві мікро- і нанорозмірних об'єктів [Електронний ресурс]: навчальний посібник для здобувачів ступеня магістр за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення» спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія / Г.С. Васильєв, С.В. Фроленкова; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026. – 189 с.

У навчальному посібнику викладено основні аспекти технологій отримання, дослідження та застосування мікро та нанооб'єктів у різних сферах та галузях виробництва. Наведено сучасні методи хімічних та електрохімічних досліджень, апаратне забезпечення та обладнання, що застосовуються в лабораторіях світового рівня та на підприємствах, що виробляють речовини та різноструктуровані матеріали. Вивчення наданої інформації дозволяє розуміти та передбачати структуру, властивості та поведінку нанооб'єктів, що є важливим для їх раціонального застосування та розробки нових модифікованих матеріалів.

Посібник призначений для здобувачів ступеня магістр за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення» спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія і буде також корисним при навчанні для інших природничих спеціальностей.

УДК 621.357

© Г.С. Васильєв, С.В. Фроленкова, 2026
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2026

ЗМІСТ

Вступ	6
Лекція №1. Використання мікро- і нанооб'єктів в сучасних технологіях	7
1.1. Вступ до мікро- і нанорозмірних об'єктів	7
1.2. Галузі застосування наноматеріалів	8
1.3. Методи очищення води з використанням наноматеріалів	11
1.4. Наноелектроніка та сенсори	12
1.5. Сонячні панелі та еволюція технологій	14
1.6. Особливості фізико-хімічних властивостей наноматеріалів	17
Лекція №2. Будова та класифікація мікро та нанооб'єктів	19
2.1. Залежність властивостей від розміру частинок	19
2.2. Площа поверхні та подрібнення матеріалу	19
2.3. Співвідношення поверхневих і об'ємних атомів	20
2.4. Основні поняття дисперсних систем і класифікація за агрегатним станом фаз	22
2.5. Класифікація за структурованістю систем	25
2.6. Класифікація за концентрацією	26
2.7. Класифікація за розміром частинок	26
2.8. Кількісні характеристики дисперсності	26
2.9. Анізотричні та ізотричні частинки	28
2.10. Стійкість дисперсних систем	29
Лекція №3. Методи одержання дисперсних систем	32
3.1. Ліофільні та ліофобні системи	32
3.2. Загальна схема методів одержання	32
3.3. Диспергаційні методи (подрібнення)	33
3.4. Конденсаційні методи (укрупнення частинок)	36
3.5. Зелений (фітохімічний) синтез наночастинок срібла	38
3.6. Будова колоїдних частинок (міцел)	40
3.7. Очищення колоїдних систем: діаліз, електродіаліз,	

мембранна фільтрація	42
Лекція №4. Теоретичні основи електрохімічних методів аналізу та синтезу мікро і наноб'єктів	47
4.1. Виникнення електродного потенціалу та перерозподіл зарядів на межі метал–розчин	47
4.2. Утворення подвійного електричного шару (ПЕШ)	49
4.3. ПЕШ як електричний конденсатор. Модель Гельмгольца	50
4.4. Модель Гуї–Чепмена	51
4.5. Теорія Штерна з поправками Грема	52
Лекція №5. Будова та принципи роботи обладнання для електрохімічних процесів	56
5.1. Призначення та загальна будова електрохімічних комірок	56
5.2. Гальванічні елементи та електролізери: принцип роботи	57
5.3. Типи електродів: електроди першого і другого роду, газові, іонселективні та редокс-електроди	58
5.4. Електроліти: водні, неводні, іонні рідини, розплави, тверді електроліти	61
5.5. Вимірювання електродних потенціалів: робочий електрод і електрод порівняння	62
5.6. Статична (гальваностатична) поляризація: принцип і схема	64
5.7. Потенціостатична поляризація: триелектродна комірка	65
5.8. Потенціодинамічні методи та робота потенціостата	65
Лекція №6. Метод скануючої електрохімічної мікроскопії	68
6.1. Вступ до SECM: принцип методу, призначення, історія	68
6.2. Будова скануючого електрохімічного мікроскопа	69
6.3. Амперометричні режими SECM	70
6.4. Потенціометричні режими SECM	73
6.5. Медіатори: прямі та непрямі, вимоги до медіаторів, приклади	74
6.6. Розчинники та допоміжні електроліти: провідність, розчинність, електрохімічне вікно	75

6.7. Зонди SECM: типи амперометричних і потенціометричних зондів, приклади конструкцій	76
Лекція №7. Застосування методу скануючої електрохімічної мікроскопії	79
7.1. Вступ	79
7.2. Основні сфери застосування методу	80
7.3. Приклади використання SECM у дослідженнях	81
Лекція №8. Адитивні технології для мікро і нанофабрикації	94
8.1. Основні відмінності субтрактивних і адитивних методів	94
8.2. Принцип роботи 3D-принтера	97
8.3. 3D-друк металами	97
8.4. Електрохімічний 3D-друк	99
8.5. Класифікація методів електрохімічного 3D-друку	99
Практичне заняття №1	103
Практичне заняття №2	107
Практичне заняття №3	115
Практичне заняття №4	119
Практичне заняття №5	127
Практичне заняття №6	134
Практичне заняття №7	139
Практичне заняття №8	143
Практичне заняття №9	148
Практичне заняття №10	152
Практичне заняття №11	158
Практичне заняття №12	163
Практичне заняття №13	170
Практичне заняття №14	180
Список літературних джерел	187

Вступ

В сучасному світі відбувається постійний розвиток нових матеріалів з унікальними властивостями, що дозволяють використовувати їх у різних галузях, таких як енергетика, медицина, транспорт, електроніка та інші.

Вивчення найновіших методів дослідження дозволяє розуміти та передбачати структуру, властивості та поведінку цих матеріалів, що важливо для їх раціонального використання та розробки нових технологій.

Метою освітньої компоненти є формування у здобувачів здатності генерувати нові ідеї, оцінювати і адаптувати освоєні наукові методи і способи діяльності до умов сталого розвитку, використовувати сучасне спеціальне наукове обладнання та програмне забезпечення при проведенні експериментальних досліджень і здійсненні дослідно-конструкторських розробок у сфері хімічних технологій та інженерії, застосовувати сучасні методи досліджень, планувати та проводити наукові експерименти та вирішувати актуальні технічні задачі в області хімічних технологій та інженерії.

ОК "Хімічні та електрохімічні методи в матеріалознавстві мікро-і нанорозмірних об'єктів" буде цікавою для здобувачів вищої освіти, які бажають освоїти методи хімічних та електрохімічних досліджень, апаратне забезпечення та принципи роботи на сучасних приладах, що застосовуються в лабораторіях світового рівня та на підприємствах, що виробляють речовини та різноструктуровані матеріали.

ОК "Хімічні та електрохімічні методи в матеріалознавстві мікро-і нанорозмірних об'єктів" розроблена відповідно до освітньо-професійної програми «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення» спеціальності G1 Хімічні технології та інженерія. Вивчення ОК передбачає лекційні та практичні заняття, виконання домашньої (ДКР) та модульної контрольні роботи (МКР). Форма семестрового контролю – залік.

Лекція №1. Використання мікро- і наноб'єктів в сучасних технологіях

План лекції:

- 1.1. Вступ до мікро- і нанорозмірних об'єктів.
- 1.2. Галузі застосування наноматеріалів.
- 1.3. Методи очищення води з використанням наноматеріалів.
- 1.4. Наноелектроніка та сенсори.
- 1.5. Сонячні панелі та еволюція технологій.
- 1.6. Особливості фізико-хімічних властивостей наноматеріалів.

1.1. Вступ до мікро- і нанорозмірних об'єктів

Чому мікро- і наноб'єкти виділено в окремий курс для вивчення? Не кожен день ми стикаємось з цими назвами, але на сьогоднішній день дуже багато галузей використовують саме нанорозмірні матеріали для різних корисних застосувань.

Наноматеріали – це метали, неметалеві речовини, сталі, сплави, кераміка, композиційні матеріали, в яких структурні елементи (фази) хоча б в одному вимірі мають розмір менший за 100нм [1].

Структурними елементами наноматеріалів можуть бути частинки порошків різної форми, волокна, дроти та плівки. Нанорозмір дозволяє отримати надзвичайно велику площу поверхні і відповідно високу реакційну здатність. Але можуть бути і більш складні форми, наприклад графітові матеріали (рис.1.1).

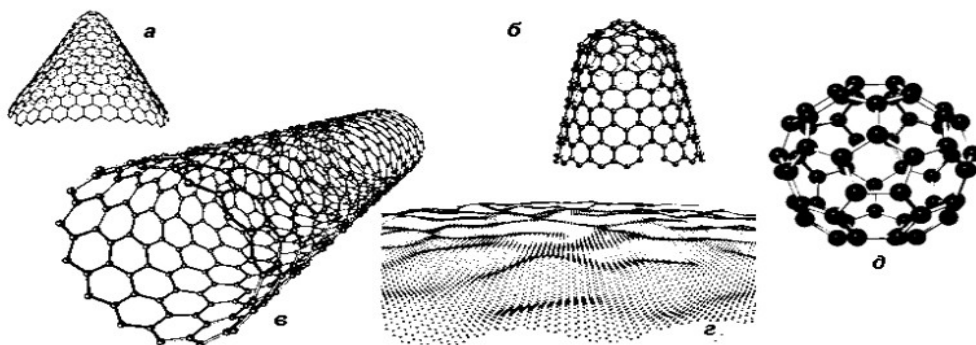


Рис.1.1. Наноструктури вуглецю: а – нанокон, б – нанохорн, в – нанотрубка, г – графен, д - фулерен[2].

Більшість сучасних конструкційних матеріалів складається із структурних елементів (фаз), розмір яких суттєво перевищує нанорозміри. При підвищенні міцності для таких матеріалів різко знижується їх пластичність. Дослідження показали, що зменшення структурних елементів до розмірів наночастинок дозволяє створювати матеріали нового типу, які поєднують і міцність і пластичність. Така закономірність характерна не лише для металевих наноматеріалів, а і для композитів та кераміки. Специфічні властивості таких матеріалів дозволяють віднести їх до нового класу, проміжного між кристалічним та аморфним станом (рис.1.2).

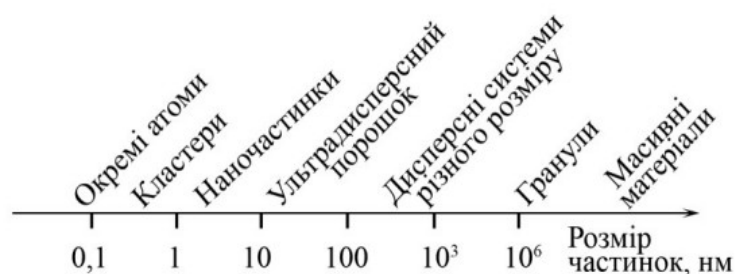


Рис. 1.2. Класифікація дисперсних матеріалів за розміром дисперсної фази

1.2. Галузі застосування наноматеріалів

Наноматеріали застосовуються у всіх галузях виробництва – від важкого машинобудування до медичної та фармацевтичної: автомобільна, інженерна, медична галузь, косметична, текстильна, виробництво тканин, галузь спорту, хімічна промисловість і електроніка (рис.1.3).

Практично в кожній галузі можна знайти переваги при використанні наноматеріалів. У повсякденному житті ми зустрічаємося з наноматеріалами в інформаційних технологіях — все іде по шляху мініатюризації і мікромініатюризації, зменшуються розміри приладів, гаджетів, за рахунок мініатюризації складових частинок. Зменшити товщину екрану стало можливим завдяки застосуванню наноплівки, а розміри батареї - завдяки більшій диспергації активних мас [2].



Рис. 1.3. Сфери застосування наноматеріалів

Практично кожен день ми стикаємось з результатами наукових досліджень у сфері нанотехнологій.

Інформаційні технології: смартфони, комп'ютери, побутова електроніка, передача інформації, інтернет.

Нанотехнології в засобах зберігання інформації: двохгігабайтний жорсткий диск 80-х років важив 70 фунтів і коштував 80–140тисяч доларів, зараз microSD-картка має 128 ГБ. Відбувається також мініатюризація: у 80-х 2 ГБ — 80 тисяч доларів, у 90-х — 200 доларів, у 2010-х — 5 доларів. Сьогодні за 5 доларів можна купити флешку на 32 ГБ. Прогрес — пакування інформації на компактні носії завдяки нанотехнологіям. Розвиток нанотехнологій дозволяє вмістити 1000 ГБ на носії розміром з голівку булавки [3,4].

Технології для гнучкої електроніки: розробляється гнучка електроніка, яка може згинатися і не втрачати властивості, досягається завдяки нанотехнологіям. Це дозволяє зручно використовувати прилади, зберігати їх від руйнування.

Застосування наноматеріалів **в сфері енергетики:** альтернативні джерела, сонячні панелі, паливні комірки, акумулятори, біопалива, застосування нанотехнологій. Використання наноматеріалів для отримання, зберігання і

передачі енергії, покриття поверхні - самоочищувальні або легкоочищувальні поверхні на кераміці і склі, наприклад, сковорідка з керамічним покриттям. Нанокерамічні частинки роблять поверхню більш гладкою, знижують теплопередачу, сприяють меншій енергоємності процесів готування їжі.

У медичній сфері: нанотехнології в лікуванні раку, кісток, доставці медикаментів, виробництві ліків, медичні пристрої, методи діагностики та візуалізації. Приклад медичного використання — нанотехнології для лікування раку: онкологічні захворювання пов'язані з неконтрольованим ростом ракових клітин, імунна система зазвичай видаляє ці клітини, але при онкології перестає реагувати. Вводять наноматеріали, які накопичуються на хворих клітинах і впливають на них, щоб зупинити ріст. Перевага - локалізація впливу лише на шкідливі клітини, уникнення опромінення всього організму (рис.1.4) [5].

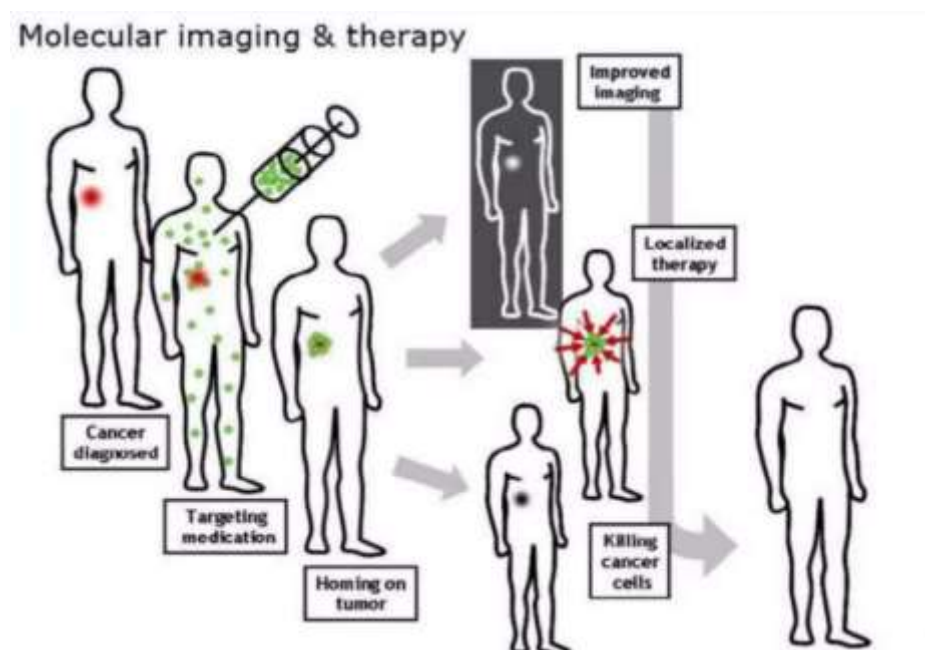


Рис. 1.4. Нанотехнології в лікуванні ракових захворювань

Наномедицина - доставка ліків наноконтейнерами, інженерія біотканин, нанороботи, діагностика біосенсорами і біомаркерами, введення контрастів на основі наноматеріалів для томографії.

Наноматеріали у фармації: наноматеріали як ліки або нанодевайси, біонаноматеріали для виготовлення ортопедичних та зубних імплантів,

інженерії тканин шкіри чи інших органів, покриття для підвищення біосумісності імплантів. Використання нанокристалічних матеріалів для капсуляції ліків, заміни кісток, частин тіла [5].

Енкапсуляція — наноматеріали як контейнер для доставки препарату до органу. Магнітні наноматеріали - рухом яких можна управляти зовнішнім магнітом для доставки ліків у потрібне місце. Загальні сфери: направлення наноліків у певні частини організму, лікування захворювань, стійких до антибіотиків, доставка матеріалів у мозок чи ДНК [6].

Також застосування нанотехнологій у товарах широкого споживання: пакування, датчики, аналіз продуктів харчування, текстильна продукція — виготовлення посиленних волокон та водовідштовхувальних матеріалів.

1.3. Методи очищення води з використанням наноматеріалів

Сфера водоочищення: наноматеріали для коагуляції, флокуляції, хлорування, озонування, мембранних технологій, розділення.

Для очищення використовують дендримери, наночастки металів, цеоліти, карбонові наноматеріали.

Дендримери - синтетичні полімери з деревовидною структурою, використовуються для водоочищення (рис.1.5)[7].

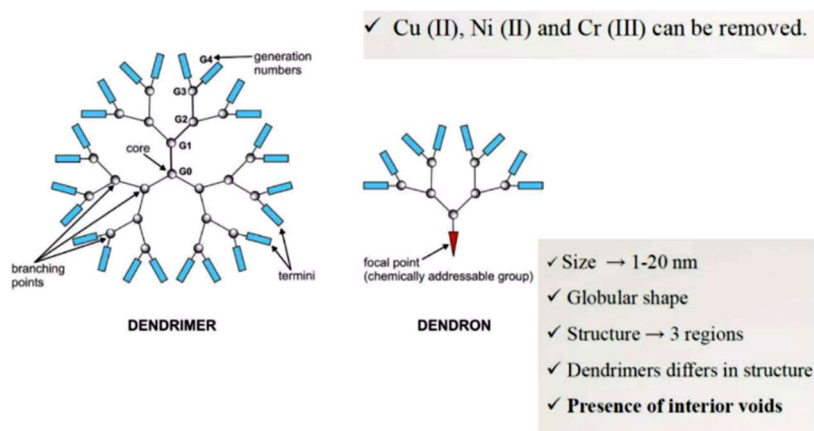


Рис. 1.5. Структура дендримеру

Наночастинки магнію є ефективними біоцидами, наночастинки золота - каталізаторами для видалення трихлоретану з підземних вод, наночастинки срібла слугують антимікробними агентами.

Цеоліти — іонообмінні носії для сорбування важких металів зі стічних вод.

Карбонові наноматеріали- сорбенти з високою ємністю, антибактеріальними властивостями, які використовуються для сорбційного очищення води [8].

Механізми очищення води з використанням нанотехнологій:

- 1) **наносорбція**- адсорбція іонів на активних центрах наноструктурованого сорбента з великою площею поверхні.
- 2) **нанофільтрація**- пори в мембрані нано розміру, через які вода проходить під тиском, а іони забрудника залишаються на поверхні нанофільтру. Нанофільтраційні мембрани очищують воду від часток, мікроорганізмів, пом'якшують воду, знесолюють, очищують від нітратів і арсену, органічних сполук. Прикладом нанофільтрації є явище зворотного осмосу: вода проходить через мембрану, а солі залишаються на її поверхні.
- 3) **Фотокаталіз** – процес розкладання органічних забрудників на поверхні фотокаталізатора, найчастіше в якості якого застосовують діоксид титану.

Перевагами застосування наночастинок в процесах очищення води є велика ефективна площа поверхні, малий об'єм, унікальні властивості, відмінний електричний заряд, оптичні, фізичні, хімічні властивості, швидкі хімічні та біологічні реакції [9].

Наноматеріали є ефективними, надійними і стабільними матеріалами, які мають високу ємність, здатні до регенерації, але мають високу вартість і їх виробництво важко масштабувати.

1.4. Нанoeлектроніка та сенсори

Матеріали нанорозмірів також застосовуються для масштабування електронних пристроїв, підвищення потужностей смартфонів, ноутбуків та різних гаджетів при тих самих розмірах. На основі новітніших наночастинок

створюються пристрої: електронні, фотонні, біохімічні; сенсори; прилади з нанодротами: діоди, лазери, сонячні панелі, термоелектричні прилади, детектори світла, елементи штучного фотосинтезу та перетворення води на водень, елементи фотовідновлення діоксиду вуглецю.

Нанодроти ефективно застосовуються в сфері дронобудування: управління таким пристроєм здійснюється не через радіоканал, а через тонке оптоволокно, по якому сигнал передається світловими імпульсами, і на дрон не діють засоби радіоелектронної боротьби [10].

Сфери застосування наноматеріалів у мікроелектроніці – це виготовлення рН-чутливих та датчиків для газоаналізу, термоелектричних перетворювачів, охолоджувальної техніки (нанохолодильників для локального охолодження друкованих плат), накопичувачів енергії — літій-іонні батареї; різні типи сенсорів тепла, світла, звуку, магнітного поля, руху, сенсорів дотику, ультразвукових сенсорів, датчик рівня води, струму, температури, руху та швидкості (рис.1.6).



Рис. 1.6. Типи сенсорів на основі наноматеріалів.

Наносенсори — біологічні, хімічні, фізичні сенсори, які використовують сигнал від наночасток.

Класифікація наносенсорів:

- **фізичні** — сенсори маси, тиску, сили, переміщення;
- **хімічні** — для визначення хімічного складу або концентрації;

- **біологічні** — визначають взаємодію з ДНК, антитілами, ензимними взаємодіями.

Дуже широке використання наноматеріалів для виготовлення біологічних сенсорів - сенсори ДНК, генетичних та імунних захворювань, різноманітні пробовідбірники для аналізу крові та сечі, електролітів, газів, стероїдів, ліків, гормонів, протеїнів, сенсор алкотестера (рис.1.7), сенсор наявності бактерій для харчової промисловості, ензимні сенсори для діабетиків, а також для моніторингу навколишнього середовища, аналізу стану ґрунтів, океанів [8].

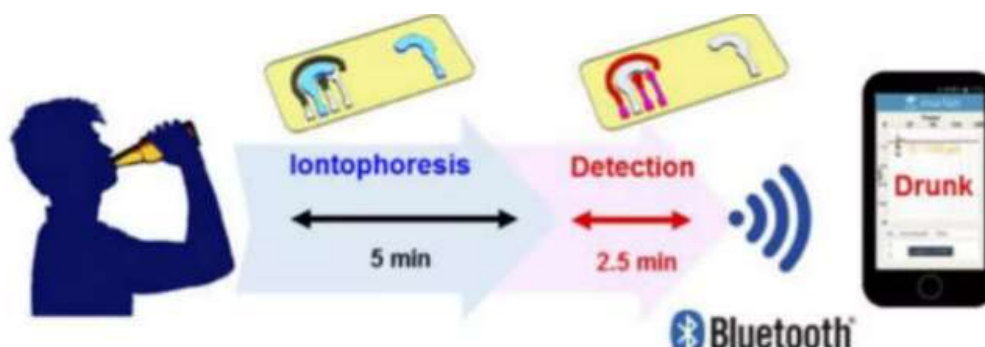


Рис. 1.7. Алгоритм роботи алкотестера

1.5. Сонячні панелі та еволюція технологій

Наноматеріали у сфері енергетики застосовуються для підвищення ефективності генерації, зберігання та передачі енергії. Вони дозволяють створювати легші, міцніші та функціональніші пристрої, а також значно знижувати втрати енергії.

Наноструктуровані матеріали значно підвищують ефективність сонячних панелей. Наприклад, наноголки кобальтату міді можуть поглинати до 99,5% сонячного світла. А використання квантових точок, нанодротів та перовскітів дозволяє створювати гнучкі та тонкоплівкові сонячні батареї з меншою собівартістю.

Будова тонких плівкових сонячних панелей наведена на рис.1.8.

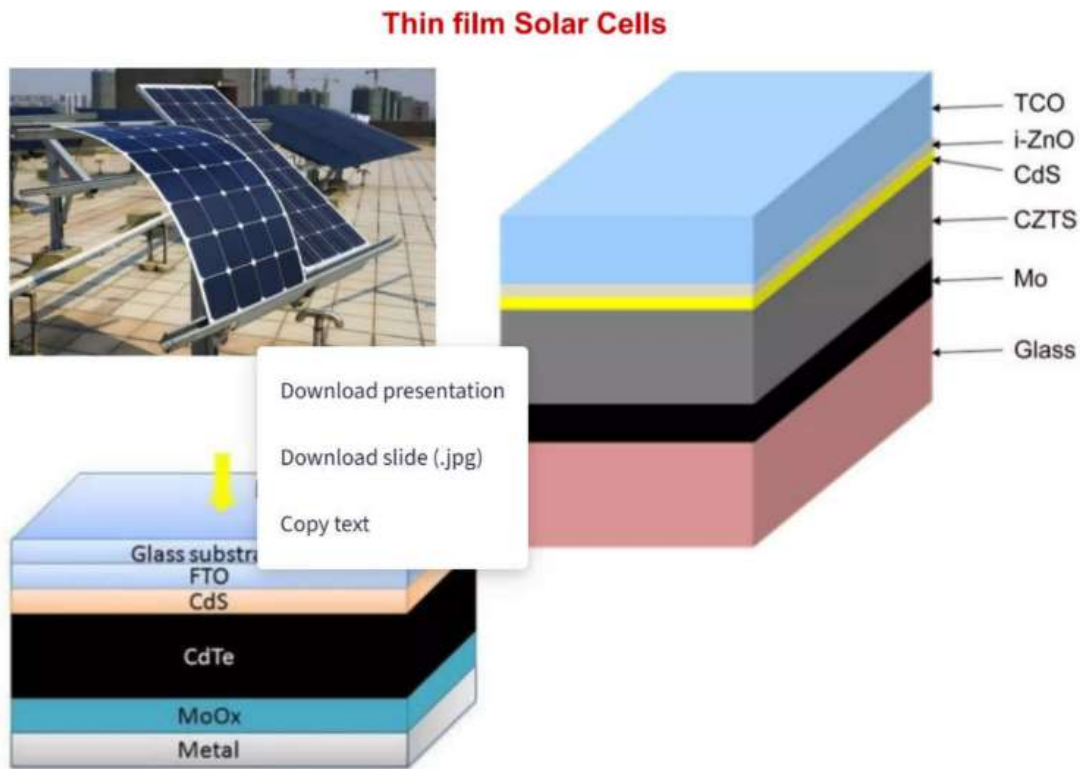


Рис. 1.8. Будова тонкої плівкової сонячної панелі

Сферами застосування таких панелей є переносні зарядні пристрої, інтегровані матеріали у пристрої, екрани, мобільні телефони, автомобілі.

Еволюція сонячних панелей відбувалась в три генерації:

Перша:

- монокристалічний кремній до 25% ефективності,
- полікристалічний — до 20%,
- комбінування матеріалів — до 40%.

Друга: тонкоплівкові — аморфний силікон 13%, кадмій телур 17%, мідь, індій, галій, селенід 20%.

Третя генерація: органічні сонячні панелі, перовськітні сонячні елементи, наноструктуровані матеріали, які дозволяють досягати високої ефективності при низькій вартості виробництва.

Сонячні панелі інтегрують у будівлі, транспорт, різні мобільні пристрої. Наноматеріали використовують для підвищення ефективності акумуляторів, зменшення ваги, збільшення ємності, швидкості заряджання та розряджання [9].

Сфер застосування наноматеріалів, як вже було сказано, дуже багато, і їх кількість постійно зростає. В електромобілях застосовують наноматеріали для покращення характеристик зарядних батарей, зменшення маси, підвищення безпеки.

У паливних елементах наноматеріали використовують як каталізатори для підвищення ефективності перетворення енергії.

У біоенергетиці наноматеріали застосовують для створення біосенсорів, біопаливних елементів, підвищення ефективності фотосинтезу.

У харчовій промисловості наноматеріали застосовують для створення нових пакувальних матеріалів, покращення якості та безпеки продуктів, розробки нових добавок, сенсорів контролю якості.

У сільському господарстві наноматеріали використовують для створення нових добрив, засобів захисту рослин, сенсорів для моніторингу стану ґрунту, води та рослин.

У будівництві наноматеріали застосовують для створення нових будівельних сумішей та конструкційних матеріалів з покращеними властивостями - міцністю, довговічністю, тепло- та звукоізоляцією, стійкістю до корозії, біологічних впливів.

У транспортній галузі наноматеріали використовують для зменшення ваги транспортних засобів, підвищення міцності, зносостійкості, безпеки, ефективності використання пального [11].

У спорті наноматеріали застосовують для створення нових матеріалів для екіпірування, інвентарю, покращення аеродинаміки, міцності, зменшення ваги.

У текстильній промисловості наноматеріали використовують для створення тканин з новими властивостями — водовідштовхувальними, антибактеріальними, стійкими до забруднень, з підвищеною міцністю, еластичністю, здатністю змінювати колір, проводити електричний струм.

У косметичній промисловості наноматеріали застосовують для створення нових засобів догляду за шкірою, волоссям, декоративної косметики з покращеними властивостями — проникністю, стійкістю, ефективністю.

У хімічній промисловості наноматеріали використовують як каталізатори, сорбенти, фільтри, реагенти для створення нових речовин, матеріалів, процесів.

У військовій сфері наноматеріали застосовують для створення нових видів броні, захисного екіпірування, сенсорів, систем зв'язку, безпілотних апаратів, засобів маскування.

У космічній галузі наноматеріали використовують для створення нових матеріалів для корпусів, теплоізоляції, електроніки, систем живлення, сенсорів, двигунів.

Таким чином, наноматеріали та нанотехнології мають величезний потенціал для розвитку різних галузей науки, техніки, промисловості, медицини, сільського господарства, транспорту, енергетики, будівництва, спорту, текстильної, косметичної, хімічної, військової, космічної промисловості. Їх застосування дозволяє створювати нові матеріали, пристрої, системи з унікальними властивостями, підвищувати ефективність, безпеку, якість, зменшувати витрати, вплив на довкілля, відкривати нові можливості для розвитку людства.

1.6. Особливості фізико-хімічних властивостей наноматеріалів

Наноматеріали мають особливі фізико-хімічні властивості, які відрізняють їх від макро- та мікрооб'єктів. Це високорозвинена площа поверхні, квантові ефекти, унікальні електричні, оптичні, магнітні, механічні характеристики. Завдяки цим властивостям наноматеріали можуть бути використані для створення нових типів сенсорів, каталізаторів, електродів, мембран, покриттів, композитів, біоматеріалів.

Важливим напрямком є розробка методів синтезу, модифікації, функціоналізації наноматеріалів, а також дослідження їхньої структури, властивостей, стабільності, біосумісності, токсичності. Для цього застосовують сучасні хімічні та електрохімічні методи, спектроскопію, мікроскопію, дифракційні, електронні, магнітні, термічні, механічні методи аналізу. Вивчення наноматеріалів потребує міждисциплінарного підходу, знань з хімії,

фізики, біології, медицини, матеріалознавства, інженерії, електроніки, екології[10].

Саме тому курс «Хімічні та електрохімічні методи в матеріалознавстві мікро і нанорозмірних об'єктів» є актуальним і корисним для майбутніх фахівців у різних галузях.

Питання для самоконтролю:

1. Наведіть основні галузі застосування мікро- і наноматеріалів?
2. За яким принципом класифікують мікро- і нанооб'єкти?
3. Переваги використання наноматеріалів перед загальноживаними матеріалами?
4. Які наноматеріали використовуються для очищення води? Наведіть основні механізми та приклади наноматеріалів.
5. Які властивості наноматеріалів роблять їх ефективними для застосування у фармації та медицині?
6. Які типи сенсорів і приладів створюють із використанням наноматеріалів? Наведіть приклади.
7. Як нанотехнології впливають на розвиток енергетичної галузі?
8. Якими особливими фізико-хімічними властивостями характеризуються наноматеріали порівняно з макро- та мікрооб'єктами?
9. Які приклади застосування наноматеріалів у харчовій, текстильній, косметичній, будівельній та військовій промисловості ви можете навести?
10. Чому вивчення наноматеріалів вимагає міждисциплінарного підходу і які науки залучені до цього процесу?

Лекція №2. Будова та класифікація мікро- та нанооб'єктів

План лекції:

- 2.1. Залежність властивостей від розміру частинок.
- 2.2. Площа поверхні та подрібнення матеріалу.
- 2.3. Співвідношення поверхневих і об'ємних атомів.
- 2.4. Основні поняття дисперсних системі класифікація за агрегатним станом фаз.
- 2.5. Класифікація за структурованістю систем.
- 2.6. Класифікація за концентрацією.
- 2.7. Класифікація за розміром частинок.
- 2.8. Кількісні характеристики дисперсності.
- 2.9. Анізотричні та ізотричні частинки.
- 2.10. Стійкість дисперсних систем.

2.1.Залежність властивостей від розміру частинок

Звернемо увагу на залежність між розміром частинки і площею її поверхні. Реакції на межі поділу фаз зазвичай відбуваються, коли одна з фаз є конденсованою, тобто або твердою, або рідкою, і вона контактує з іншою фазою, газоподібною або рідкою. Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури і від площі поверхні контакту. Відповідно, якщо ми маємо прискорювати перебіг хімічних процесів, нам потрібно збільшувати площу поверхні контакту. Цього можна досягти за рахунок того, що більше атомів або більше молекул знаходяться на поверхні і контактують з іншою фазою. Збільшити площу контакту можна шляхом зменшення розмірів кожної частинки (рис.2.1). Таким чином, розділяючи поверхню, розділяючи матеріал на дрібніші частинки, ми збільшуємо кількість атомів, які знаходяться на поверхні і можуть приймати участь в реакції.

2.2. Площа поверхні та подрібнення матеріалу

Хімічні реакції відбуваються при контакті атомів або молекул. Порядок реакції – це умовна величина, що характеризує кількість частинок (атомів або молекул), які повинні зіштовхнутися, щоб реакція відбулася. Наприклад, реакція першого порядку передбачає, що дві частинки зіштовхуються, реакція другого порядку – що зіштовхуються три частинки і так далі.

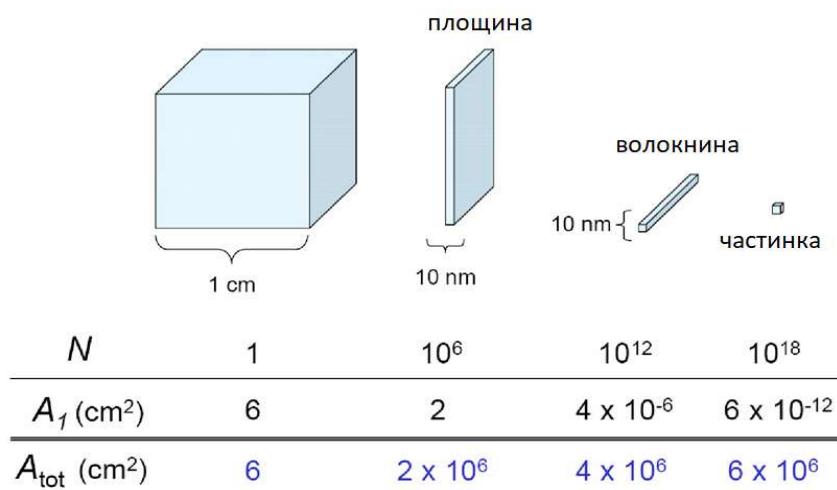


Рис.2.1. Зв'язок між розміром і поверхнею

Реакція нульового порядку, зокрема, передбачає, що ніщо не зіштовхується, а частинка сама або розкладається, або якось зазнає якихось перетворень. Тобто відповідно відбувається реакція без участі другої частинки. Для того, щоб відбувалася реакція на межі поділу фаз, потрібно, щоб частинки однієї фази контактували з частинками другої фази, які знаходяться на поверхні. Реакція має відбутися лише з поверхневим шаром атомів або молекул. Така взаємодія реалізується, коли поверхня є ідеально гладкою, тобто немає пор, щілин, заглибин, до яких може проникати перша фаза. Це добре справджується для граней монокристалів, для реакції на поверхні рідких металів, як ртуть чи галій, де геометрична поверхня відповідає істинній поверхні.

2.3. Співвідношення поверхневих і об'ємних атомів

Взаємозв'язок між розмірами частки і кількістю атомів, що знаходяться на поверхні демонструє діаграма (рис.2.2). Є кластер, який складається всього

лише з 13 атомів. Атоми представлені у вигляді кульок, скомпоновані так, що вони є максимально щільно упакованими. Виходить, що можна так запакувати 13 таких кульок: із них 12 будуть знаходитися на поверхні і лише одна в центрі закрита 12 кульками навколо. Відповідно можна порахувати відсоток атомів, що знаходяться на поверхні – це 12 з 13 або 92%. Кількість атомів, що знаходяться в об'ємі, у відсотках становить 8% [12].

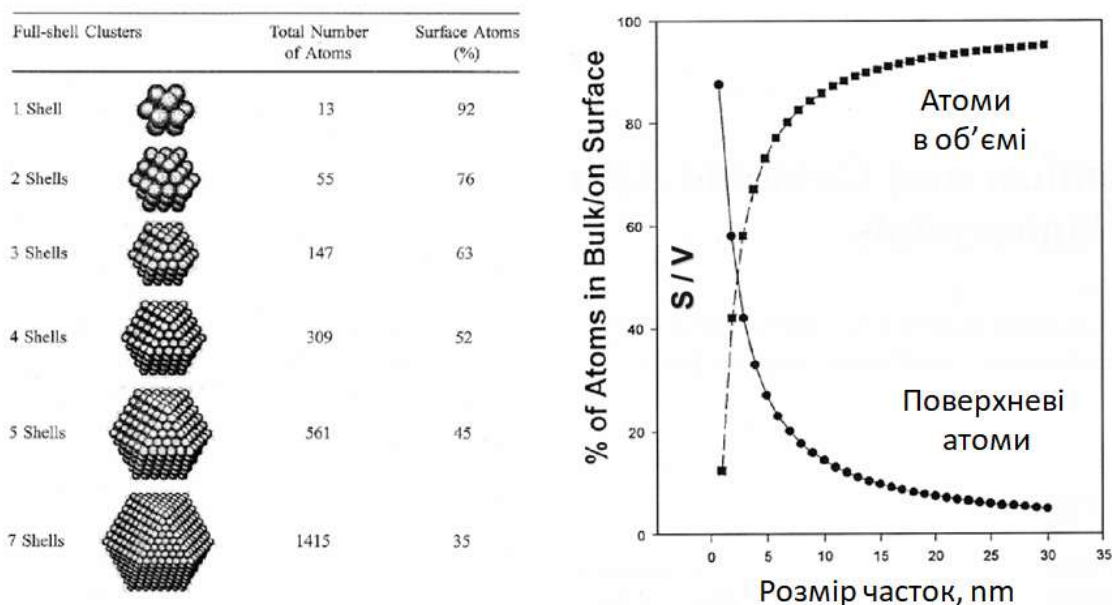


Рис.2.2. Вплив розмірів частинок на кількість атомів на поверхні [12]

Розміри частинок становлять ангстрєми. При поступовому накладанні шарів кількість атомів як на поверхні, так і в об'ємі, поступово збільшується. Якщо порахувати для кластеру з двома шарами атомів, то при загальній чисельності атомів 55, кількість атомів на поверхні вже знизиться до 76%. Це відповідає другій точці на графіку (рис.2.2). Додаємо ще один шар атомів на поверхню цього кластеру – загальне їх число зростає до 147, а кількість атомів на поверхні зменшується до 63%. Далі можемо додати ще один шар атомів – кількість атомів подвоюється, було 147, стало 309, але відсоток атомів на поверхні ще зменшується до 52%. Якщо продовжувати збільшувати цей кластер, нарощувати на його поверхні все нові і нові шари, то тенденцію можна спостерігати на цьому графіку: при русі від нанооб'єкта до масивного об'єкта, до частинки розміру міліметри, сантиметри, кількість атомів на поверхні буде

прагнути до нуля по відношенню до кількості атомів в об'ємі. Чим більшого розміру частинка, тим більше атомів знаходиться в її об'ємі в порівнянні з кількістю атомів на її поверхні. При цьому, компонування поверхні не змінюється, тобто атомів не стає менше на одиницю площі, просто їх співвідношення іде в бік зменшення кількості на поверхні. З цього графіка добре видно, що для того, щоб реакція хімічного перетворення в гетерогенних системах, де фази контактують у різних агрегатних станах, треба зменшувати розмір частинки.

2.4. Основні поняття дисперсних систем та класифікація за агрегатним станом фаз

Нанохімія – наука про властивості нанооб'єктів, що базується на законах колоїдної хімії, яка є теоретичною основою для всіх подальших досліджень і вивчення нанооб'єктів.

Перша класифікація - за агрегатним станом фаз. Дисперсна фаза – та, яка подрібнена, та, яка має мікро або нанорозміри. Середовище, в якому знаходиться ця фаза, називається дисперсійним. Зрозуміло, що це умовне визначення, тому що і перше, і друге складається з певних структурних одиниць - атомів або молекул. Важливо, що дисперсна фаза буде вважатися дискретною, тобто складатися з окремих частинок, а дисперсійне середовище буде неперервним. Для зручності розуміння прийемо, що дисперсійне середовище – це неперервне середовище, як повітря або вода, а дисперсна фаза – це частинки, які в ній містяться, подрібнені або конденсовані . Приклад (рис.2.3) – це колоїдна дисперсія, середовище у нас оточує все, наприклад, це вода або якийсь розчинник. Дисперсна фаза – це ті частинки, які по ній дисперговані. Другий приклад - бінеперервне дисперсійне середовище - пемза – це застигла лава вулкана. Її неперервне дисперсійне середовище – це вода. Частинки дискретні, вони окремі тверді включення.

Колоїдна дисперсія**Бінеперервне дисперсійне середовище****Рис.2.3. Класифікація колоїдних систем**

Сказати однозначно, що в чому дисперговано, в даному випадку, не можливо. Приклад неперервного дисперсійного середовища: аби в камені були окремі включення бульбашок повітря, то було б зрозуміло. Або, наприклад, в повітрі шматочки пилу – диспергованої фази (рис.2.4).

Система, в якій диспергована тверда фаза - тверді частинки будь-якої природи (органічні, неорганічні, металеві, неметалеві) знаходяться в рідині, називається суспензією. В колоїдній хімії така система має назву золь. Якщо це водний розчин, то гідрозоль. Якщо це розчин органічного розчинника – органоазоль. Однією з форм концентрованих золь є гелі (рис.2.4).

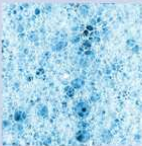
Дисперсійне середовище		Диспергована фаза		
		Рідина	Газ	‘Тверде тіло
Диспергована фаза	Тверда	Золі (гідрозолі, органоазолі, суспензії, гелі) 	Дим, пил, порошок 	Гірські породи, сплави, композитні матеріали 
	Рідка	Емульсії, мікроемульсії 	Тумани, газові емульсії 	Клітини, рідини в поруватих тілах, ґрунти 
	Газоподібна	Піни 		Пемзи, активоване вугілля, силікагель, аерогель 

Рис.2.4. Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз

Гелі – це системи в яких наночастинки між собою утворюють певні зв'язки. Тоді така речовина має певну внутрішню структуру і поводить себе не зовсім як рідина. Розчинник може бути вода або якийсь органічний, але внаслідок утворення зв'язків між колоїдними частинками вона має певну механічну пружність.

Наступна система: тверді частинки в газовому середовищі- це пил (рис.2.4). Якщо в кімнаті давно не прибирали, сонечко світить крізь вікно і в промені сонця бачимо, як по кімнаті літають частинки пилу. Або дим – коли ми спалюємо щось або просто палимо цигарку, бачимо в повітрі білі частинки – це дим, недогорівші залишки того матеріалу, який згорає.

Система - тверді частинки дисперговані в твердому середовищі. Тут багато прикладів: практично всі гірські породи, мінерали, дорогоцінне каміння – це є затверділими колоїдними системами, де в кристалі однієї фази знаходяться включення іншої фази. Наприклад, якщо взяти наночастинки золота і помістити в певну емаль, то ця емаль може набувати червоного чи синього забарвлення, в залежності від розміру цих частинок. Відповідно тверда фаза в твердому – це всі утворені гірські породи, різноманітні сплави або композитні матеріали.

Система в якій рідка фаза диспергована в рідкому дисперсійному середовищі, за умови, що ці фази між собою не змішуються, називається емульсією. Наприклад, емульсією є молоко – це емульсія жирів, утворена у воді. Вона є досить стабільною і впродовж певного часу молоко зберігається у вигляді емульсії, не розшаровуючись. Емульсіями також є фарби. Фактично це барвник диспергований у розчиннику, який при нанесенні на поверхню випаровується, а власне барвник залишається.

Рідка фаза диспергована в газовому дисперсійному середовищі– це газові емульсії або тумани. Прикладом може бути сконденсована волога у повітрі. Відмінність від диму або пилу полягає в тому, що у випадку туману диспергована фаза є рідкою.

Наступний варіант – коли диспергована фаза рідка, а дисперсійне середовище є твердим. Це можуть бути різні поруваті тіла, наприклад, ґрунти. Ґрунт є сумішшю різних оксидів заліза, кремнію, і якщо в капілярах цього ґрунту знаходиться вода або водні розчини, то вони утворюють таку колоїдну систему (рис.2.4).

Наступний клас колоїдних систем – диспергована фаза є газоподібною, а дисперсійне середовище рідким. Така система називається піною. Піни мають широке застосування, наприклад, для пожежників, коли потрібно зробити стійку піну, або навпаки – щоб піна не трималася тривалий час при пранні, щоб її можна було видалити з пральної машини. Тут диспергована фаза – газ, а дисперсійне середовище – рідина, з додаванням певних поверхнево-активних речовин.

Гази не утворюють колоїдних конденсованих фаз, відповідно системи, де є газ у вигляді диспергової фази, не існує (рис.2.4).

Останній клас – коли диспергована фаза є газоподібною, а дисперсійне середовище твердим. Тут можна привести приклад різних матеріалів з розвиненою поверхнею, де є пори, які заповнені газом. До таких систем належить активоване вугілля, різні силікогелі, аерогелі, різні матеріали з високою міцністю за рахунок того, що в них є каркас, який містить у порах повітря. Такі речовини найчастіше застосовуються як адсорбенти, оскільки наявні пори в речовині мають розгалужено систему пор, які можуть активно заповнюватись рідиною.

2.5. Класифікація за структурованістю систем

Класифікація колоїдних систем за ступенем структурованості передбачає декілька варіантів:

Безструктурні системи - системи де частки вільно переміщуються одна відносно одної. Прикладом таких систем є золі.

У випадку рідких фаз, якщо утворюються певні зв'язки між наночастинками, формується певна структурна просторова сітка. Такі системи

мають назву *структурованих або системи дисперсної структури*. На рис.2.5 схематично показано зв'язки у структурованій гелевій системі [13].

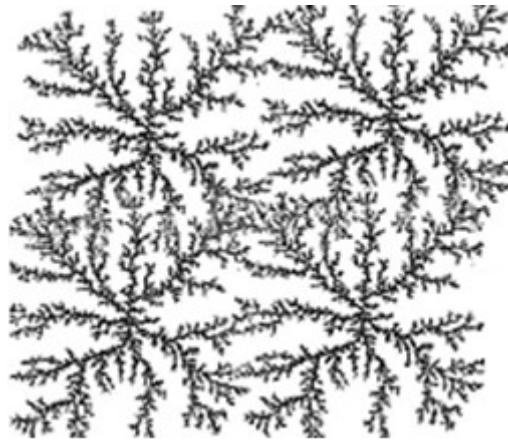


Рис.2.5. Приклад структурованої гелевої системи

2.6. Класифікація за концентрацією

При співвідношенні кількості дисперсної фази до об'єму дисперсного середовища 1:10 системи називають *розбавленими*. Якщо вміст твердих частинок 30% і більше, така система називається *концентрованою*. Системи *середньої концентрації* містять тверду фазу у кількості 10÷30%. Кількість твердої фази, яку можна диспергувати в об'ємі, залежить від розчинності та стабільності середовища.

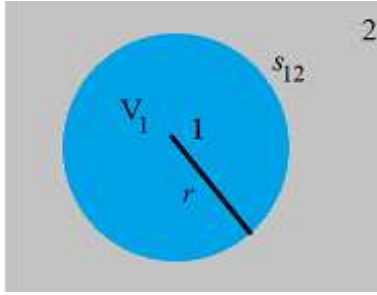
2.7. Класифікація за розміром частинок

За розміром часточок твердої фази колоїдні системи поділяють на грубодисперсні ($\varnothing=10^{-4} \dots 10^{-6}$ м) та вискодисперсні ($\varnothing=10^{-6} \dots 10^{-9}$ м).

Для систем з розміром твердої фази, що наближається до нанорозмірів, не всі колоїдні закони виконуються [14].

2.8. Кількісні характеристики дисперсності

Дисперсність – це відношення площі поверхні до об'єму дисперсної фази. Якщо це сферична частинка, то величина дисперсності дорівнює відношенню площі поверхні цієї частинки до величини її об'єму.



$$D = S_{12}/V_1, \quad (2.1)$$

S_{12} – площа поверхні, що розділяє фази 1 і 2,

V_1 – об'єм дисперсної фази.

$$S_{12} = 4\pi r^2 N, \quad V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 N \quad (2.2)$$

Рис.2.6. Ілюстрація фізичного змісту дисперсності колоїдної системи

В формулах (2.1) та (2.2) S – це площа поверхні частинки. Якщо це сферична частинка, яка знаходиться в якійсь фазі, то площа її поверхні буде площею межі поділу фаз. Але часто буває так, що частинки мають складну площу поверхні з порами або виступами. Тоді не можемо сказати, що це площа цієї частинки просто геометрична – це істинна площа. Об'єм дисперсної фази – це об'єм цих частинок.

Фізичний зміст дисперсності: якщо є N часточок радіусом r фази 1 у фазі 2, то S_{12} – межа поділу цих фаз. Підставивши відповідні значення для обрахунку маємо

$$D = \frac{S_{12}}{V_1} = \frac{4\pi r^2 N}{\frac{4}{3}\pi r^3 N} = \frac{3}{r} \quad (2.3)$$

Тобто дисперсність дорівнює потроєній величині оберненого радіуса частинок. Отже, чим менший радіус, тим більша дисперсність.

Питома поверхня S_s – це відношення поверхні диспергованих частинок, або поверхні поділу фаз до їх маси M_1 :

$$S_s = \frac{S_{12}}{M_1} = \frac{4\pi r^2 N}{\frac{4}{3}\pi r^3 N \rho} = \frac{3}{r\rho}. \quad (2.4)$$

де M_1 – маса частинок дисперсної фази, ρ – густина частинок дисперсної фази.

Питома поверхня вимірюється в метрах квадратних на грам і становить для грубодисперсних систем $S_s < 1 \text{ м}^2/\text{г}$, для високодисперсних систем – $S_s > 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$.

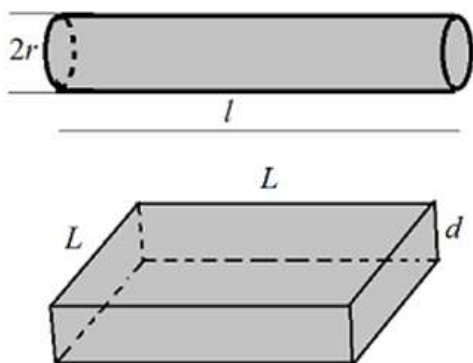
Дисперсність від питомої поверхні відрізняється на величину густини. Щоб розрахувати дисперсність, треба знати радіус часток. Щоб порахувати питому поверхню - радіус і густину часток [15].

До якого типу віднести систему (грубодисперсні і високодисперсні) буде залежати не лише від розміру частинки, а й від того, яка її густина. Якщо густина велика, у знаменнику великий показник, відповідно питома поверхня буде меншою, ніж якщо густина є малою. Величина питомої поверхні менше метра квадратного на грам – це грубо дисперсна система, як пісок; класифікується як суспензія. Високодисперсні системи мають S_s більше $10\text{м}^2/\text{г}$, наприклад, розчин частинок глини, які є дуже дрібними.

2.9. Анізотричні та ізометричні частинки

Ізометричні характеристики показують як змінюються властивості в різних напрямках тримірного простору (по координатних осях: OX, OY, OZ). *Ізотропні властивості* – це властивості, які не залежать від напрямку сканування і змінюються однаково в усьому об'ємі, наприклад, твердість або густина. Наприклад, якщо взяти шматочок заліза і рухатися в будь-якому з напрямів, його властивості будуть змінюватися однаково. А якщо взяти дерево, яке має волокна, що нарощуються в напрямку росту. Відповідно властивості цього матеріалу, наприклад, механічна міцність, буде відрізнятися, якщо рухатися в різних напрямках. Дерево на згин вздовж волокон набагато міцніше, ніж поперек.

Анізотричні частинки – це частинки, які в різних напрямках мають різні розміри. Для сферичної частинки – вона ізометрична, бо в будь-якому напрямку розмір однаковий – це величина, що дорівнює радіусу. Прикладом анізотричних частинок дисперсної фази, можуть бути циліндричні частки або волокна, дисперсність і питома поверхня яких визначаються їх найменшим розміром: для циліндричних частинок (волокон) - радіусом циліндра, для пластинчастих частинок - їх товщиною, для стрижнеподібних частинок радіусом r і довжиною l (рис.2.7) [15].



$$S_{12} \approx 2\pi r l N, \quad (2.5)$$

$$V_1 = \pi r^2 l N, \quad (2.6)$$

$$D = \frac{2}{r}, \quad (2.7)$$

Для пластинок розміром $L \times L$ і товщиною d

$$S_{12} \approx 2L^2 N, \quad (2.8)$$

$$V_1 = dL^2 N, \quad (2.9)$$

$$D = \frac{2}{d}, \quad (2.10)$$

Рис.2.7. Геометричні параметри дисперсної фази

2.10. Стійкість дисперсних систем

Ще однією важливою характеристикою дисперсних систем, колоїдних систем є їх стійкість. *Стійкість або нестійкість* системи – це її здатність знаходитись у колоїдному, дисперсному стані.

Розглянемо такі приклади: коров'яче молоко або іншої тварини декілька днів стабільно зберігає свою дисперсну форму за понижених температур. А ультрапастеризоване молоко може її зберігати до півроку без холодильника і також знаходитись у стабільній формі. Обидві системи є стабільними. Або якщо взяти суміш олії з водою: якщо активно її взбовтати, то перший момент часу вони навіть трохи перемішуються, але через кілька хвилин олія спливе на поверхню – такі системи розшаровуються.

Колоїдні системи мають велику питому міжфазну поверхню. З міжфазною поверхнею пов'язана надлишкова енергія. Це, як правило, зумовлює термодинамічну нестійкість колоїдних систем. Однак існують колоїдні системи, що володіють термодинамічною стійкістю. Такі колоїдні системи називаються **ліофільними** (від грец. λύω - розчиняю, φίλεω - люблю).

Термодинамічно нестійкі колоїдні системи називаються **ліофобними** (від грец. λύω - розчиняю, φόβος - страх).

Ліофільні колоїдні системи утворюються самочинно, а формування ліофобних колоїдних систем вимагає енергетичних затрат (прямим або

непрямим шляхом). Наприклад, якщо ви прагнете осадити речовину, приготували розчин, і в ньому з'явився осад, який замість того, щоб випасти на дно, утворився у формі колоїдних часток, які створили каламуть у розчині – це приклад ліофільних систем.

Ліофобні колоїдні системи (якщо не вживаються спеціальні заходи стабілізації) прагнуть розділитися на дві окремі макроскопічні фази. Якщо вони утворені твердою диспергованою фазою, то злипання твердих частинок має назву *коагуляція* – частинки злипаються, маса їх збільшується, на них діє сила тяжіння, вони осаджуються. Якщо краплі або бульбашки, як олія у воді, то процес злипання крапель називається коалесценцією – краплі злипаються (зливаються) [16].

Існує ще варіант – ізотермічна перегонка - процес дифузійного переносу речовини від дрібних крапель (часток) до більших. Але це вже процес, коли ми самі впливаємо на систему (примусово), щоб її перетворити, розділити на окремі дві фази.

Питання для самоконтролю

1. Як змінюється співвідношення поверхневих і об'ємних атомів при зменшенні розміру частинки?
2. Чому площа поверхні є важливою характеристикою для хімічних реакцій на межі поділу фаз?
3. Які основні критерії класифікації дисперсних систем наведені у лекції?
4. Що таке дисперсна фаза і дисперсійне середовище?
5. Як класифікують дисперсні системи?
6. Як розраховується дисперсність для сферичних, циліндричних та пластинчастих частинок?
7. Що таке питома поверхня і як вона пов'язана з дисперсністю та густиною матеріалу?

8. У чому полягає різниця між ліофільними та ліофобними дисперсними системами? Які процеси руйнування характерні для кожної з них?
9. Які фактори визначають стійкість дисперсних систем і як проявляється коагуляція та коалесценція?

Лекція №3. Методи одержання дисперсних систем

План лекції

- 3.1. Ліофільні та ліофобні системи.
- 3.2. Загальна схема методів одержання.
- 3.3. Диспергаційні методи (подрібнення).
- 3.4. Конденсаційні методи (укрупнення частинок).
- 3.5. Зелений (фітохімічний) синтез наночастинок срібла.
- 3.6. Будова колоїдних частинок (міцел).
- 3.7. Очищення колоїдних систем: діаліз, електродіаліз, мембранна фільтрація.

3.1. Ліофільні та ліофобні системи

Залежно від способу утворення системи поділяються на ліофільні та ліофобні. Ліофільні — системи, що утворюються самочинно і їх існування в дисперсному стані є термодинамічно більш вигідним, ніж існування у вигляді окремих фаз. Це характерно для полімерних органічних сполук, таких як білки чи полісахариди.

На відміну від ліофільних, більшість систем є ліофобними: вони утворюються під дією зовнішнього впливу і є термодинамічно нестійкими. Наприклад, системи утворені неорганічними сполуками, які переважно існують певний час, а потім розпадаються на окремі фази. Їх стабільність необхідно підтримувати штучно [14].

3.2. Загальна схема методів одержання

На рис.3.1 наведена загальна схема отримання дисперсних систем: шляхом подрібнення (зменшення розмірів часточок) та шляхом укрупнення (збільшення розмірів фази). Дисперсні системи нанорозмірів займають проміжне положення між атомами чи молекулами, як найдрібнішими структурними одиницями, та масивними об'єктами, з якими ми стикаємось у повсякденному житті.

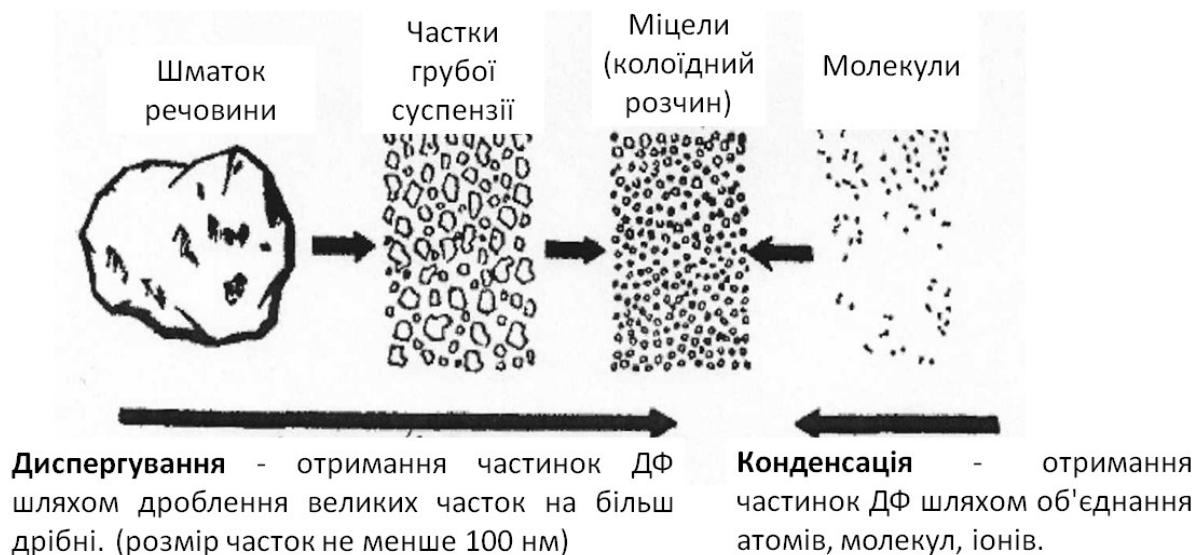


Рис.3.1. Шляхи отримання дисперсних систем

Отже, методи одержання класифікують як *диспергаційні методи* або *методи подрібнення*, коли рух іде у бік зменшення розмірів, і *агрегаційні* або *конденсаційні методи*, коли рух іде у напрямку збільшення розмірів частинки.

Диспергаційні методи базуються на дробленні, різанні та інших способах подрібнення. У загальному випадку в хімічній технології багато речовин отримують із гірських порід, які добувають із земної кори, потім подрібнюють на менші фракції, а після цього проводять вилуговування — розчинення потрібних компонентів у розчинниках для подальшого виділення корисних речовин. Наприклад, отримання металів із руд.

При конденсаційному окремі молекули або атоми утворюють більші частинки, кластери чи міцели. Процес зупиняється тоді, коли частинка досягає потрібного розміру. Таким чином, частинки будуються шляхом "збирання" дрібних одиниць, а не подрібнення великої частини [14].

3.3. Диспергаційні методи (подрібнення)

Диспергаційні методи поділяються на дві основні групи — фізичні та хімічні. Фізичні, в свою чергу розділяють на механічні, ультразвукові та електричні [16].

Механічні методи пов'язані зі зменшенням розміру частинок шляхом механічного впливу на тверду фазу - дроблення, подрібнення, різання. У промисловості для цього використовують різні типи млинів (рис.3.2). В млин засипають вихідну речовину, наприклад порошок мікророзмірних частинок або більші частинки. Усередині млина, в якості помольних тіл, розташовані кульки з каменю або металу. Механічний привід обертає корпус млина, внаслідок чого кулі стикаються з матеріалом, викликаючи тертя, удар і подрібнення до частинок менших розмірів. Подібний принцип можна спостерігати при подрібненні кавових зерен у кавомашині, де лезо дробить зерно на дрібні частинки. Однак, на відміну від кави, довести речовину до нанорозмірів у млині вдається дуже рідко, оскільки сили зв'язку між атомами на надмалих масштабах занадто великі, і частинки схильні злипатися[15].

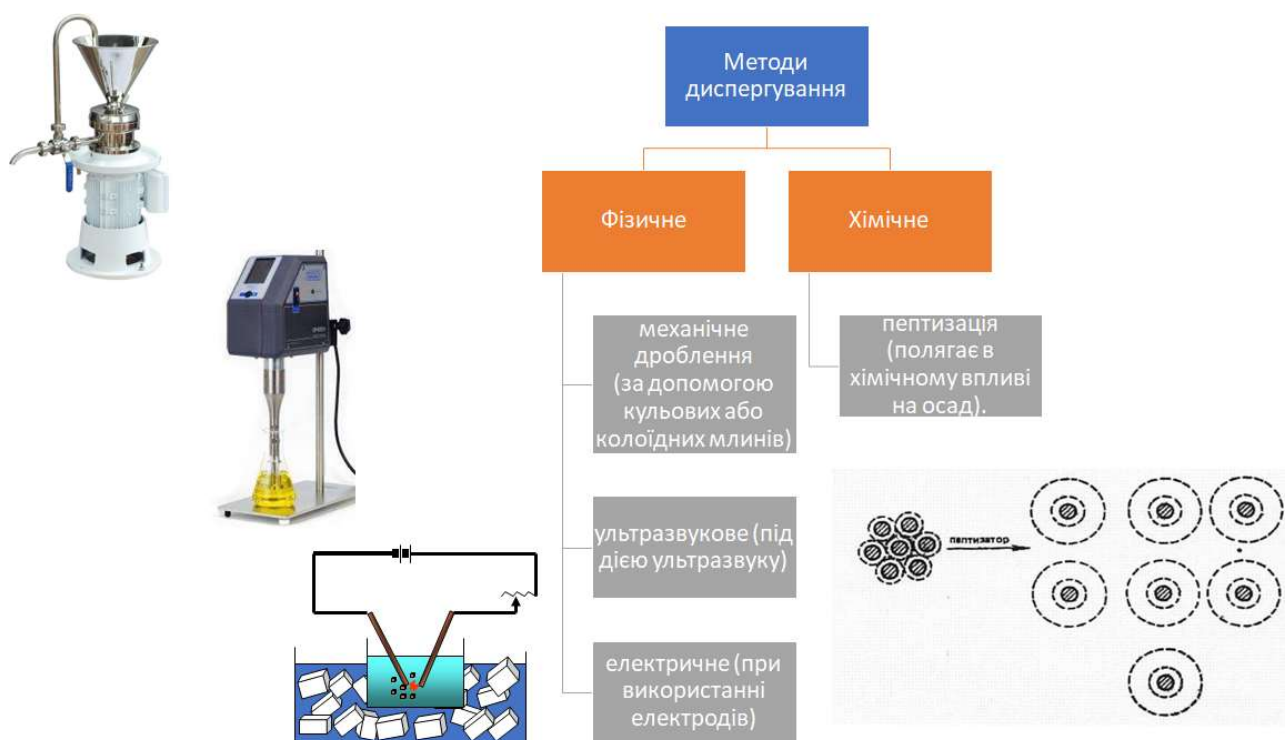


Рис.3.2. Методи диспергування твердих речовин

Іншим варіантом фізичного диспергування є ультразвукове подрібнення. Ультразвуковий випромінювач створює в рідині кавітаційні бульбашки, які під

час схлопування вивільняють значну енергію, здатну руйнувати зв'язки між молекулами та подрібнювати частинки.

При електричному диспергуванні у розчин занурюють два електроди, між якими проходить електричний розряд. Матеріал електродів частково розплавляється, а потім, у рідині швидко охолоджується, утворюючи дрібні частинки металу або його оксидів, які формують колоїдний розчин.

Хімічні методи диспергування, наприклад метод пептизації, передбачає вплив на агломерат осаду речовинами, що розбивають більші частинки осаду на окремі колоїдні частинки.

Під час диспергування витрачається енергія на руйнування зв'язків між атомами або молекулами матеріалу. У промисловості енергетичні витрати на диспергування можуть становити від 5 до 75% виробничих витрат. Наприклад, у виробництві цементу значна частина енергії витрачається на подрібнення компонентів у млинах. Тому під час розроблення технологічних процесів важливу роль відіграє саме енергетика диспергування [16].

Енергія диспергування складається з двох складових: енергії деформування W_d , тобто руйнування матеріалу на менші частини, та енергії утворення нової поверхні W_p , пов'язаної з розривом міжатомних зв'язків.

$$\text{Рівняння Ребіндера} \quad W = W_d + W_p \quad (3.1)$$

Перша складова пропорційна об'єму тіла $W_d = KV$,
де K - коефіцієнт пропорційності; V - об'єм тіла. (3.2)

Друга — пропорційна збільшенню поверхні ΔS з коефіцієнтом пропорційності, який дорівнює енергії утворення 1 од. поверхні σ .

$$W_p = \sigma \Delta S \quad (3.3)$$

У той же час, об'єм тіла пропорційний кубу лінійних розмірів тіла l :
 $V \approx l^3$; а $\Delta S \approx l^2$ - лінійним розмірам тіла l в квадраті. Тоді

$$W = K_1 l^3 + K_2 \sigma l^2 = l^2 \cdot (K_1 l + K_2 \sigma) \quad (3.4)$$

Якщо розглянути загальну енергію диспергування як суму енергії деформування та енергії утворення поверхні, то при великих розмірах частинок основний внесок робить саме енергія деформування.

$$W=W_D \approx K_1 l^3 \quad (3.5)$$

У випадку малих частинок ситуація інша: коли лінійний розмір стає малим, величина в кубі стає дуже малою, а величина в квадраті — відносно більшою. Тому для малих частинок робота утворення поверхні переважає, а роботою деформування можна знехтувати.

$$W=W_{\Pi} \approx K_2 \sigma l^2 \quad 6)$$

З цього випливає, що при дробленні мікро- і нанорозмірних частинок необхідно враховувати поверхневий натяг, оскільки саме він визначає витрати енергії. Чим менший поверхневий натяг, тим менше енергії потрібно для подрібнення. Тому застосовують так звані понижувачі міцності та різні поверхнево-активні речовини, які знижують енергію, необхідну для подрібнення частинок і складають $\sim 0,1\%$ від маси речовин, які подрібнюють. Ефект зниження міцності твердих тіл в присутності понижувачів міцності називається ефектом Ребіндера. За допомогою цього ефекту можна знизити енерговитрати на отримання дисперсних систем приблизно наполовину. Дія добавок зводиться, перш за все, до зниження поверхневого натягу та зменшення роботи подрібнення W_{Π} .

Прикладами таких речовин є мастильно-охолоджувальні рідини, які застосовуються під час механічної обробки металів, різання або свердління. Вони знижують поверхневий натяг і значно зменшують витрати енергії на обробку.

3.4. Конденсаційні методи (укрупнення частинок)

При застосуванні конденсаційних методів отримання цьому випадку частинка утворюється «шляхом збирання» окремих молекул або атомів до певного розміру. Процес зупиняється, коли частинка досягає необхідних

розмірів. Серед методів конденсації також виділяють фізичні та хімічні (рис.3.3).

Фізичні методи пов'язані зі зміною природи середовища або умов (температури, тиску) існування розчину таким чином, щоб речовина з розчинної ставала нерозчинною. До фізичних методів відносяться: *заміна розчинника, власне конденсація при охолодженні, електророзпилення в дузі постійного або змінного струму* [16].

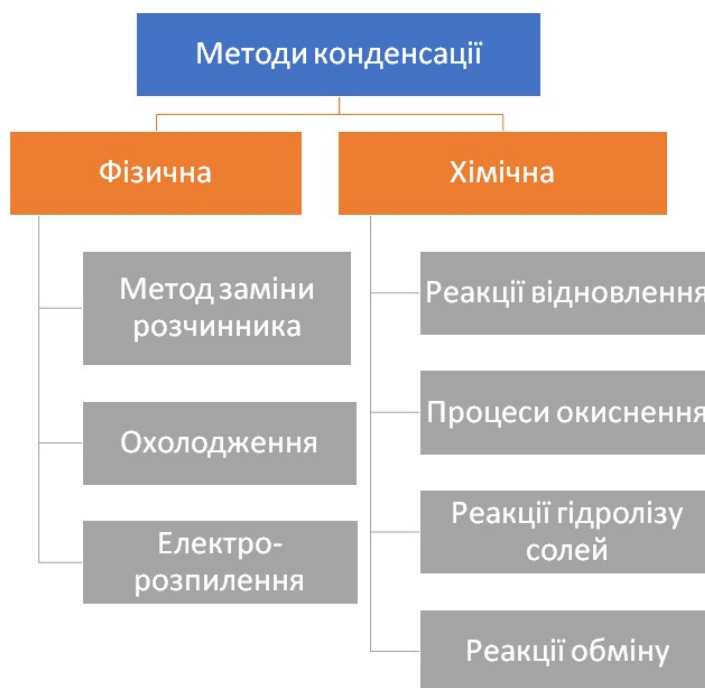


Рис.3.3. Класифікація методів конденсації

Метод заміни розчинника ґрунтується на тому, що речовина добре розчиняється в одному розчиннику і погано в іншому. При додаванні другого розчинника розчинність знижується, і надлишок речовини випадає в осад, утворюючи мікро- або наночастинки. На результат впливають температура, швидкість додавання розчинника, перемішування та інші фактори.

Іншим фізичним методом є охолодження: при зниженні температури розчинність речовини падає, і вона випадає в осад у вигляді частинок потрібного розміру. Фізична конденсація пов'язана зі зміною агрегатного стану або умов розчинності без хімічних перетворень. Так, при різкому охолодженні повітря і конденсації водяної пари утворюється туман в природі.

До фізичних методів також належить електророзпилення. Під дією електричного струму матеріал випаровується, а потім конденсується у вигляді мікро- або наночастинок. Електророзпилення в дузі *постійного струму* носить назву методу Бредіга, а в дузі *змінного струму* - методу Сведберга. Ці методи в рівній мірі можна віднести і до диспергування [15].

Хімічні методи базуються на різних хімічних реакціях, що призводять до утворення важкорозчинних або летких продуктів у вигляді дисперсних частинок. Уже невеликі концентрації таких речовин відповідають значному пересиченню розчину. Практично найбільш високодисперсні системи утворюються при змішуванні концентрованого розчину однієї речовини з розведеним розчином іншої. Висока концентрація однієї забезпечує велике пересичення і велику швидкість виникнення зародків, а мала концентрація іншого обмежує швидкість їхнього зростання. Крім того, надлишок однієї з речовин виконує роль стабілізатора.

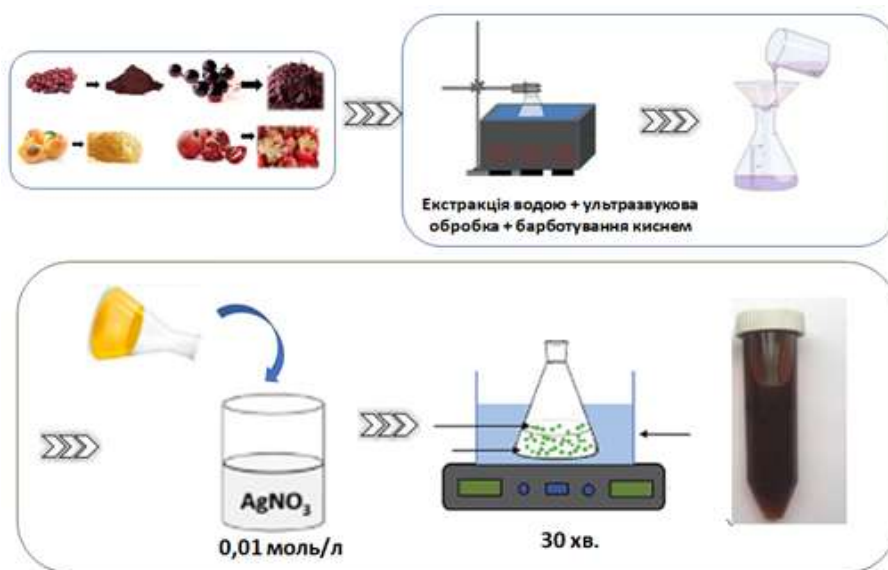
Сюди належать реакції відновлення, під час яких з іонів металу утворюються атоми, що далі об'єднуються у наночастинки; реакції окиснення, коли утворюються окиснені форми; гідроліз солей, де важкорозчинні продукти формують колоїдні частинки; реакції обміну, де утворюються малорозчинні продукти, що випадають у вигляді міцел. Окремо виділяють методи утворення пористих матеріалів, коли внаслідок хімічної реакції виділяється газ, формуючи канали й пори нанорозмірів у структурі матеріалу. Прикладом є випікання хліба чи кондитерських виробів, де CO_2 робить тісто пористим. Аналогічні підходи застосовують під час виготовлення пемзи, піноблоків і пінобетонів, у яких газ утворює пористу структуру матеріалу.

3.5. Зелений (фітохімічний) синтез наночастинок срібла

Оскільки вже згадано про реакції відновлення, наведено приклад одного з напрямів досліджень, який понад п'ять років розвивають на хіміко-технологічному факультеті, — синтез наноматеріалів методом зеленого або фітохімічного синтезу. Це приклад отримання наноматеріалів срібла, які є

відносно дешевими в порівнянні з золотом, але зберігають властивості благородного металу.

Іони срібла мають високий окисно-відновний потенціал і здатні окиснювати певні органічні молекули. При цьому, самі іони срібла відновлюються до атомів, які потім формують кристалічну ґратку та наночастинки. У певних умовах така реакція може призвести до перебігу реакції утворення срібного дзеркала. У випадку колоїдних розчинів атоми срібла кристалізуються не на поверхні, а у всьому об'ємі, утворюючи частинки нанорозміру (рис.3.4) [17].



Використання сировини рослинного походження в якості джерела відновників для «зеленого»/фітохімічного синтезу

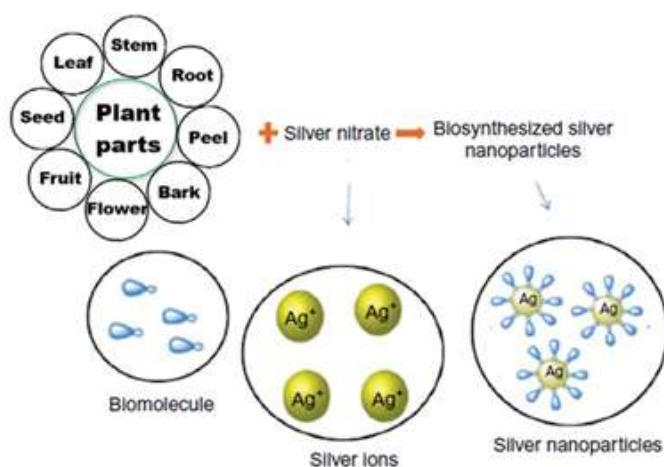


Рис.3.4. Отримання нанодисперсних оксидних матеріалів методом «зеленого»/фітохімічного синтезу

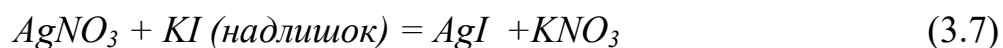
Органічні речовини рослинного походження (екстракти рослин) містять компоненти, які легко окиснюються. Коли вони реагують із іонами срібла, органічні молекули окиснюються, а іони срібла відновлюються до атомів, що формують наночастинки. На слайді показано пробірку з бурим розчином — це колоїд срібла. Формування та ріст наночастинок у фітохімічному синтезі відбувається наступним чином: беруть органічну сировину (корені, стебла, листя, плоди, квіти тощо), отримують екстракт, який містить відновники, додають прекурсор — наприклад, нітрат срібла [17]. У ході реакції іони срібла відновлюються до атомів, які формують зародки частинок. Якщо реакцію не зупинити вчасно, можливе утворення великого монокристалу або полікристалу. Тому важливу роль відіграють молекули стабілізатора, які адсорбуються на поверхні частинок і блокують подальший ріст.

3.6. Будова колоїдних частинок (міцел)

Колоїдна система в цьому курсі - розчин наночастинок, де є дисперсійне середовище — розчинник, і диспергована фаза — наночастинки певного матеріалу (наприклад, срібла або солі срібла), то згідно з міцелярною теорією такі частинки мають певну будову. Це не просто шматочки речовини; навколо них існують шари частинок і іонів, що утворюють складну структуру.

Утворення заряду часточки. Якщо частинка металева, то утворення електродного потенціалу на її поверхні пояснюється перерозподілом зарядів між поверхнею та об'ємом. Якщо частинка неметалева, наприклад солі або органічна речовина, то заряд формується внаслідок адсорбції компонентів розчину на поверхні частинки. У будь-якому випадку межа поділу фаз навколо частинки стає зарядженою[14].

Інший варіант утворення наноматеріалів — реакції обміну між солями. Наприклад, нітрат срібла реагує з калій йодидом, який узято в надлишку:



Утворюється важкорозчинний аргентум йодид, а іони калію та нітрату залишаються в розчині. Надлишок електроліту відіграє роль стабілізатора,

адсорбуючись навколо частинки аргентум йодиду та перешкоджаючи подальшому росту кристалу. Будова міцел нагадує шарувату структуру (рис.3.5). У центрі знаходиться агрегат — певна кількість елементарних кристалічних комірок солі, наприклад аргентум йодиду. Агрегат складається з великої кількості іонів, наприклад іонів срібла та йоду, які по чергову утворюють кристалічну ґратку. Навколо агрегату формується шар потенціал-визначаючих іонів. Якщо за умовою реакції надлишок становлять іони йоду, то саме вони утворюють цей шар. Цей шар задає заряд ядра міцели та водночас стабілізує її, перешкоджаючи приєднанню нових молекул і зростанню кристалу. Зовні шар потенціал-визначаючих іонів оточує щільний шар протиіонів, наприклад іонів калію. Ще далі розташований дифузний шар протиіонів, який не щільно зв'язаний з поверхнею і може змінюватися під дією теплового руху. Сума негативних зарядів у потенціал-визначаючому шарі дорівнює сумі позитивних зарядів у щільному та дифузному шарах, тому міцела є електронейтральною [16].

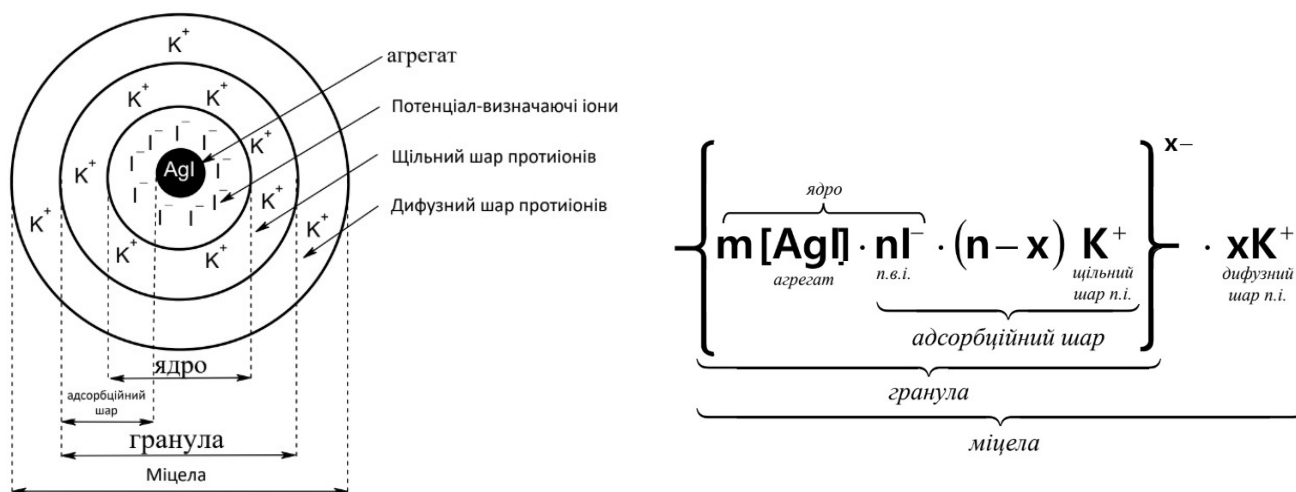


Рис.3.5. Будова і формула міцели AgI в KI

Проте, під час руху в електричному полі, рухається не вся міцела, а лише частина до межі ковзання між щільним і дифузним шарами. Потенціал на цій межі називається ζ -потенціалом або електрокінетичним потенціалом.

Будова міцели записується за правилом Панета-Фаянса: агрегат позначають у квадратних дужках із кількістю частинок, навколо нього позначають кількість потенціалвизначаючих іонів, а далі — протиіони, які компенсують заряд. Це дозволяє математично описати електростатичну структуру міцели (рис.3.5).

Між поверхнею агрегату та щільним шаром формуються адсорбційні шари, де іони міцно утримуються, тоді як дифузний шар містить іони, які можуть обмінюватися з розчином (рис.3.6).

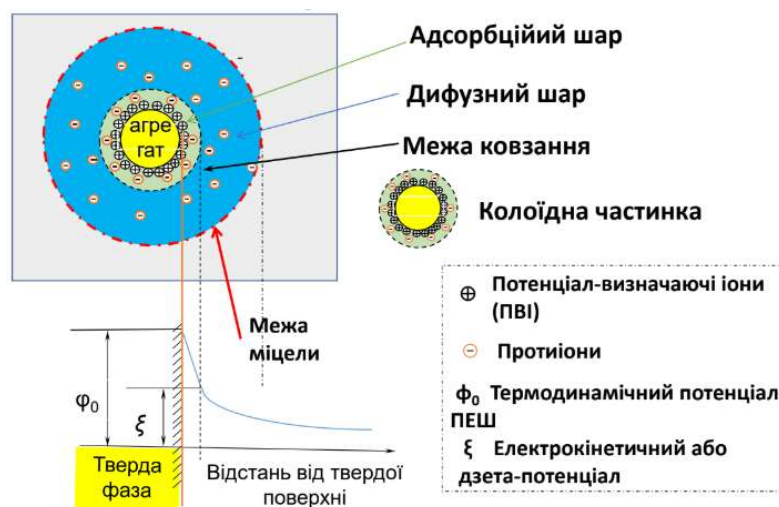


Рис.3.6. Будова міцели

На схемі демонструється, як під дією зовнішнього електричного поля міцела зміщується, частково втрачаючи дифузний шар через ковзання. Стрибок потенціалу між поверхнею агрегату та розчином виникає внаслідок просторового розділення зарядів, як це відбувається у багатьох природних і технічних процесах, наприклад під час грози чи в електрохімічних системах. Сумарний стрибок потенціалу складається зі стрибка в щільному шарі та стрибка в дифузному шарі, причому саме стрибок у дифузному шарі визначає ζ -потенціал.

3.7. Очищення колоїдних систем: діаліз, електродіаліз, мембранна фільтрація

Для отримання наночастинок або інших частинок аргентум йоду певного розміру, необхідно змішати нітрат срібла з калій йодидом. У цьому

випадку, утворюється надлишок певних іонів, які додаються як один з реагентів у надлишку. Якщо нам потрібний чистий колоїдний розчин без надлишку іонів, необхідно очистити золь від цих іонів. Для цього застосовують процес діалізу.

Діаліз — це процес очищення колоїдних систем. Його аналогом є діаліз крові у людей з хворими нирками, коли кров пропускають через апарат діалізу для очищення від речовин, які нирки не здатні видалити. Така процедура дозволяє людині жити багато років, хоча й не так комфортно, як зі здоровими нирками [15].

На зображенні (рис.3.7) показано мішечок із дуже дрібнопористою поверхнею — по суті мембраною. Всередині знаходиться колоїдний розчин, який потрібно очистити. Іони проходять через мембрану, а колоїдні частинки — ні. Якщо помістити мішечок у ємність із дистильованою водою та регулярно оновлювати воду, створюється градієнт дифузії, що виводить іони з мішечка назовні. З часом всі надлишкові іони покинуть мембранну ємність, а колоїдні частинки, через свій більший розмір, залишаться всередині. У такий спосіб золь очищують від іонів за рахунок різної проникності мембрани та градієнта концентрації. Для підтримання перебігу процесу потрібно зберігати максимальну різницю концентрацій, тому зовнішній розчин слід періодично замінювати.

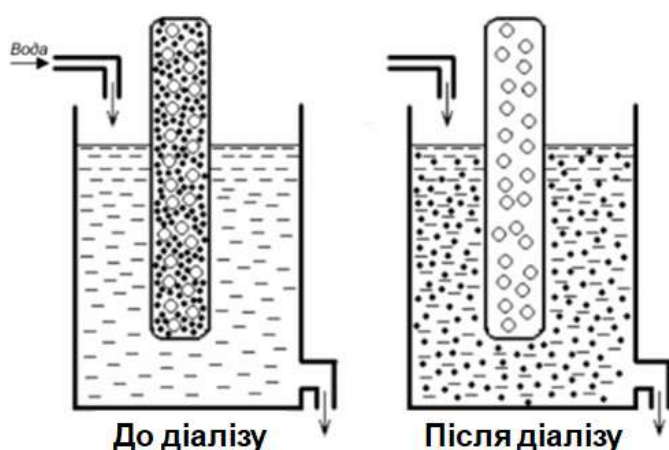


Рис.3.7. Принцип діалізу

Метод електродіалізу базується на тих самих принципах, що й діаліз, але для пришвидшення процесу додатково накладається електричний струм

(рис.3.8). Іони рухаються не тільки завдяки дифузії, а й під дією електричного поля, що прискорює їх переміщення. Але тут виникає складність: для діалізу потрібна дистильована вода, а вона не проводить струм. Тому необхідно балансувати між чистотою води та її провідністю, щоб забезпечити рух іонів.

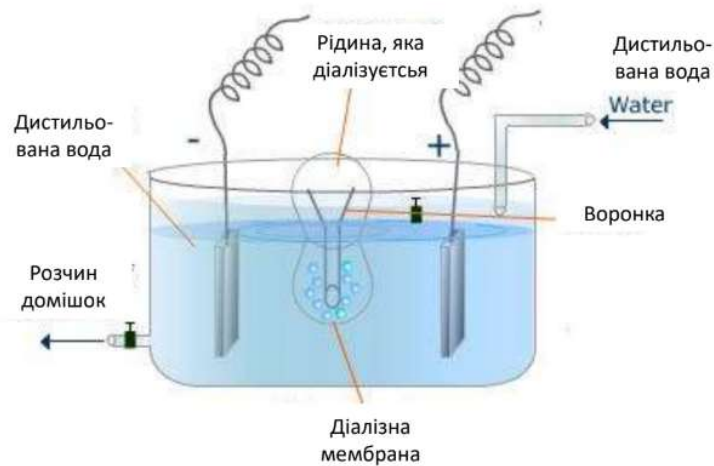


Рис.3.8. Принцип електродіалізного очищення золів

Для очищення систем методом фільтрації використовують мембранні технології, що класифікуються відповідно до розмірів пор мембран (рис.3.9). У ємності зображено різноманітні часточки: зважені частинки, піщинки, бактерії, інфузорії, мастила, органічні макромолекули, полімери, тверді частинки, віруси, білки, сполуки з низькою молекулярною масою та іони. Реальні розміри цих частинок різняться на порядки.

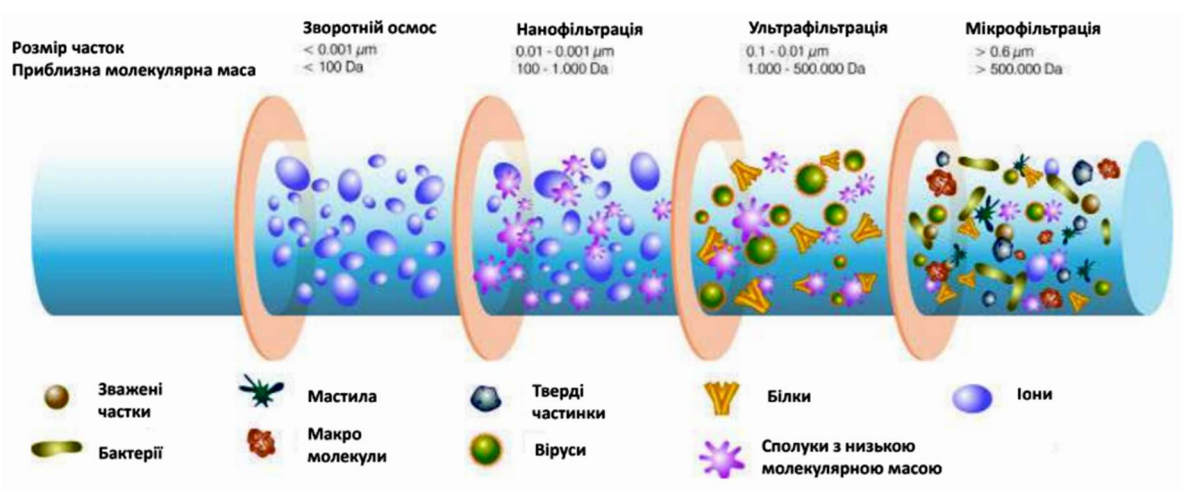


Рис.3.9. Схема ультрафільтрації

Під час фільтрації через мембрани різної поруватості відбувається послідовне очищення. Перша стадія — мікрофільтрація — пропускає частинки

розміром менше ніж приблизно 600 нм і затримує великі зважені частинки, мастила, бактерії, макромолекули та тверді частинки. Далі відбувається ультрафільтрація, де розмір пор становить приблизно 10–100 нм; на цьому етапі затримуються віруси та білки, а проходять сполуки з низькою молекулярною масою та іони. Наступний рівень – нанофільтрація з порами розміром $\varnothing=1\text{--}10$ нм. Тут затримуються віруси та білки, а проходять лише дрібні молекули та іони. Останній рівень — мембрана зворотного осмосу, що має пори менші за $\varnothing = 1$ нм. Через такі мембрани навіть іони пройти не можуть, залишається лише молекулярний розчинник. Це дозволяє досягти максимальної чистоти речовини.

Таким чином, фільтрація дає можливість очищувати розчини відповідно до розмірів частинок, підбираючи відповідну мембрану. Якщо потрібно зберегти колоїдний розчин, але видалити іони, слід вибрати мембрану з порами, достатніми для проходження іонів, але меншими за розмір частинок. Чим менший розмір пор, тим більший тиск потрібно створити, щоб продавити розчин через мембрану. Установки зворотного осмосу працюють під тиском порядку 1 мегапаскаля і більше, тоді як мікрофільтрація може відбуватися під дією сили тяжіння.

Питання для самоконтролю

1. Яка різниця між ліофільними та ліофобними дисперсними системами?
2. У чому полягає принцип диспергаційних методів отримання наночастинок? Наведіть приклади.
3. Які фізичні та хімічні методи диспергування використовуються для подрібнення матеріалів?
4. Які енергетичні витрати пов'язані з процесом диспергування і які чинники їх визначають?
5. У чому полягає принцип конденсаційних методів отримання дисперсних систем? Наведіть фізичні та хімічні приклади.
6. Як відбувається зелений (фітохімічний) синтез наночастинок срібла? Яка роль стабілізаторів?

7. Яка будова колоїдної частинки (міцели) згідно з міцелярною теорією? Які шари її оточують?
8. Які основні методи очищення колоїдних систем розглянуті у лекції?
9. Як класифікуються мембранні технології очищення за розміром пор і які частинки затримуються на кожному етапі?

Лекція №4. Теоретичні основи електрохімічних методів аналізу та синтезу мікро- і наноб'єктів.

План лекції:

- 4.1. Виникнення електродного потенціалу та перерозподіл зарядів на межі метал–розчин.
- 4.2. Утворення подвійного електричного шару (ПЕШ).
- 4.3. ПЕШ як електричний конденсатор. Модель Гельмгольца.
- 4.4. Модель Гуї–Чепмена.
- 4.5. Теорія Штерна з поправками Грема.

4.1. Виникнення електродного потенціалу і перерозподіл зарядів на межі метал–розчин

Для прогнозування поведінки металів в водних середовищах користуються відомим зі шкільного курсу хімії рядом напруг металів: всі метали розташовані до водню, витісняють його з кислот, а ті, що після нього — не витісняють. Це дає спрощене уявлення про електродні потенціали та електрохімічну активність матеріалів. Якщо побудувати електричне коло з двох електродів з різних металів (тобто з різними потенціалами), то між ними виникає електрорушійна сила, яку можна «зафіксувати» під'єднавши певне навантаження, наприклад, лампочку або електромотор.

Насправді природа потенціалу є набагато складнішою. На схемі (рис. 4.1) зображено шар атомів металу на поверхні. Великі кружечки — це катіони металу, наприклад, золота, срібла або платини; між ними знаходяться електрони.

Уявімо структуру кристалічної ґратки, в вузлах якої присутні валентні й невалентні електрони та електронний газ. Також існують молекули розчинника в якому присутні диполі води. Електрони затримані в металі, не можуть вийти назовні, а диполі води — це молекули в конденсованому стані. Коли ми занурюємо кристалічну ґратку металу у водний розчин, відбувається процес, завдяки якому метал набуває певного електродного потенціалу. Утримання

атомів у кристалічній ґратці відбувається силами металічного зв'язку: електрони утворюють своєрідний «клей», який з'єднує позитивні атомні ядра.

Наявність електронного газу підтверджується електропровідністю, теплопровідністю та металічним блиском металів. Проте, кожен зв'язок має енергію, і щоб атом покинув ґратку, потрібно затратити певну енергію.

При зануренні металу в розчин відбувається перехід катіонів з металу в розчин.

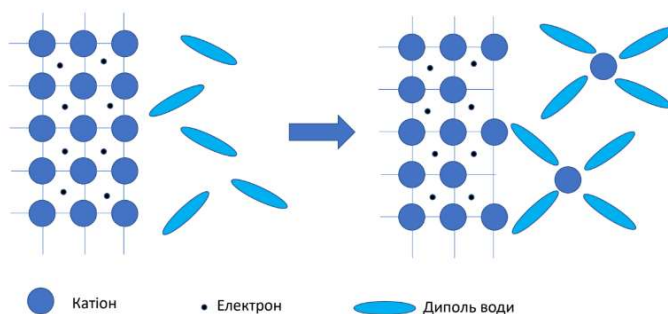


Рис.4.1. Схема виникнення електродного потенціалу

У розчині диполі води оточують атом металу, утворюючи гідратну (сольватовану) оболонку. Енергія зв'язку диполя з атомом може бути співмірною з енергією зв'язку атома в ґратці. Якщо існують два енергетично рівноцінні варіанти, система підкоряється статистичному розподілу: частина атомів залишається в ґратці, частина виходить у розчин. Коли атом виходить у розчин, він переходить у вигляді катіона, а його електрони залишаються в металі. Внаслідок цього на поверхні металу з'являється надлишок електронів, а в приповерхневому шарі розчину — надлишок катіонів.

Будь-яке просторове розділення зарядів призводить до появи стрибка потенціалу — різниці потенціалів між цими шарами. Хімічний процес переходу атома в розчин супроводжується утворенням шару негативно заряджених електронів на поверхні металу та шару позитивних катіонів біля його поверхні. Це явище пояснює появу електродного потенціалу. Іони біля поверхні та електрони в металі перебувають у динамічній рівновазі: певні іони можуть повертатися в ґратку, а інші виходити в розчин. Хоча процес постійно триває, середня кількість іонів у розчині та електронів на поверхні залишається сталою.

Це динамічний баланс, але достатній для формування стійкого стрибка потенціалу на межі поділу.

4.2. Утворення подвійного електричного шару (ПЕШ)

Наступним ефектом після появи стрибка потенціалу є утворення так званого подвійного електричного шару. Комбінація негативних зарядів електронів на поверхні металу та позитивних зарядів іонів у приповерхневому шарі розчину називається подвійним електричним шаром (рис.4.2). Він називається «подвійний», бо складається з двох протилежно заряджених частин; «електричний» — тому що містить заряди; і «шар» — тому що це тонка структура на межі поділу. Англійською він називається double electric layer або DEL.

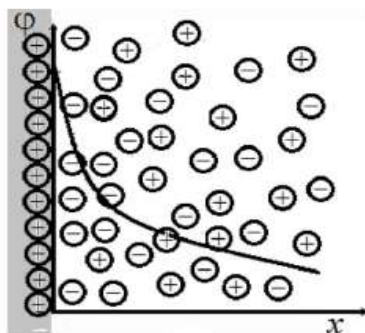


Рис.4.2. Схему утворення подвійного електричного шару (ПЕШ)

Подвійний електричний шар утворюється не лише на металах, а і на будь-якій межі поділу твердого тіла й розчину. Наприклад, якщо занурити в розчин неметал, полімер або сіль, система прагнути зменшити поверхневий натяг - енергію невідновжених сил на межі поділу фаз. Зменшення поверхневого натягу досягається тим, що заряджені частинки — іони — переміщуються до межі фаз, компенсуючи частину невідновжених сил. Завдяки цьому фази, що контактують, набувають зарядів рівних за значенням і протилежних за знаком. У результаті утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ) [18].

Разом із електронами і іонами свою роль відіграє також орієнтація диполів води. В об'ємі розчину диполі орієнтовані хаотично, а біля поверхні вони орієнтуються однаково. Наприклад: їх позитивні полюси спрямовані до поверхні, а негативні — від неї, або навпаки. Така орієнтація диполів приводить до появи стрибка потенціалу за рахунок просторового розділення заряджених частин диполя. Окрім утворення подвійного електричного шару, він характеризується певними електричними властивостями: відповідним зарядом, потенціалом і ємністю [19].

4.3. ПЕШ як електричний конденсатор. Модель Гельмгольца

Згадаємо улаштування електричного конденсатора — дві пластини, розділені діелектриком. Коли до пластин прикласти різницю потенціалів, одна з них накопичує негативний заряд, а інша — позитивний. Між пластинами виникає електричне поле, а пристрій накопичує заряд. На межі поділу металу й розчину відбувається аналогічне явище: поверхня металу з надлишком електронів є однією «пластиною», шар іонів у розчині — другою, а розчин між ними — діелектриком. Тому подвійний електричний шар можна розглядати як конденсатор (рис.4.3).

Першим таку модель запропонував Гельмгольц у 1853 році. Він уявив подвійний електричний шар у вигляді конденсатора, де одна обкладинка — поверхня металу, інша — шар позитивних іонів у розчині, а між ними — шар розчинника. Гельмгольц припустив, що відстань між цими шарами дорівнює ефективному радіусу гідратованого іона [18].

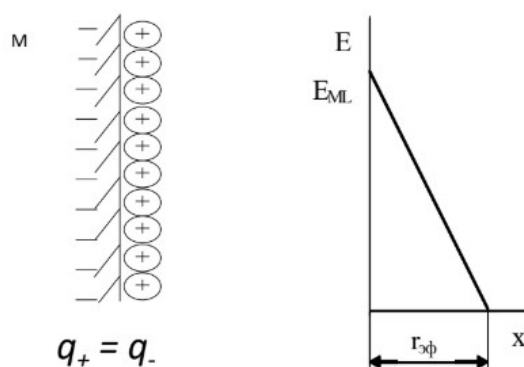


Рис.4.3. Модель ПЕШ за Гельмгольцем

Для плаского конденсатора співвідношення між різницею потенціалів на обкладинках і зарядом описується рівнянням

$$q = E \cdot C(4.1)$$

де C - ємність конденсатора; q - заряд.

Ємність конденсатора дорівнює

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} \cdot S(4.2)$$

де ε - відносна діелектрична проникність розчину, між обкладинками конденсатора; ε_0 - абсолютна діелектрична проникність; d - відстань між обкладинками; S – площа поверхні.

За аналогією з фізичним конденсатором для ПЕШ величина C називається ємністю ПЕШ, а відстань між обкладинками рівна ефективному радіусу іона ($d = r_{ef}$).

Гельмгольц виконав оцінки і показав, що така модель добре працює для концентрованих розчинів (в розчинах з іонною силою вище 1 М, що не містять ПАР), де іони сильно притягуються до поверхні.

4.4. Модель Гуї - Чепмена

Далі «теорію плаского конденсатора» розвинули Гуї та Чепмен, які вказали, що іони не можуть утримуватися біля поверхні строго на фіксованій відстані через тепловий рух. Унаслідок цього, при віддаленні від поверхні концентрація іонів поступово зменшується. Вони запропонували модель, де потенціал спадає експоненційно при русі від поверхні в об'єм розчину (рис.4.4).

У цій моделі частина іонів утворює щільний шар, а решта — дифузний шар, який простягається на деяку відстань. Зміна концентрації іонів підпорядковується певним закономірностям, що враховують стрибок потенціалу, діелектричну проникність і сталу Фарадея [18].

Автори розраховували для 1-1 валентного електроліту величину питомого поверхневого заряду дифузної рідинної обкладинки ПЕШ, вважаючи ступінь дифузності достатньою для того, щоб знехтувати власними розмірами іонів:

На певній відстані L від поверхні настає зона, де іони вже не зв'язані з поверхнею та поводяться вільно під час руху твердої й рідкої фази. Ця відстань називається межею ковзання, а потенціал на ній — електрокінетичним або ζ -потенціалом.

$$q_L = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon^0 RTc} \left(e^{\frac{F}{2RT}E} - e^{-\frac{F}{2RT}E} \right) \quad (4.3)$$

де ε - відносна діелектрична проникність розчину;

ε_0 - абсолютна діелектрична проникність;

R - універсальна газова постійна;

T - температура, К;

c - об'ємна концентрація електроліту;

E - потенціал електрода.

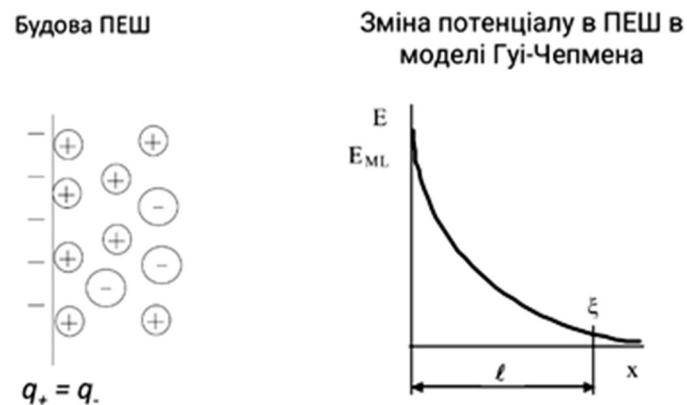


Рис.4.4. Теорія дифузної будови подвійного шару розроблена Гуї (1910) і Чепменом (1913 р)

При збільшенні концентрації розчину іони сильніше притягуються до поверхні, шар стає більш щільним. У розбавлених розчинах дифузний шар стає більш розмитим. Така модель чудово узгоджується з експериментальними даними.

4.5. Теорія Штерна з поправками Грема

Наступним кроком стало об'єднання теорій Гельмгольца та Гуї-Чепмена. Це зробив Штерн, який запропонував комбіновану, адсорційну теорію подвійного шару. Він стверджував, що частина потенціалу формується в щільному шарі товщиною $d = r_{ef}$, який утримується поблизу поверхні розділу

метал - розчин, (як у моделі Гельмгольца), а частина — у дифузному шарі (як у моделі Гуї-Чепмена) з падінням потенціалу Ψ . ξ - потенціал є частиною Ψ - потенціалу. (рис.4.5). За його моделлю поблизу поверхні потенціал падає лінійно до межі щільного шару, а далі — експоненційно [18].

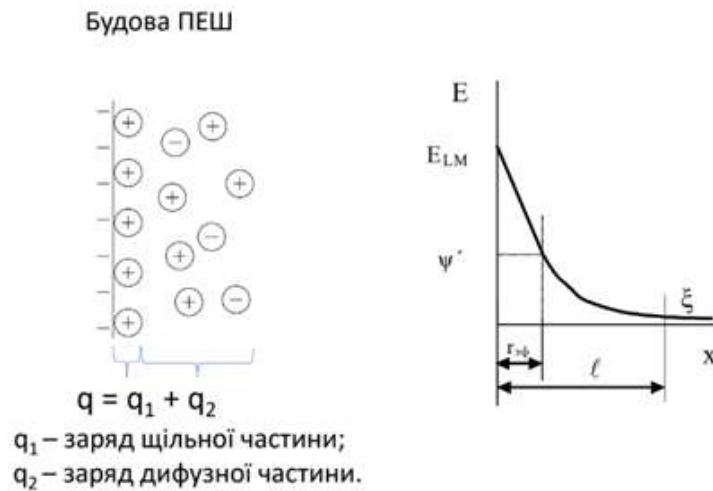


Рис.4.5. Будова ПЕШ за адсорбційною теорією Штерна

Формула ємності подвійного шару включає дві складові: одна відповідає щільному шару, друга — дифузному. У концентрованих розчинах домінує щільний шар, у розбавлених — дифузний.

$$q = \underbrace{F\Gamma \left(e^{\frac{\Phi_- - F\Psi'}{RT}} - e^{\frac{\Phi_+ + F\Psi'}{RT}} \right)}_{q_1} + \underbrace{\sqrt{2\varepsilon\varepsilon^0 RTc} \left(e^{\frac{F}{2RT}\Psi'} - e^{-\frac{F}{2RT}\Psi'} \right)}_{q_2} \quad (4.4)$$

- рівняння Штерна для щільності заряду ПЕШ.

Φ_+ , Φ_- - енергії адсорбції катіонів та аніонів;

Γ - поверхнева концентрація іонів в ПЕШ;

Ψ - потенціал дифузної частини ПЕШ;

c - концентрація в об'ємі електроліту.

При збільшенні концентрації електроліту збільшення q_1 відбувається швидше, ніж q_2 . Тобто $q \rightarrow q_1$ і дифузність ПЕШ зменшується. Зі зменшенням концентрації зменшення q_1 відбувається швидше, ніж q_2 , тобто $q \rightarrow q_2$ і дифузність ПЕШ збільшується. Збільшенню дифузності сприяє також підвищення температури і діелектричної проникності. Модель будови ПЕШ

Штерна пояснила перезарядку поверхні і зміну знака ξ - потенціалу (рис.4.6). Штерн показав, що його модель узгоджується з експериментами в широкому діапазоні концентрацій.

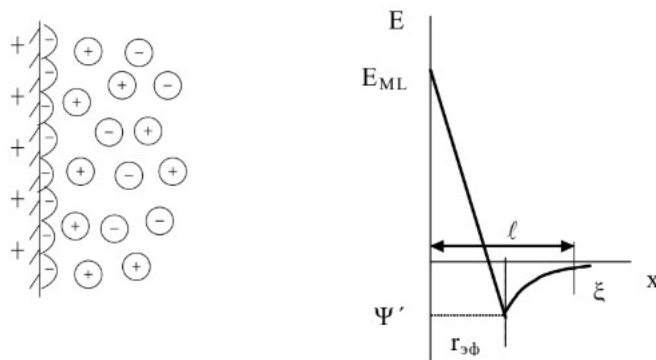


Рис.4.6. Будова ПЕШ і зміна потенціалу в ньому при перезарядці поверхні

У 1947 році Грем запропонував модель, що враховує проникнення катіонів та аніонів у подвійний електричний шар залежно від їхніх розмірів та гідратації. Катіони мають менший радіус атомного ядра, але більший гідратний радіус, тому не можуть наблизитися до поверхні так близько, як аніони, які мають меншу гідратну оболонку. Через це, аніони можуть утворювати щільніший шар біля поверхні.

Грем розвинув попередні моделі і виділив три випадки будови ПЕШ: незаряджена поверхня, позитивно заряджена поверхня та негативно заряджена поверхня. У кожному випадку розподіл катіонів і аніонів різний, і стрибок потенціалу має іншу форму (рис.4.7) [18].

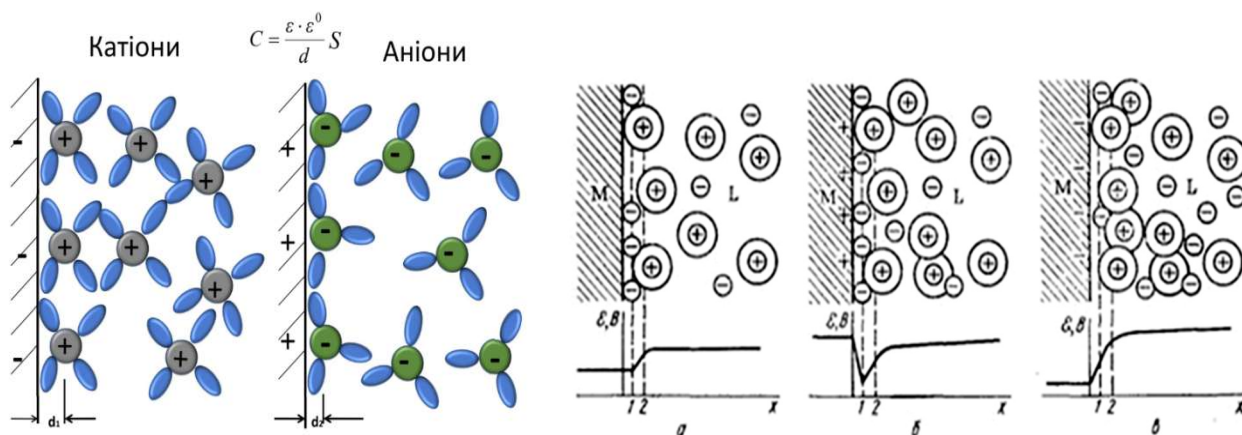


Рис.4.7. Будова ПЕШ за Гремом: а) поверхня металу не заряджена; б) поверхня металу заряджена позитивно; в) поверхня металу заряджена негативно.

Найбільший стрибок потенціалу спостерігається при негативно зарядженій поверхні, коли аніони відштовхуються і не можуть наблизитися, а катіони не підходять через велику гідратну оболонку. Найменший стрибок — при позитивно зарядженій поверхні, де аніони вільно підходять до поверхні й екранують заряд. Теорія Грема пояснила всі попередні результати та узагальнила явища подвійного електричного шару.

Питання для самоконтролю

1. Що таке електродний потенціал і які фізико – хімічні причини його виникнення на межі метал–розчин?
2. Як відбувається перерозподіл зарядів при зануренні металу в електроліт?
3. Чому перехід атомів металу в розчин супроводжується появою стрибка потенціалу?
4. Що називають подвійним електричним шаром (ПЕШ) і з яких частин він складається?
5. Яку роль відіграє орієнтація диполів води у формуванні подвійного електричного шару?
6. У чому полягає суть моделі Гельмгольца і чому ПЕШ можна розглядати як електричний конденсатор?
7. Які обмеження має модель Гельмгольца і в яких умовах вона добре описує експеримент?
8. У чому полягає відмінність моделі Гуї–Чапмена від моделі Гельмгольца?
9. Що таке дифузний шар і ζ -потенціал, та як вони залежать від концентрації електроліту?
10. У чому полягає теорія Штерна з поправками Грема і які випадки зарядженості поверхні вона враховує?

Лекція №5. Будова та принципи роботи обладнання для електрохімічних процесів

План лекції:

- 5.1. Призначення та загальна будова електрохімічних комірок.
- 5.2. Гальванічні елементи та електролізери: принцип роботи.
- 5.3. Типи електродів: електроди першого і другого роду, газові, іонселективні та редокс-електроди.
- 5.4. Електроліти: водні, неводні, іонні рідини, розплави, тверді електроліти.
- 5.5. Вимірювання електродних потенціалів: робочий електрод і електрод порівняння.
- 5.6. Статична (гальваностатична) поляризація: принцип і схема.
- 5.7. Потенціостатична поляризація: триелектродна комірка.
- 5.8. Потенціодинамічні методи та робота потенціостата.

5.1. Призначення та загальна будова електрохімічних комірок

Електрохімічна комірка – ємність, заповнена струмопровідним розчином – електролітом, в який занурено електроди – провідники струму I-го роду (рис.5.1). На поверхні електроду встановлюється електродний потенціал. Така система може працювати як гальванічний елемент або як електролізер.

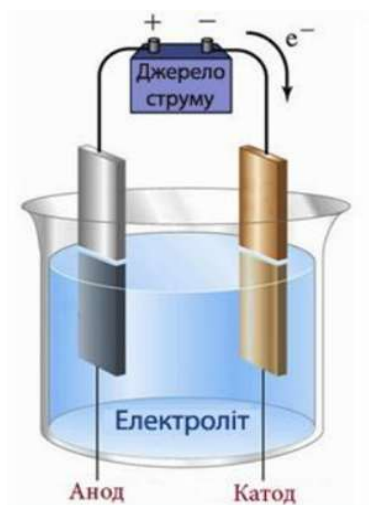
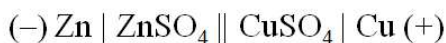
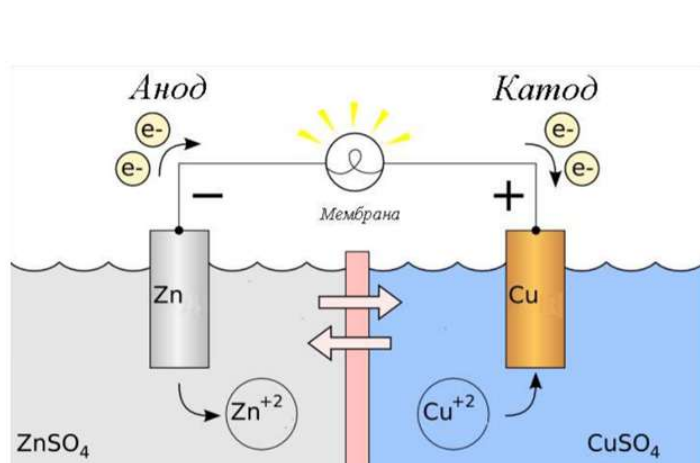


Рис.5.1. Електрохімічна комірка

5.2. Гальванічні елементи та електролізери: принцип роботи

Гальванічний елемент — це система, де один електрод розчиняється, а на іншому відбувається відновлення, і комірка генерує електричний струм. Наприклад, якщо використати мембрану, цинковий електрод і мідний електрод, то при контакті цинку з міддю відбувається реакція: цинк окиснюється, а на мідному електроді відбувається процес відновлення іонів Cu^{2+} до металевої міді (рис.5.2). Система, у якій хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється в електричну енергію за рахунок просторового розділення процесів окиснення і відновлення називається **гальванічним елементом**.



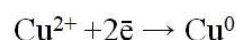
На аноді

(більш електронегативний електрод) -
реакція окиснення:



На катоді

(більш електропозитивний електрод) -
реакція відновлення:



ЕРС гальванічного елемента
являє собою різницю потенціалів
катода і аноду:

$$\Delta E = E_{\text{катода}} - E_{\text{аноду}}$$

Рис.5.2.Будова мідно-цинкового гальванічного елемента

Електрони рухаються зовнішнім колом і виконують роботу, наприклад, запалюють лампочку. Принцип електронейтральності говорить, що позитивні та негативні заряди не можуть бути просторово розділені. Тому, на кожен осаджений іон міді в розчин переходить один іон цинку. Електрод, на якому відбувається окиснення, називається анодом, а той, на якому відновлення, катодом.

Гальванічний елемент, складений з електродів одного і того самого металу, занурених у розчини солі цього металу різних концентрацій, називається **концентраційним гальванічним елементом**.

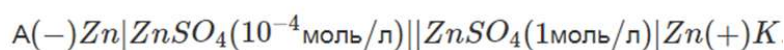
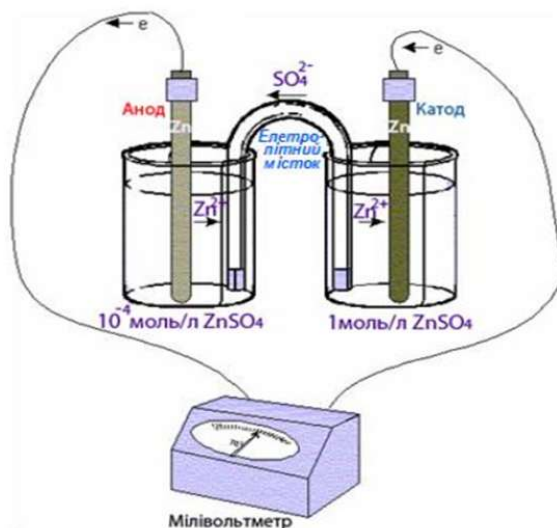


Рис.5.3. Концентраційний гальванічний елемент

В електролізері все навпаки: електроди підключаються до джерела струму, і процеси визначаються зовнішньою напругою. На електроді, підключеному до мінуса, відбувається відновлення, а на електроді під плюсом — окиснення. При цьому назви електродів залишаються пов'язаними з процесом, а не зі знаком: анод – процес окиснення, катод – процес відновлення, незалежно від того, плюс це чи мінус. У гальванічному елементі знаки визначаються самими процесами, у електролізері — зовнішнім джерелом струму.

5.3. Типи електродів: електроди першого і другого роду, газові, іонселективні та редокс-електроди

В електрохімічних комірках найчастіше використовуються металеві електроди. Якщо в комірку опущений метал і розчин містить іони цього ж металу M^{n+} , такий електрод називається електродом першого роду. Електроди першого роду — це матеріал, занурений у розчин, що містить однойменні іони цього матеріалу. Це можуть бути не лише метали (цинк— Zn^{2+} , мідь— Cu^{2+} , срібло— Ag^+), а також неметали, наприклад сірка в розчині з іонами S^{2-} .

Потенціал електроду першого роду визначається його природою та концентрацією іонів металу в розчині. Зв'язок між цими величинами задається

рівнянням Нернста, де електродний потенціал залежить від стандартного потенціалу та логарифма концентрації окисненої форми (іонів металу)[19].

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me} \quad (5.1)$$

де E – електродний потенціал, В;

E^0 - стандартний електродний потенціал [потенціал при активності іонів металу в розчині, що дорівнює 1 [моль/л];

R - газова стала [8,31 Дж/моль·К];

T - абсолютна температура;

Z - кількість електронів, що приймають участь в реакції;

F - число Фарадея [96500 А·с];

a_{Me} - активність іонів металу в розчині [моль/л].

Потенціал, що виникає на межі метал - розчин при концентрації (активності) іонів у розчині 1 моль/л та температурі 298 К (25⁰С) і величина якого залежить тільки від природи металу, називається **стандартним електродним потенціалом** (рис.5.4).

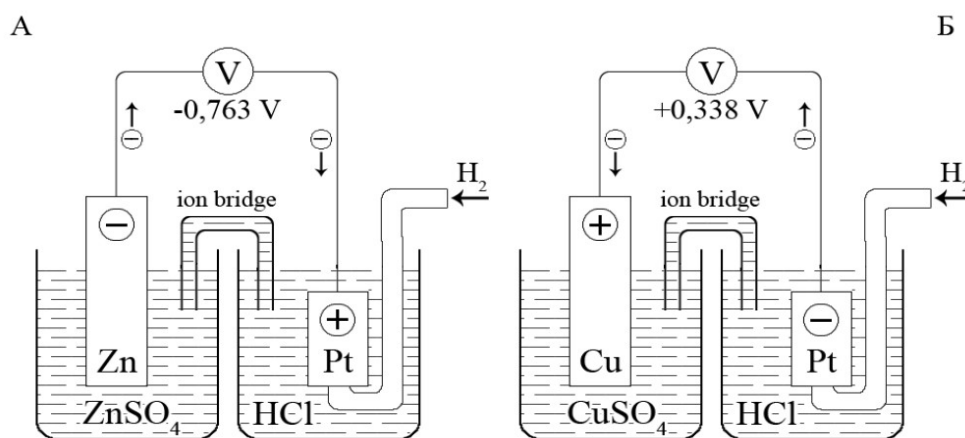


Рис.5.4. Схема вимірювання стандартних електродних потенціалів

Оскільки тверда фаза металу має активність рівну одиниці, потенціал визначається саме концентрацією Me^{z+} у розчині. Більшість електродів на практиці — саме електроди першого роду.

Електроди другого роду відрізняються тим, що поверхня металу вкрита шаром важкорозчинної сполуки цього металу — оксиду, гідроксиду або солі. Наприклад, *аргентумхлоридний або хлорсрібний електрод* складається з срібної

дротини або пластинки з нанесеним на неї шаром хлориду аргентуму AgCl, яка занурена в розчин 3,5М KCl (рис.5.5). Схематичне зображення електроду: $Ag|AgCl, KCl$.



Рис.5.5. Будова хлорсрібного електроду

Потенціал такого електроду визначається активністю аніона важкорозчинної сполуки, а не концентрацією іонів металу.

Рівняння Нернста для електроду другого роду містить активність аніонів у знаменнику, а добуток розчинності важкорозчинної солі входить у стандартний потенціал.

Окрім електродів першого та другого роду існують газові електроди, де одна з форм знаходиться у газоподібному стані (наприклад, воднево-кисневі електроди), а також йонселективні електроди, що містять мембрану, проникну лише для йонів певного типу. Класичним прикладом такого електроду є скляний рН-електрод [20].

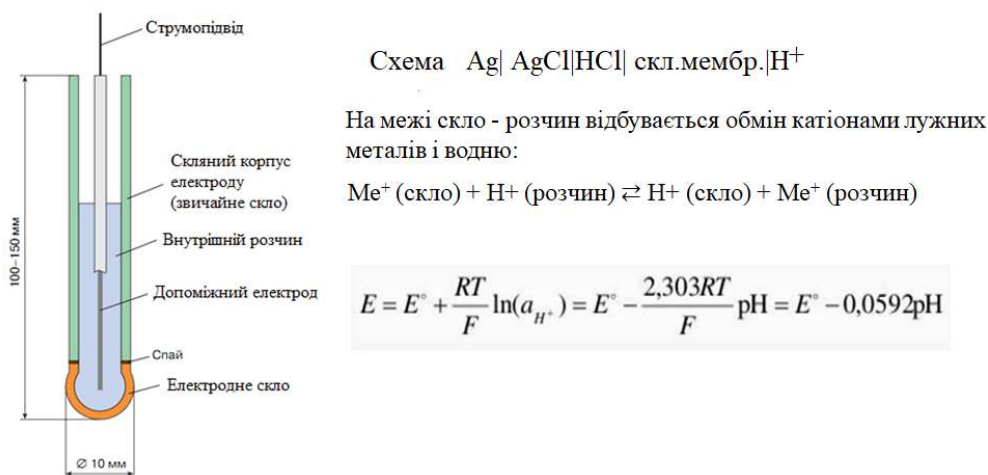


Рис.5.6. Будова скляного електроду

Для електрохімічних досліджень використовують також редокс-електроди – це електроди, що складаються з інертних електродів першого роду, занурених у розчин електроліту, в якому містяться однотипні іони, але в різних ступенях окиснення (наприклад, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$).

Газові та редокс-електроди працюють на поверхні каталітично активного матеріалу, зазвичай платини. Комбінуючи різні електроди, можна створювати електрохімічні комірки різного типу.

5.4. Електроліти: водні, неводні, іонні рідини, розплави, тверді електроліти

Рідке середовище, здатне проводити електричний струм і в якому відбуваються електрохімічні процеси називається електролітом. Найпоширенішими є водні електроліти, де розчинником виступає вода. Молекула води має тетраедричну структуру та здатна утворювати водневі зв'язки, що визначає її властивості: високий поверхневий натяг, максимальну густину при +4 °C тощо. Вода є полярною речовиною, диполі води активно сольватують іони, забезпечуючи процес їх розчинення. Водні електроліти мають певні температурні межі: замерзання біля 0 °C, кипіння при 100 °C (може змінюватися зі зміною тиску та концентрації розчинених речовин). Однак у воді існує обмеження: при різниці потенціалів 1,23 В відбувається розклад самої води (вивільнення H_2 і O_2). Це накладає певні обмеження на електрохімічні процеси у водних системах.

Окремим класом є неводні електроліти, де розчинником є органічні рідини: спирти, ДМФО, ДМСО та інші. Вони гірше розчиняють солі, провідність таких систем є нижчою, ніж у воді.

Далі — іонні рідини, які вже самі по собі складаються з іонів і можуть слугувати електролітами без додавання води або інших розчинників. Часто це низькотемпературні евтектичні розчинники (deep eutectic solvents), що складаються з суміші органічних компонентів, які утворюють рідку фазу при температурах нижче 100 °C. Їхньою основною перевагою є екологічність та можливість проводити процеси, недоступні у воді.

Клас безводних електролітів – розплави – суміш розплавлених солей. Саме з розплавів отримують, речовини, які не можливо виділити зі звичайних водних електролітів: (натрій, калій, літій, алюміній). З водних розчинів такі метали отримати неможливо через процес розкладання води, тому використовують розплави солей при сотнях, а то і тисячах градусів.

В розплавах відсутній розчинник, немає конкуренції з реакцією розкладання, тому процес відновлення металів відбувається без перебігу побічних процесів. Прикладом є електроліз NaCl з виділенням - відновленням металічного натрію на катоді та виділенням хлору на аноді. Алюміній також добувають електролізом розплавів бокситів.

Остання група — це тверді електроліти, які найчастіше використовуються в хімічних джерелах струму. Це матеріали, які проводять струм у твердому стані. Існує два типи твердих електролітів: загущені (коли тверда матриця містить рідкий електроліт у порах) та справжні тверді електроліти, де носіями заряду виступають структурні елементи самого твердого тіла.

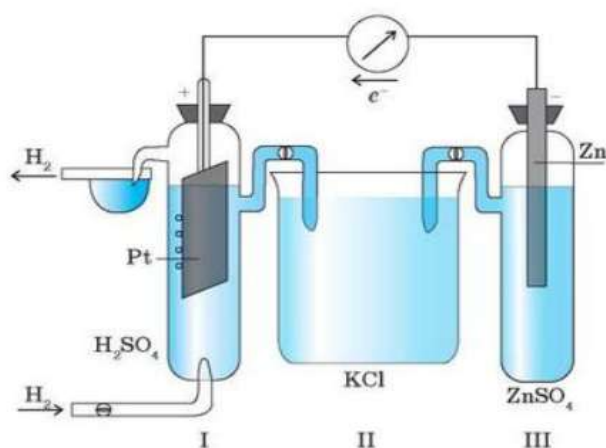
Недоліками твердих електролітів є низька провідність; перевагою - механічна стабільність і можливість слугувати конструкційними елементами комірки.

5.5. Вимірювання електродних потенціалів: робочий електрод і електрод порівняння

При зануренні електроду в електроліт на ньому встановлюється певне значення електродного потенціалу, яке залежить від природи матеріалу електроду, складу розчину, можливо, від тиску або температури. Але не можна виміряти потенціал одного електроду; ми можемо виміряти тільки різницю потенціалів між двома електродами. Для вимірювання потенціалу потрібні два електроди: робочий електрод і електрод порівняння.

Електрод порівняння повинен мати стабільний, відомий потенціал. В електрохімії за нуль прийнято потенціал водневого електрода (рис.5.7). Електрод, потенціал якого вимірюють, називається робочим, а електрод,

відносно якого вимірюють - електродом порівняння. Вольтметр показує різницю потенціалів між ними.



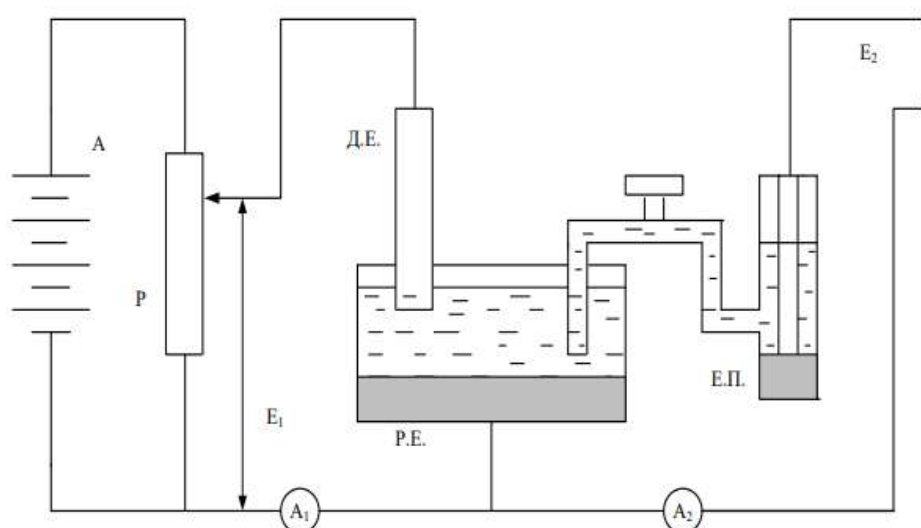
I — водневий електрод; II — електролітичний ключ; III — електрод для вимірювання його стандартного електродного потенціалу

Рис.5.7.Гальванічне коло для вимірювання стандартного електродного потенціалу

Таблиця 5.1. Склад і потенціали електродів порівняння

Гальванічний півелемент, електрод	Склад півелемента	Потенціал порівняно з СВЕ при $t = 25^{\circ}\text{C}$, В
Аргентумхлоридний $\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}/\text{}$	Срібло металічне, покрите шаром AgCl в 1 М KCl	+0,2223
Меркурій(І) хлоридний (каломелевий) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}/\text{}$	Ртуть металічна, паста із ртуті металічної і каломелі (Hg_2Cl_2), KCl (розчин): 0,1 М розчин KCl 1,0 М розчин KCl Насичений розчин KCl (НКЕ)	+0,3337 +0,2801 +0,2412
Меркурій(І) сульфатний (РСЕ) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{}$	Ртуть металічна, паста з ртуті металічної і меркурій(І) сульфату	+0,682
Меркурій(І) йодидний Hg_2J_2 , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{J}_2, \text{KJ}, \text{KCl}/\text{}$	Ртуть металічна, 4,2 г KJ , 3 г Hg_2J_2 в 100 мл насиченого розчину KCl	+0,02
Талійамідний $(\text{Hg})\text{Ti}/\text{TiCl}/\text{TiCl}$ (нас.) KCl (нас.)	Амальга талію в розчині насиченого талій(І) хлориду, KCl (нас.).	+1,0604 ($t = 20^{\circ}\text{C}$)

Водневий електрод незручний у використанні, тому зазвичай застосовують електроди другого роду: наприклад, хлорсрібний, каломельний, ртутно-сульфатний (табл.5.1). Їх потенціал стабілізується за рахунок насиченого розчину аніона. Вимірювання потенціалу проводиться в електролітичній комірці, де є робочий електрод, електрод порівняння та вольтметр; через місток розчини з'єднані, щоб забезпечити протікання струму іонами (рис.5.8).



ЕП – хлор-срібний електрод порівняння; ДЕ – допоміжний електрод; РЕ – робочий електрод;

Рис 5.8.Принципова схема електрохімічних вимірювань за дво- і триелектродними схемами [21]

5.6. Статична (гальваностатична) поляризація: принцип і схема

Під час протікання струму потенціал електроду змінюється, оскільки електрохімічні процеси складаються з кількох стадій, одна з яких є лімітуючою. Лімітуючими можуть бути стадії доставки або відведення реагентів, стадії переносу заряду, хімічні стадії (адсорбція, десорбція, гідратація, дегідратація), стадії формування нової фази (наприклад, бульбашок газу або вбудовування іонів у кристалічну ґратку). Для того щоб проводити дослідження при постійному струмі, використовують схему з двома електродами та зовнішнє джерело постійного струму. Джерелом може бути батарея елементів живлення, яка дає високу напругу. До електродів підключають регульований опір —

реостат (реохорд), щоб задавати струм потрібної величини. Амперметр контролює величину струму. Струм визначається за законом Ома: $I=U/R$. При послідовному включенні опору реохорда та опору комірки їх сума визначає струм. Якщо опір реохорда набагато більший за опір комірки, то зміни опору комірки не впливають на струм, і процес проходить при сталій силі струму. Така поляризація називається гальваностатичною. Гальваностатична поляризація означає, що струм є постійним.

5.7. Потенціостатична поляризація: триелектродна комірка.

Інший режим — потенціостатична поляризація. У цьому випадку $E=\text{const}$. Під час проходження струму через електричне коло потенціал електрода змінюється, тому для утримання його постійним потрібна схема з трьома електродами. У триелектродній комірці (рис.5.8) є робочий та допоміжний (через який проходить струм) електроди та електрод порівняння (потенціал якого стабільний в часі і не змінюється). Струм проходить між робочим і допоміжним електродами, а потенціал вимірюється між робочим і електродом порівняння. Утворюється система, яка дозволяє підтримувати сталий потенціал.

Більшість електрохімічних методів використовують саме триелектродну схему, оскільки вона дозволяє точно регулювати потенціал робочого електрода.

5.8. Потенціодинамічні методи та робота потенціостата

При потенціодинамічних дослідженнях отримують поляризаційні криві (рис.5.9) - залежності струму від потенціалу робочого електрода. Зміна потенціалу задається керуванням струмом між робочим та допоміжним електродами, а струм вимірюється для кожного значення потенціалу.

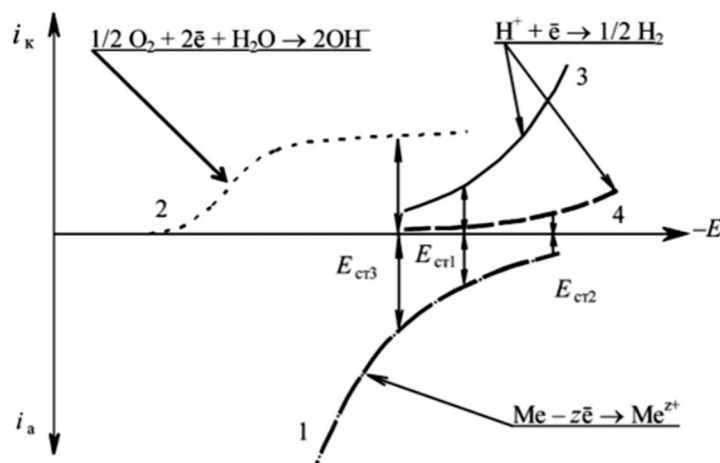


Рис.5.9. Парціальні поляризаційні криві в системі Me/H^+

Поляризаційні криві можуть мати різну форму, що відповідає різним механізмам реакцій.

При потенціодинамічній поляризації потенціал робочого електрода змінюється автоматично за певною програмою (наприклад, лінійно зі швидкістю кілька мілівольт за секунду) за допомогою потенціостата. Потенціостат підключається до триелектродної комірки та одночасно задає потенціал і вимірює струм. У результаті отримують поляризаційні криві, що відображають залежність струму від потенціалу при динамічній зміні потенціалу.

Питання для самоконтролю

1. Що таке електрохімічна комірка і з чого вона складається?
2. У чому полягає принципова відмінність між гальванічним елементом і електролізером?
3. Як визначаються анод і катод у гальванічному елементі та в електролізері?
4. Що таке електроди першого роду і від яких параметрів залежить їхній електродний потенціал?
5. Чим електроди другого роду відрізняються від електродів першого роду і яка роль важкорозчинної сполуки?

6. Які типи електродів, окрім металевих, використовуються в електрохімії (газові, іонселективні, редокс-електроди) і в чому їх особливість?
7. Які основні типи електrolітів існують та які їхні переваги й обмеження?
8. Чому у водних електrolітах існує обмеження за напругою близько 1,23 В і як це впливає на перебіг електрохімічних процесів?
9. Чому неможливо виміряти абсолютний потенціал одного електрода і для чого потрібен електрод порівняння?
10. У чому полягає різниця між гальваностатичною, потенціостатичною та потенціодинамічною поляризацією і яка в цьому роль потенціостата?

Лекція №6. Метод скануючої електрохімічної мікроскопії

План лекції:

- 6.1. Вступ до SECM: принцип методу, призначення, історія.
- 6.2. Будова скануючого електрохімічного мікроскопа:
- 6.3. Амперометричні режими SECM.
- 6.4. Потенціометричні режими SECM.
- 6.5. Медіатори: прямі та непрямі, вимоги до медіаторів, приклади.
- 6.6. Розчинники та допоміжні електроліти: провідність, розчинність, електрохімічне вікно.
- 6.7. Зонди SECM: типи амперометричних і потенціометричних зондів, приклади конструкцій.

6.1. Вступ до SECM: принцип методу, призначення, історія

Метод скануючої електрохімічної мікроскопії SECM (Scanning Electrochemical Microscopy) є відносно новим, оскільки з'явився за першими публікаціями у 1989 році. Перші публікації належать авторам Барт та Егсторм. І відтоді пройшло чимало часу, і, наприклад, станом на 2015 рік налічувалось майже 2000 наукових публікацій на цю тему. SECM- це метод дослідження поверхні, в якому зондом або чутливим елементом є електрод, що знаходиться над поверхнею матеріалу, зазвичай у розчині, і аналізує певний відгук від поверхні з прив'язкою до конкретної координати (рис.6.1).

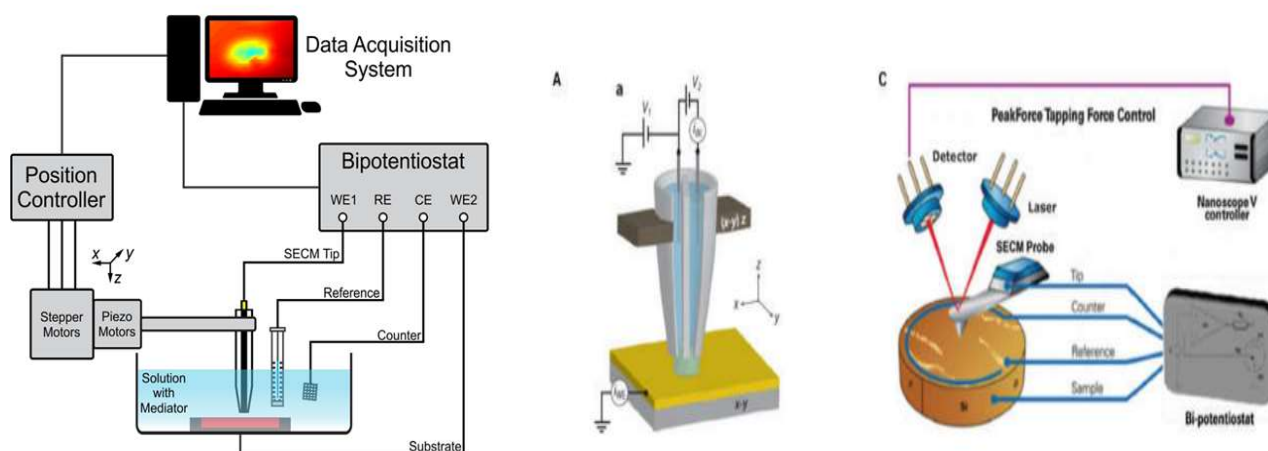


Рис.6.1.Схема улаштування установки скануючої електрохімічної мікроскопії [22].

При вимірюванні потенціалів або струмів в електрохімії, зазвичай використовують електроди суттєвих розмірів — пластини, циліндричної чи іншої форми. Але значення виміряного потенціалу або струму відносять до всієї площі поверхні. Є теорії, що поверхня може вважатися екіпотенціальною, тобто потенціал у кожній точці є однаковим. Або коли гальванічно осаджують метал, то оперують густиною струму – величиною струму, що припадає на геометричну площу поверхні. В реальності поверхня рідко буває однорідною: внаслідок відмінностей у будові, складі та морфології різні ділянки поверхні мають різні властивості — активність, доступність, природу, наявність домішок та різних включень. Ситуація на справжній поверхні завжди відрізняється від середньої по поверхні. Саме таку локальну інформацію можна отримати методом скануючої електрохімічної мікроскопії [23].

6.2. Будова скануючого електрохімічного мікроскопа

На рис.6.1 зображено схему улаштування типового скануючого електрохімічного мікроскопа. Перша складова — патенціостат — електронний прилад, який має не три, як зазвичай, а чотири електроди і вимірює дуже низькі струми — менше або рівні пікоамперу. У зв'язку з цим, при його використанні, необхідним є екранування від електромагнітних наведень, що створюються мобільним зв'язком, телебаченням та іншими джерелами, адже вони здатні індукувати струми такого рівня. Тож обладнання повинно бути обов'язково заземленим та захищеним екраном.

Друга складова системи — високороздільна тривимірна система позиціонування: position controller, кроковий двигун і п'єзодвигун. Оскільки слово “скануючий” означає, що наш електрод рухається певною траєкторією, проходячи всю поверхню зразка, система повинна забезпечувати точне переміщення за координатами X, Y та Z. Сканування поверхні відбувається точка за точкою. Для міліметрових переміщень слугують крокові двигуни, для мікро- та нанометрів — п'єзоелектричні.

Третя складова схеми — маломасштабний зонд. Це електрод із діаметром від мікрометрів до нанометрів. Найтонші зонди можуть мати діаметр 3 нм — це у 10 000 разів тонше за волосину. Розмір зонда визначає роздільну здатність системи. Також потрібна комп'ютерна система, яка збирає дані від зонда, прив'язує їх до координат та будує карту поверхні.

Номенклатура: Медіатор — це речовина, що бере участь в електрохімічній реакції, у відновленій формі R. Струм i — вихідний струм; I — нормалізований струм (відношення до рівноважного).

Нормалізація струму зазвичай виконується шляхом ділення виміряного струму зонда i_T на струм в стані рівноваги $i_{T,\infty}$

$$i_{T,\infty} = 4nFDC^*\alpha\beta \quad (6.1)$$

де n — кількість електронів, що обмінюються в окисно-відновній реакції, F — стала Фарадея ($96500 \text{ Ас/моль}^{-1}$), D — коефіцієнт дифузії окисно-відновного компонента R у розчині ($\text{см}^2/\text{с}$), C^* — концентрація окисно-відновного медіатора в розчині (моль/см^{-3}), α — радіус електроактивної поверхні електрода (см), β — геометричний коефіцієнт.

Нормалізований струм показує відхилення від рівноважного значення. Є поняття геометричної та нормалізованої відстані L , яка враховує також радіус зонда.

6.3. Амперометричні режими SECM

На рис.6.2 наведено п'ять режимів роботи скануючого мікроскопа. Перші чотири є амперометричними, тобто такими, де вимірюється значення струму. П'ятий — потенціометричний, у якому вимірюється значення потенціалу. Перший метод називається режимом зворотного зв'язку або feedback mode.

Режими роботи
скануючого
електрохімічного
мікроскопа

Режим зворотного зв'язку

Режим генерації/накопичення

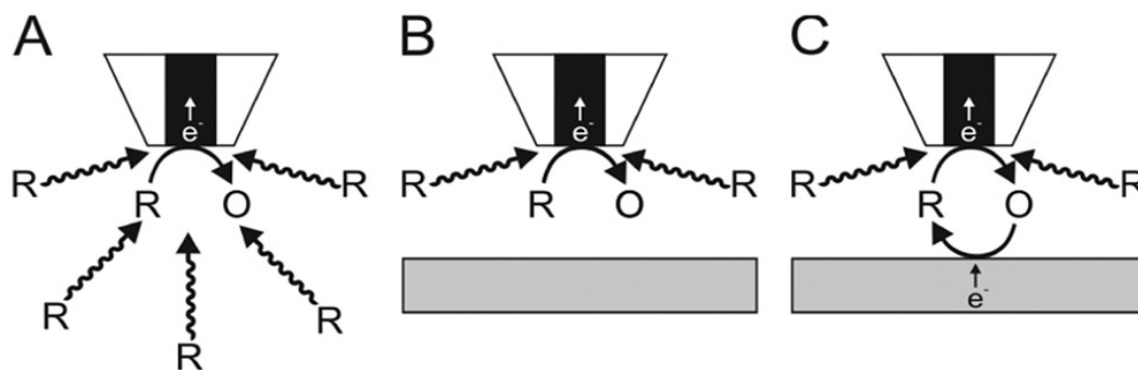
Режим конкуренції з окислювально-
відновними процесами

Режим прямого осадження

Потенціометричний режим

Рис.6.2. Режими роботи скануючого електрохімічного мікроскопа

На рис.6.3. показано умови перебігу реакції в об'ємі електроліту: відстань між кінчиком зонда і підкладкою велика, дифузія медіатора необмежена, він підходить до зонда з усіх боків, і реагує, наприклад, шляхом окиснення.



(A) Стаціонарний стан (обмежений дифузією) в об'ємі розчину.

(B) Режим зворотного зв'язку по інертній підкладці (негативний зворотний зв'язок).

(C) Режим зворотного зв'язку по провідній підкладці (позитивний зворотний зв'язок).

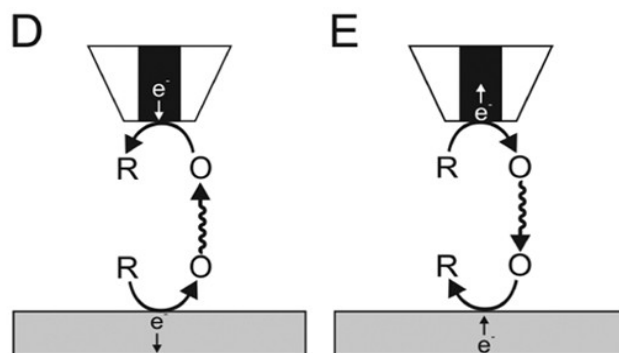
Рис.6.3. Режим зворотного зв'язку [22].

Другий варіант — коли зонд наближається до інертної підкладки. Це негативний зворотний зв'язок: потік медіатора обмежений, тому струм зменшується. Чим ближче зонд до поверхні, тим гірше дифузія медіатора, тим меншим є струм. Отже, за зменшенням величини струму можна визначати наявність пор, западин і нерівностей поверхні.

Третій варіант — позитивний зворотний зв'язок: підкладка є провідною. Частинки медіатора, що окиснилися на зонді, можуть відновитися на поверхні

підкладки, утворюючи замкнений оборотний цикл. Це дозволяє вивчати каталітичні властивості підкладки: у місцях підвищеної каталітичної активності струм буде більшим.

Наступний метод — режим генерації/накопичення (tip-generation/substrate – collection або substrate – generation/ tip – collection) (рис.6.4). На одному електроді генеруються частинки, на іншому — накопичуються. Цей режим використовується для вивчення транспортних властивостей медіатора: дифузії, міграції, часу життя частинок. Якщо частинка має короткий час існування, при великій відстані до електрода вона може зникнути до моменту потрапляння на поверхню і не буде детектована [24].



(D) Режим генерування підложки/накопичення на електроді (SG/TC).

(E) Режим генерування на електроді/збору на підложці (TG/SC).

Рис.6.4.Режим генерації/накопичення [22].

Третій метод — метод конкуренції з окисно - відновними процесами (рис.6.5). Тут зонд і поверхня мають однаковий заряд, і частинка «обирає», на якому електроді їй реагувати — на маленькому кінчику зонда чи на великій підкладці. Це застосовують для вивчення впливу поверхневих покриттів, плівок, бар'єрних шарів: якщо покриття ускладнює реакцію, струм буде меншим.

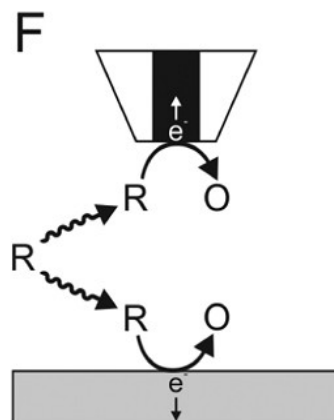
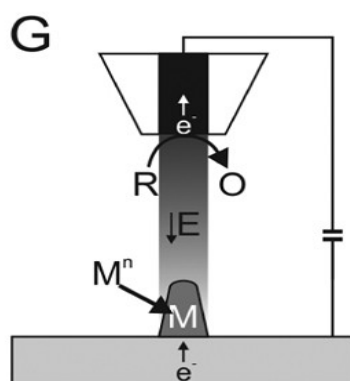


Рис.6.5. Режим конкуренції з окислювально-відновними процесами [22].

У цьому режимі сигналом є струм, що відображає, яка частина реакції відбувається на якому електроді.

Наступний амперометричний режим — режим прямого осадження (Direct Mode). На відміну від попередніх режимів, де вимірюється поверхня, тут процес триває достатньо довго, щоб утворити помітний осад або навпаки розчинити локальну ділянку поверхні. Це вже метод не лише дослідження, а й створення мікро- чи наноструктур на поверхні - один з перших прикладів електрохімічної нанофабрикації у SECM.



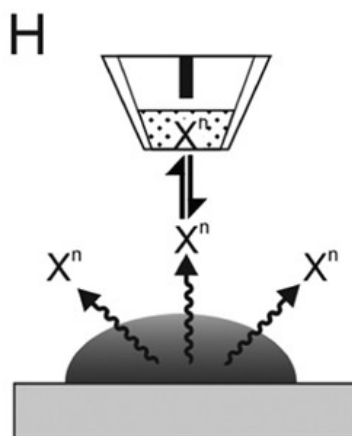
M^{n+} – це прекурсор металу в розчині із зарядом n (n = ціле число),
 M – це твердий метал

Рис.6.6. Режим прямого осадження [22].

6.4. Потенціометричні режими SECM

В потенціометричних методах система перебуває в рівновазі, струм між електродами не протікає, а параметром вимірювання є потенціал. Для цього

використовують дуже точне позиціонування індикаторного електрода, зазвичай іон-селективного: найчастіше рН - електрод (рис.6.7).



Потенціометричний режим з іон-селективним електродом, де « X^n » – іон у розчині із зарядом n (n = ціле число)

Рис.6.7. Потенціометричний режим [22].

Потенціометричні методи застосовують для дослідження розподілу рН або концентрацій іонів у приелектродному шарі. Наприклад, під час корозійних процесів: на катодних ділянках поверхні розчин підлужується, на анодних підкислюється, і це можна виміряти з високою просторовою роздільною здатністю. Потенціометричні вимірювання потребують дуже повільного руху електрода, щоб не порушувати розподіл концентрацій. Датчик рухається за координатами X , Y і Z , як у прикладі з лакмусовим папірцем, тільки замість сантиметрової смужки ми маємо мікро- або наноелектрод, що дає значно вищу локальність вимірювання.

6.5. Медіатори: прямі та непрямі, вимоги до медіаторів, приклади

Медіатори — електрохімічно активні частинки, які можуть бути окиснені або відновлені на зонді. Медіатори поділяють на прямі (присутні в розчині спочатку, як кисень) і непрямі (додаються спеціально перед вимірюванням).

Основними вимогами до медіаторів є хімічна стабільність у розчиннику та інертність щодо матеріалів електродів. Важливі параметри — заряд,

гідрофільність/ліпофільність, розмір, коефіцієнти проникності, окисно-відновні потенціали та залежність від рН. Додатковими вимогами в деяких випадках є розчинність, токсичність (при біодослідженнях), термічна та фотостабільність.

Для різних режимів досліджень SECM використовують різні медіатори: у режимі зворотного зв'язку — органічні молекули; реакції зазвичай є одноелектронними або за участю протонів. Сфери застосування: кінетичні вимірювання, енергетичні системи, корозійні процеси, ензимні дослідження.

У режимі генерації/накопичення медіатори можуть бути як органічні, так і неорганічні, з відповідними реакціями й потенціалами.

У режимі конкуренції використовують більше неорганічних іонів (хлорид, залізо), щоб вивчати каталітичні та кінетичні властивості поверхні. Одні й ті самі медіатори часто застосовують у кількох режимах SECM [23,24].

6.6. Розчинники та допоміжні електроліти: провідність, розчинність, електрохімічне вікно

При вимірюваннях SECM важливим є правильний вибір розчинника. Система розчинника складається з самого розчинника та допоміжного електроліту, який створює провідність. Критерії вибору: провідність (опір системи має бути у 10 разів менший за опір електрохімічних процесів), здатність розчиняти електроліт і медіатор, а також електрохімічна стабільність — вікно, у якому розчинник не окислюється і не відновлюється (рис.6.8).

Водні системи мають вузьке вікно (обмеження 1,23 В за процесом розкладання води). Неводні розчинники, такі як ацетонітрил, мають ширше вікно, але нижчу провідність. Розчинники вибирають з урахуванням цих компромісів. На діаграмі (рис.6.8) представлені вікна стабільності для води, різних електродів, органічних розчинників, евтектичних рідин і навіть твердих електролітів.

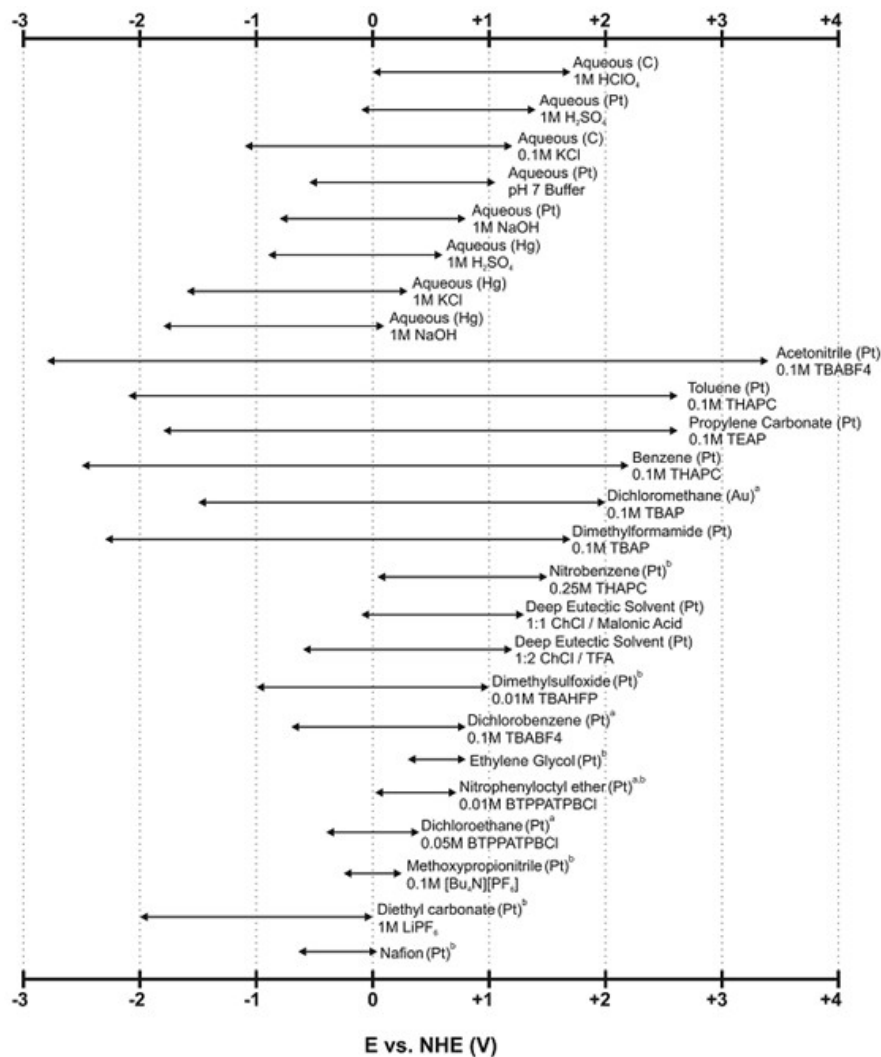
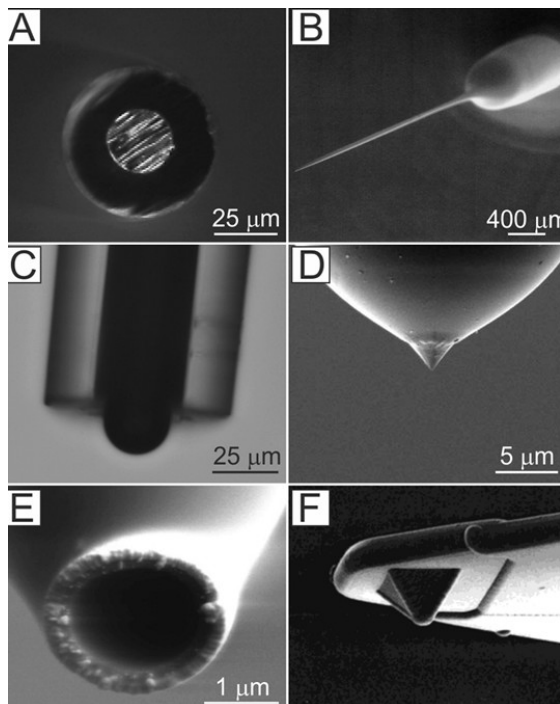


Рис.6.8. Вікна потенціалів для всіх систем розчинників, що використовуються у вимірюваннях SECM [22].

6.7. Зонди SECM: типи амперометричних і потенціометричних зондів, приклади конструкцій

Зонди — це електроди, на яких відбувається реакція. Вони визначають просторову роздільну здатність SECM. Розділяють амперометричні (99%) та потенціометричні зонди. Перевагами амперметричних зондів є: надійність, швидкий відгук, легке позиціонування. Головним недоліком є низька селективність, оскільки струм включає всі процеси.



- (A) Мікроелектрод Pt диск 25 мкм.
 (B) Наноелектрод Pt диск 200 нм.
 (C) Напівсферичний мікроелектрод 25 мкм Hg.
 (D) Конічний мікроелектрод Au.
 (E) Кільцевий мікроелектрод Au 0,7 мкм.
 (F) Зонд AFM-SECM з шаром Au 100 нм.

Рис.6.9. Приклади геометрії амперметричних зондів SECM [22]

Потенціометричні зонди мають високу селективність і не змінюють систему під час вимірювання, але мають повільний відгук, короткий строк служби та складне позиціонування.

Питання для самоконтролю:

1. У чому полягає принцип методу скануючої електрохімічної мікроскопії та яку інформацію він дозволяє отримувати про поверхню?
2. Які основні історичні віхи розвитку SECM і чому цей метод вважається відносно новим?
3. З яких основних компонентів складається скануючий електрохімічний мікроскоп і яку функцію виконує кожен з них?
4. Чому для SECM необхідний біпотенціостат і чим він відрізняється від звичайного потенціостата?
5. Які амперметричні режими роботи SECM існують і в чому полягає фізичний зміст режимів негативного та позитивного зворотного зв'язку?
6. У чому полягає принцип режиму генерації – накопичення та які транспортні властивості медіатора він дозволяє досліджувати?

7. Яка відмінність між амперометричними та потенціометричними режимами SECM і для яких задач застосовують кожен із них?
8. Що таке медіатор у SECM, чим відрізняються прямі та непрямі медіатори і які основні вимоги до них?
9. Які критерії вибору розчинника та допоміжного електроліту є визначальними для експериментів SECM і що таке електрохімічне вікно стабільності?
10. Які типи зондів застосовуються в SECM, у чому полягають переваги та недоліки амперометричних і потенціометричних зондів, і як розмір зонда впливає на роздільну здатність?

Лекція №7. Застосування методу скануючої електрохімічної мікроскопії

План лекції:

- 7.1. Вступ
- 7.2. Основні сфери застосування методу
- 7.3. Приклади використання SECM у дослідженнях

7.1. Вступ

Схему установки для досліджень за допомогою скануючого електрохімічного мікроскопа (рис.6.1) розглянуто в попередній лекції. Нагадаємо, що електрохімічний мікроскоп має чотири ключові елементи: потенціостат, і він має назву бітенціостата, із-за двох робочих електродів. Перший робочий електрод — це наш зонд, або наконечник, який підключений до одного полюса потенціостата, і другий - наша поверхня, яку ми досліджуємо. Для можливості вимірювати струми однієї полярності є ще додатковий проти електрод (counterelectrode), розміщений в цій комірці. Вимірювання здійснюються відносно електрода порівняння. Можна виміряти окремо струм між робочим зондом і поверхнею, окремо струм між зондом і протиелектродом, окремо струм між поверхнею і протиелектродом. Особливістю установки є наявність двох робочих електродів, тобто чотирьох замість трьох електродів у системі.

Друга важлива складова — це система позиціонування. Вона складається з комп'ютерного управління, контролера, крокових двигунів. Крокові двигуни забезпечують переміщення на сантиметри, міліметри, а якщо треба рухати на нанометри, є п'єзодвигуни, засновані на п'єзоефекті — властивості матеріалу змінювати геометричні розміри при накладанні електричного поля. П'єзоприводи дозволяють рухати зонд на мікро- і нанометричні відстані; такі використовуються навіть в атомно - силовій мікроскопії.

Третя складова — це сам зонд, який є надчутливим електродом з розмірами мікрометрів і нанометрів.

І, звичайно, система має збирати дані — визначені електричні параметри, струм або потенціал, прив'язаний до координат. Для цього потрібен комп'ютер та програмне забезпечення. Скануючий електрохімічний мікроскоп подібний до скануючого електронного: в електронному мікроскопі ми опромінюємо поверхню електронами, тут — міряємо струми між катодом і анодом у розчині. Але в обох випадках принцип один — сканування поверхні, тобто робочий електрод рухається вздовж і впоперек поверхні, покриваючи кожну її ділянку. Зібрані дані формують карту. В українській термінології слово “скануючий” іноді замінюють на “растровий”, бо “растр” — це повний прохід електрода по всій поверхні.

7.2. Основні сфери застосування методу

Сфери і галузі застосування методу SECM наведені на рис.7.1.

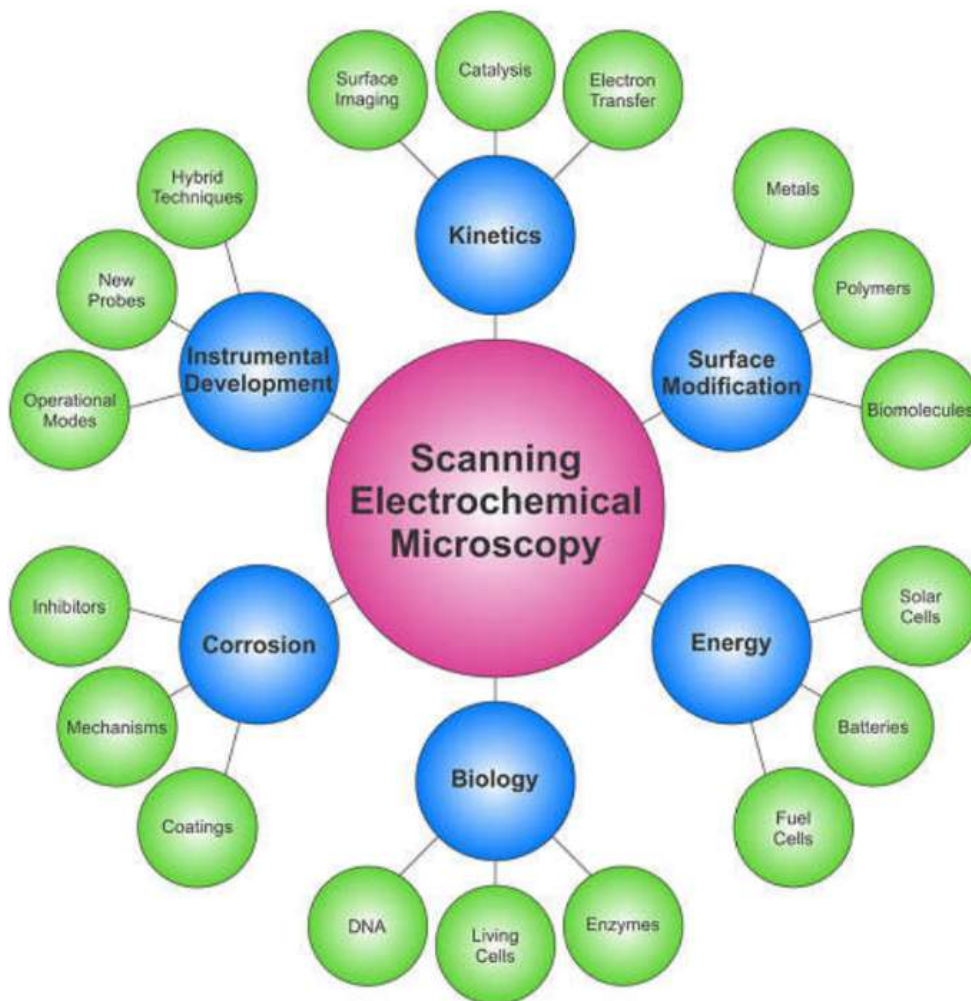


Рис.7.1.Сфери застосування методу скануючої електрохімічної мікроскопії [22].

Метод весь час вдосконалюється; весь час розробляються нові зонди та чутливі елементи специфічних конструкцій, які дозволяють проводити дослідження нових речовин, нові датчики, нові методи і режими роботи.

Другий напрям розробок пов'язаний більше з фундаментальними дослідженнями, наприклад, кінетикою процесів. Адже як відбуваються процеси на макрорівні відомо завдяки застосуванню ряду електрохімічних методів, а от як це відбувається на рівні мікро- і нанометрів — це предмет вивчення SECM. Також методи аналізу поверхні і каталізу вивчаються на нанорівні.

Наступний напрям — дослідження модифікації поверхні, нанесення матеріалів на мікро- та нанорівні.

Energy — це дослідження різних енергетичних елементів, хімічних джерел струму, паливних комірок, сонячних панелей.

В сфері біологічних досліджень використання мікро- і нанорозмірних зондів для дослідження ДНК, ензимів або живих клітин, оскільки розміри зонда іноді співмірні, а іноді менші за клітину.

Ну і куди ж без корозійних досліджень — процес корозії найчастіше відбувається через поверхневу неоднорідність матеріалу, різні домішки, дефекти. Метод дозволяє розглянути, як ці дефекти впливають не в середньому, а безпосередньо у місці їх розташування, вивчати механізми корозії, інгібіторного захисту та протикорозійні покриття. Сфери застосування електрохімічної мікроскопії такі самі, як і для традиційних електрохімічних методів, але зі специфікою локального аналізу.

7.3. Приклади використання SECM у дослідженнях

Метод отримання і дослідження мікророзмірного робочого електрода (рис.7.2). Тут ви можете бачити електронний знімок цього зонда: діаметр цього зонда сягає лише декількох мікрометрів, тобто це дуже тонка голка. На масштабі 2 мкм його радіус близько 5 мкм. Відповідно застосування такого електрода дозволяє проводити дуже точні вимірювання. Автори публікації [25] пишуть, що цей електрод проводить вимірювання за рахунок того, що він

вібрує над поверхнею на певній частоті, і робочою поверхнею є цей диск діаметром до 10 мкм.

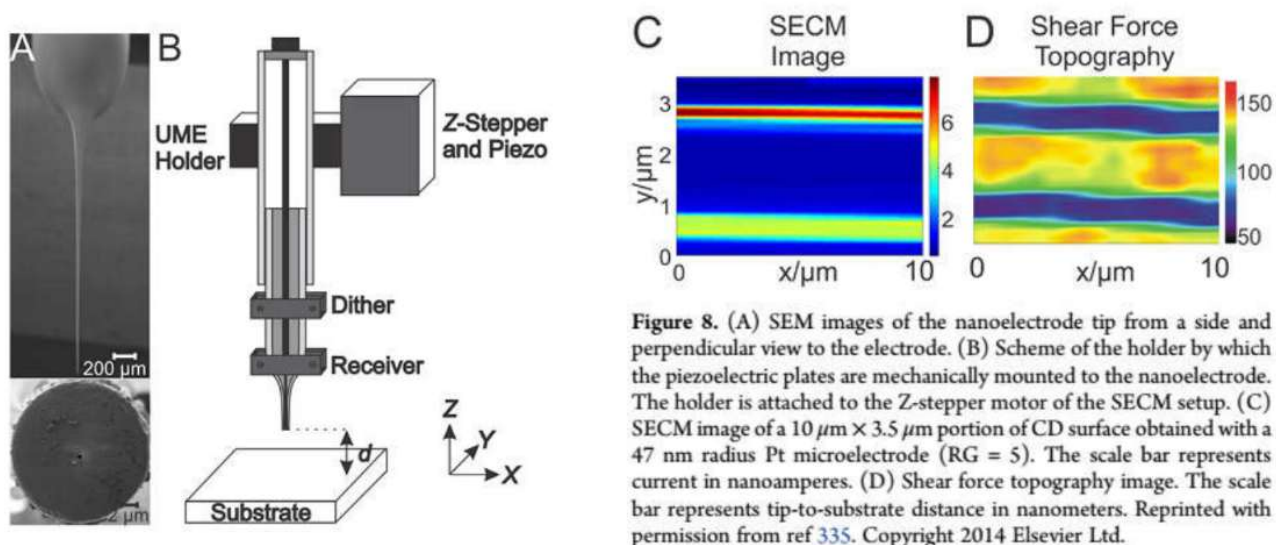


Рис.7.2. Отримання і дослідження мікророзмірного робочого електрода[25,22]

Цей електрод має високу корозійну стійкість, виготовлений з чистої платини, під'єднаний до п'єзоелектричних пластин і при накладанні змінної напруги осцилює над поверхнею. За рахунок зміни відстані від поверхні до електрода D визначають топографію та електрохімічну активність поверхні. Справа знімки показують розподіл густини струму у наноамперах залежно від координат X, Y на площі 10×3 мкм — локальні вимірювання виявляють області з більшими та меншими значеннями струму, що стає можливим завдяки вібрації електрода.

Наступне застосування(рис.7.3): у даному випадку ви можете бачити, що електрод діаметром пів мікрметра має ще й неоднорідну будову. Тут є кільцевий електрод, ізолятор і навіть додатковий електрод у центрі, який дозволяє проводити вимірювання.

У цьому випадку вимірюється іонна провідність за рахунок того, що ми можемо випускати іони різного сорту з центрального отвору і детектувати ці іони як на підкладці, так і на поверхні кільцевого електрода. В залежності від розподілу провідності по поверхні ми спостерігаємо появу зон з різним струмом. На діаграмі показані значення струму в пікоамперах, і побудована

карта вимірних струмів, а поряд карта рельєфу поверхні, до якої вдається наблизити електрод. Ви бачите висоту 0,5 мкм і відповідний розподіл.

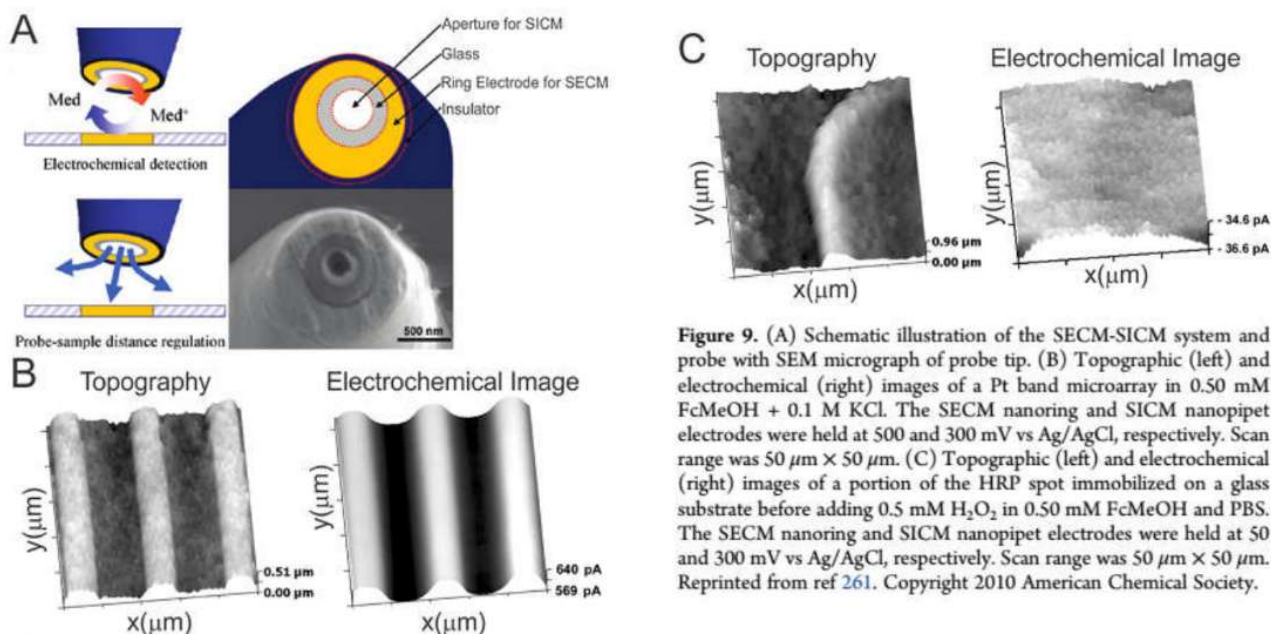


Figure 9. (A) Schematic illustration of the SECM-SICM system and probe with SEM micrograph of probe tip. (B) Topographic (left) and electrochemical (right) images of a Pt band microarray in 0.50 mM FcMeOH + 0.1 M KCl. The SECM nanoring and SICM nanopipet electrodes were held at 500 and 300 mV vs Ag/AgCl, respectively. Scan range was 50 μm × 50 μm. (C) Topographic (left) and electrochemical (right) images of a portion of the HRP spot immobilized on a glass substrate before adding 0.5 mM H₂O₂ in 0.50 mM FcMeOH and PBS. The SECM nanoring and SICM nanopipet electrodes were held at 50 and 300 mV vs Ag/AgCl, respectively. Scan range was 50 μm × 50 μm. Reprinted from ref 261. Copyright 2010 American Chemical Society.

Рис.7.3. Схематичне зображення мікроструктур на поверхні зерна платини [22]

Добра кореляція між висотою і значеннями струму підтверджує, що цей метод дозволяє охарактеризувати геометрію поверхні електрохімічними вимірюваннями. На правій фотографії наведено прямі ділянки, а також поворотну ділянку, що показує, наскільки морфологія поверхні та електрохімічний знімок корелюють.

Наступне застосування електроду: тут електрод містить не один матеріал, а є комбінованим — у нього виготовлені різні відсіки (рис.7.4). Чорний — це склографіт, блакитний — розчин електроліту. Завдяки цьому можна проводити поляризацію між відсіками. На цьому електроді можливо аналізувати поверхню однієї нанотрубки. Зображена нанотрубка діаметром близько 5 мкм і довжиною приблизно 15 мкм. Можна подавати іони з однієї пари відсіків і детектувати їх на іншій парі чи на поверхні нанотрубки. Тут показані знімки: нанотрубка та струм, що генерується на електроді й збирається колекторами. Можна визначити наявність певної активності на поверхні нанотрубки.

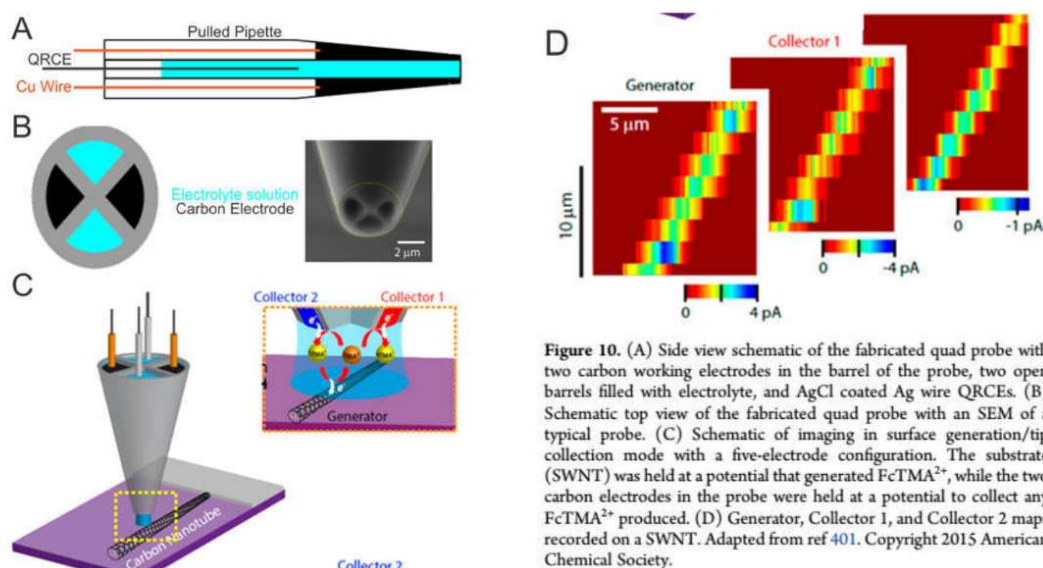


Рис.7.4. SECM аналіз структурованої нанотрубки [22].

Наступне застосування методу — аналіз відбитка пальця (рис.7.5). Це вже криміналістичне застосування. Знято зображення з індикатором, а потім поверхню відскановано методом електрохімічної мікроскопії. В залежності від наявності або відсутності індикатора на поверхні металу, на окремих ділянках відбувається реакція і вимірюється струм. Там, де індикатор є, струм фіксується; де індикатора немає — реакція не відбувається. Для вимірювань використано платиновий мікроелектрод діаметром 25 мкм. Таким чином можна зробити високороздільний знімок відбитка пальця. Знімок розміром 4×5 мм отримано при швидкості сканування 320 мкм/с, тобто сканування тривало приблизно 40 хвилин[26].

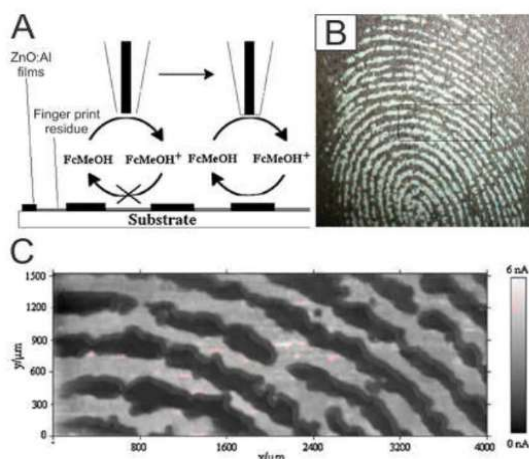


Рис.7.5. Відбитки пальця отримані за допомогою SECM [26].

Наступне дослідження — живі клітини. Тут на діаграмі зображено клітинну мембрану з молекулою, що вступає в реакцію з хімічною речовиною (рис.7.6). Бачимо процес переходу молекули: фосфатна група відщеплюється, далі органічна молекула окислюється на електроді, переходячи зі спиртової групи в альдегідну. Якщо фосфатна група не відщепилась, реакція не відбувається. Електрод підводять до поверхні клітинної мембрани й вимірюють наявність таких включень. Відстань електрода від поверхні — 15 мкм, швидкість сканування — 5 мкм/с, діапазон — 200×200 мкм із кроком 5 мкм. Виміряні струми становлять кілька сотень пікоампер.

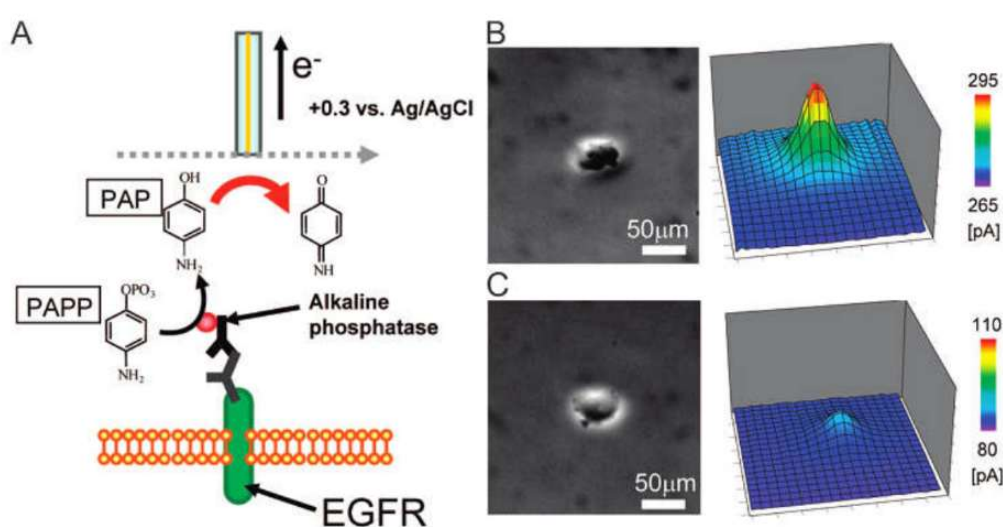


Figure 16. (A) Schematic diagrams of EGFR detection using generation-collection mode. SECM image in substrate generation/tip collection mode: (B) EGFR/CHO cell and (C) normal CHO cell. The electrode was set at 15 μm above the substrate, and the scan rate was 5 $\mu\text{m s}^{-1}$. The scan range was 200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$, and the step size was 5 μm . Reprinted from ref 292. Copyright 2009 American Chemical Society.

Рис. 7.6. Схема клітинної взаємодії [22].

Наступний приклад застосування SECM- дослідження клітини і бактерії та їх взаємодії (рис.7.7). На електроді відбувається реакція між перекисом водню та киснем, з подальшим відновленням кисню до води. Можна досліджувати активність клітин у генеруванні кисню та перекису, підводячи зонд до їх поверхні. Знову вимірюються струми у сотнях пікоампер. Наведено діаграму: це час витримки клітини T-24, а потім додано бактерії *Escherichiacoli*, і спостерігається зменшення яскравості плями, тобто зменшення генерації молекул і відповідно струму.

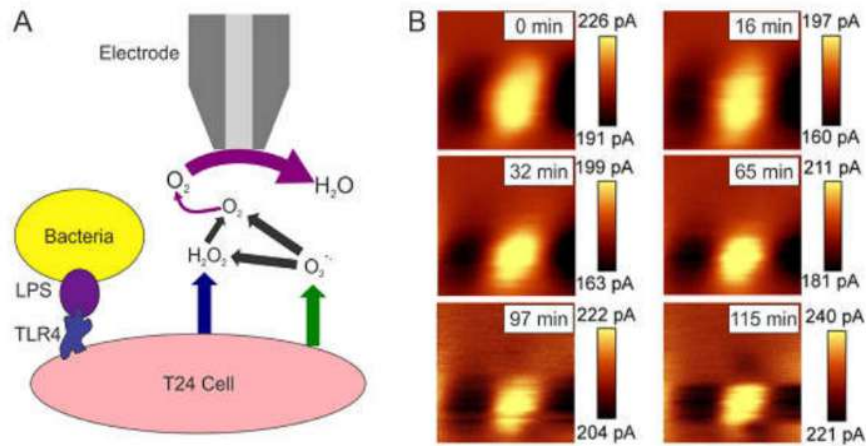


Figure 17. (A) Diagram of SECM setup along with a schematic showing the pathway of triggering the inflammatory and detection of reactive oxygen species. (B) Time-lapsed SECM images of a T24 cell (45 $\mu m \times 45 \mu m$) after the addition of heat-killed *E. coli* (hk-UPEC). Adapted with permission from ref 454. Copyright 2010 Elsevier Ltd.

Рис.7.7. Діаграми процесів взаємодії перекису водню та кисню за участю бактерій *Escherichiacoli* [22].

Наступна діаграма — дослідження корозійних процесів (рис.7.8). На зображенні А показано метод негативного зворотного зв'язку: в залежності від доступності поверхні зонда до частинок вимірюється струм. Коли поверхня рівна — дифузія з усіх боків, струм високий. Коли є виступи — об'єм для дифузії зменшується, струм менший. Це дозволяє виявляти неоднорідності поверхні.

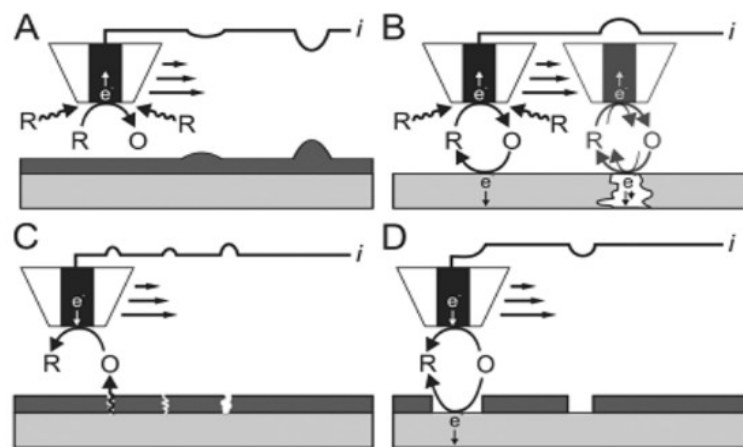


Figure 21. Different modes employed to monitor corrosion of a sample and their respective current responses measured at the microelectrode. (A) Negative feedback SECM measurement to record the changes in coating morphology using an indirect redox mediator. (B) Positive feedback measurement over a metal presenting heterogeneities in composition. (C) Substrate-generation/tip-collection measurement of ions/molecules generated from a coated/uncoated metal surface. (D) Pitting corrosion monitored using the redox-competition mode.

Рис.7.8. Дослідження поверхневих корозійних уражень за допомогою SECM [22].

Зображення В — система з позитивним зворотним зв'язком, дозволяє детектувати включення, які є більш реакційноздатними. Коли зонд проходить над таким включенням, струм зростає. Третій варіант С — метод генерації на поверхні та збору на зонді: наявні тріщини на поверхні генерують окиснені частинки, що відновлюються на електроді, і чим більша тріщина, тим більший струм. Останній варіант — визначення пітингів, дефектів у пасивній плівці, коли поверхню поляризують катодно, а зонд анодно.

Наступний рис.7.9 пояснює відоме явище зміни рН поверхні при корозії. Можна побачити включення міді в метал, в алюміній, і відповідно внаслідок цього відбувається зміна рН, тому що мідь буде виступати в даному випадку катодом, а оточуючий мідь алюміній — анодом [22].

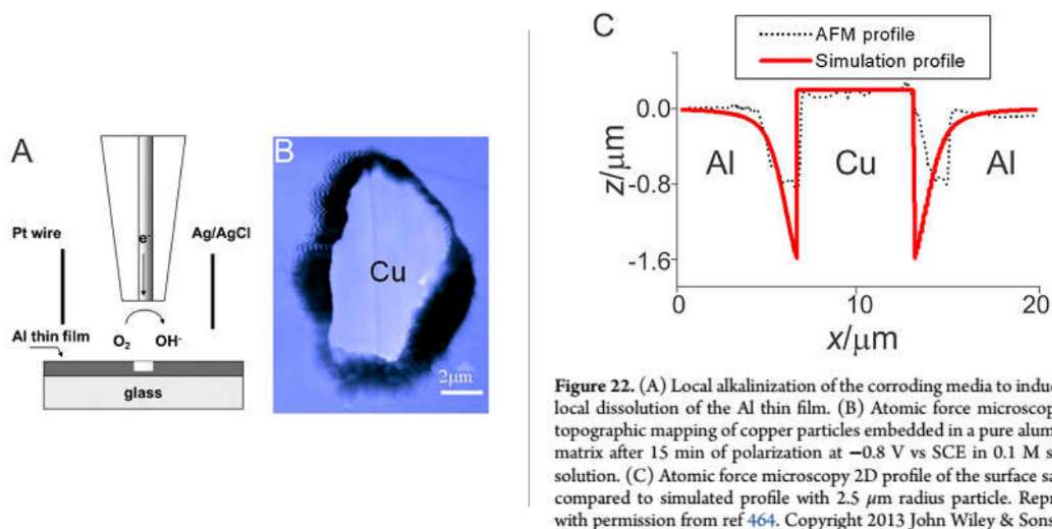


Рис.7.9. Зміна рН поверхні при корозійному руйнуванні зафіксована за допомогою SECM[22].

Можна бачити, як змінюється рН навколо цього мідного включення, і детектуємо ми це саме застосуванням мікроелектроду. Тут показано, як була влаштована установка для вимірювання: є знімок атомно-силової мікроскопії, а поруч профіль поверхні, який порівнюється з результатом моделювання. Добре узгодження між цими методами підтверджує ефективність методу електрохімічної мікроскопії.

Також наведені знімки, що метод можна застосовувати не лише для заліза, міді чи алюмінію, а і для встановлення корозійної активності урану (рис.7.10).

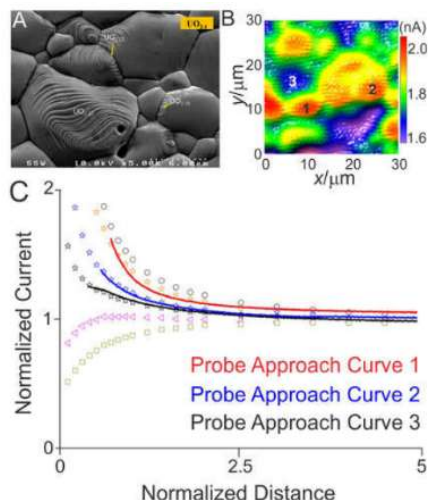


Figure 23. Characterization of various properties of the $\text{UO}_{2.1}$ surface. (A) Electron micrograph of grain morphologies. (B) SECM image of the feedback current recorded under natural corrosion condition, and selected locations for the measurement of probe approach curves. (C) Determination of corrosion kinetics on selected grains obtained by fitting experimental approach curves (solid lines) to simulated curves (open symbols). Reprinted with permission from ref 119. Copyright 2010 Elsevier Ltd.

Рис.7.10. Діаграми корозійного ураження поверхні урану отримані за допомогою SECM[22].

Отримані за допомогою SECM мікрофотографія металу та знімок, який характеризує наявність зон з різною електрохімічною активністю за вимірними значеннями струму розчинення. Приведено криві наближення: в залежності від того, на якій відстані від поверхні проводиться вимірювання, чим ближче до поверхні, тим більший струм зафіксовано. Треба розуміти, що виміри струму у двох точках поверхні пов'язані саме з різною активністю цих ділянок, а не з відмінністю відстані між зондом і поверхнею.

Ще один приклад застосування — детектування виділення водню на поверхні сплаву A31B внаслідок різної каталітичної активності матеріалу (рис.7.11). Місця, де швидше відбувається реакція протонів з електронами та утворення водню, відповідають підвищенню рН. Тут показано локальний рН: синє — кисліше, червоне — лужніше. Це дозволяє визначити ділянки поверхні з підвищеною каталітичною активністю. Показано застосування платиново-іридієвих оксидних електродів та мікроелектродів для детектування активності поверхні. На цьому слайді також наведено діаграму дослідження каталітичної активності матеріалу: поверхня містить платиново-вуглецевий каталізатор.

Рухаючись зонтом над поверхнею, ми бачимо, що над платиною відновлення водню прискорюється, а над вуглецем сповільнюється. Будується карта електрохімічної активності, що дозволяє виявити ділянки з більшою концентрацією платини. Масштаб знімка — 100 нм.

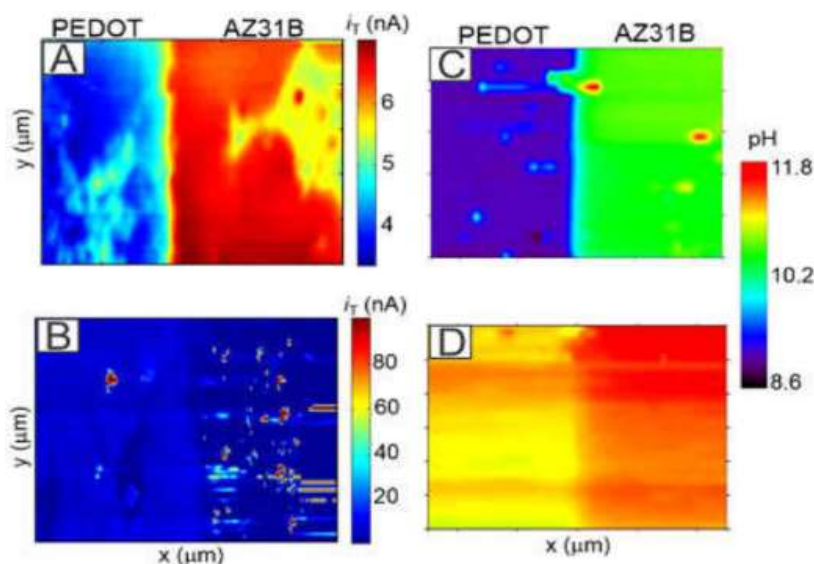


Figure 24. Detection of H_2 evolution at the interface of uncoated and PEDOT-coated AZ31B. (A and B) SECM tip current images (A) after 30 min and (B) after 24 h immersion in 0.01 M NaCl aqueous solution. (C and D) pH maps measured with Pt/IrOx microprobe operated in potentiometric mode of SECM (C) after 30 min and (D) after 24 h immersion in 0.01 M NaCl. The scan area was $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. Reprinted with permission from ref 467. Copyright 2015 The Electrochemical Society.

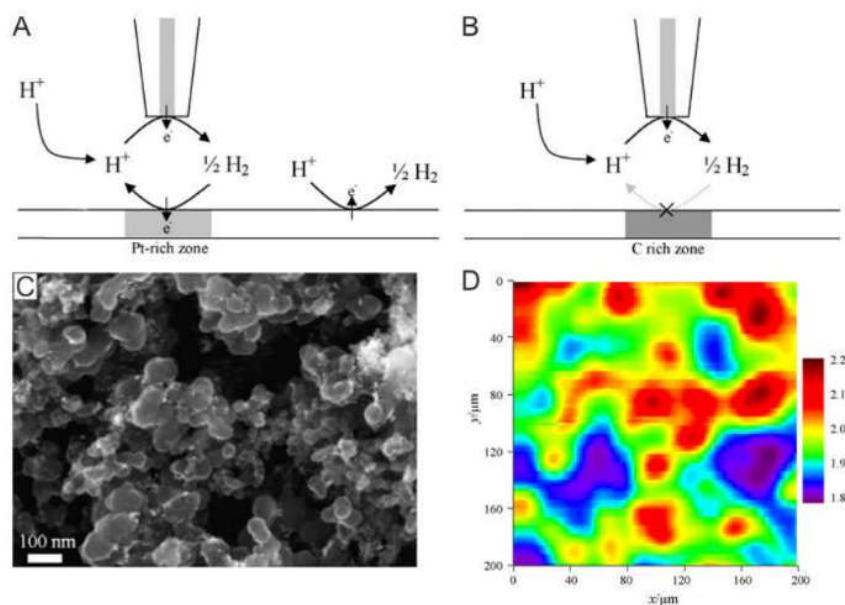


Рис.7.11. Діаграма зміни рН внаслідок виділення водню на поверхні алюмінієвого сплаву [22].

Ще один приклад — застосування SECM для дослідження активних мас матеріалів хімічних джерел струму. На рис. 7.12 наведено приклад проведення замірів струмів на різних ділянках поверхні LiCoO_2 . Датчик підключений на відстані 30 мкм від поверхні до катода, і видно, як струм споживається поверхнею за рахунок реакції відновлення літію. Показано залежність активності ділянок від потенціалу підкладки — 3 В, 4 В, 6 В. Це дозволяє знайти ділянки з підвищеною здатністю приймати електрони.

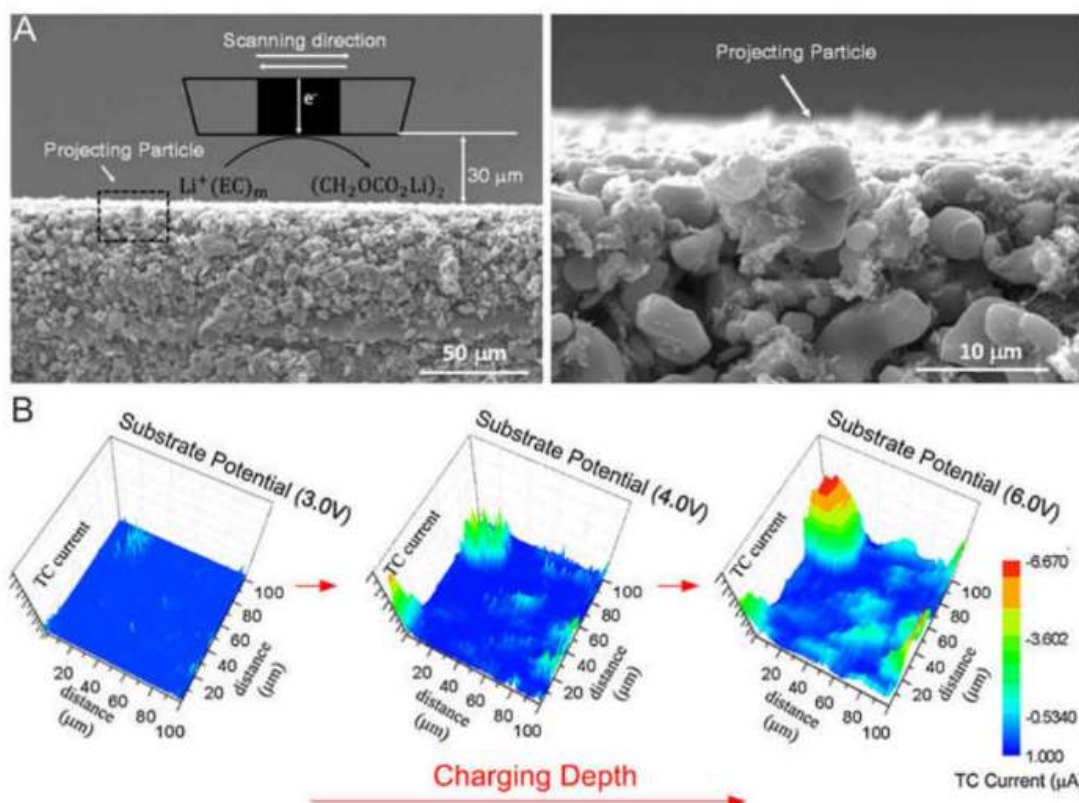


Рис.7.12. Залежність активності ділянок LiCoO_2 від потенціалу підкладки [28].

В наступному дослідженні застосовується зонд, який рухається над поверхнею зразка і за наявності чи відсутності покриття змінюється струм (рис.7.13). По осі Z відкладений струм. Якщо на поверхні є органічна плівка, осаджена шляхом окиснення аміну, вона блокує доступ частинок і під зондом струм падає — спостерігається мінімум значення. Такий метод дозволяє дослідити наявність покриттів.

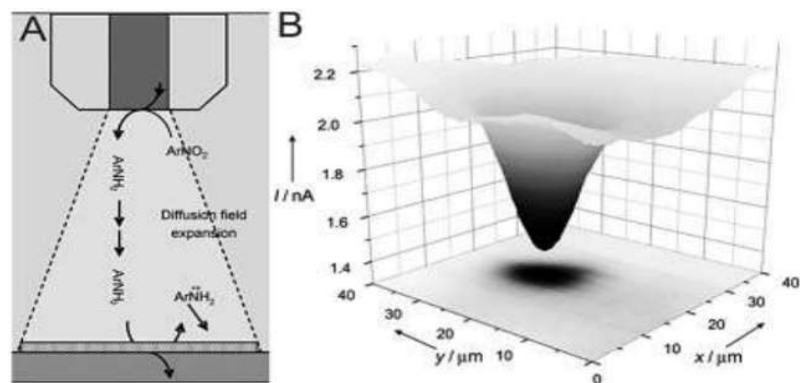


Figure 29. (A) Reaction system suitable for SECM patterning of surfaces in TG/SC mode based on oxidation of amine-containing compounds. (B) SECM image of a micropattern of organic moieties deposited on a gold sample by oxidation of an amine electrogenerated at the tip. Microstructure imaging conditions: $E_T = 0.5$ V, $E_S = -0.1$ V, $d = 3$ μm , translation speed = 5 $\mu\text{m s}^{-1}$. Reprinted with permission from ref 494. Copyright 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

Рис.7.13. Виявлення наявності органічної плівки на поверхні зразка [22].

Наступний приклад — локальне відновлення прекурсору металу на поверхні під зондом (рис.7.14). У цьому випадку використовується напівпровідник як матеріал підкладки. На приведених знімках: оптичний мікроскоп показує нанесені позначки, а електрохімічний мікроскоп — відповідні локальні зміни струму. Поверхня підкладки окиснюється, на поверхні зонда відбувається відновлення, і в залежності від активності ділянок вимірюється більший або менший струм, на основі чого будується карта.

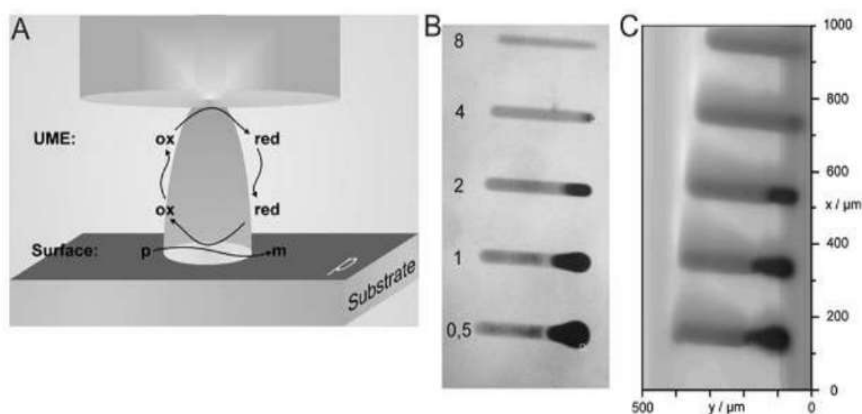


Figure 30. (A) Schematic SECM setup for the local reduction of a metal precursor (p) to the metal (m) by a reduced mediator generated at an ultramicroelectrode. (B and C) Line-shaped platinum microstructures on glass. (B) Light microscope image. Numbers indicate velocity in $\mu\text{m s}^{-1}$. (C) SECM-feedback mode image. Both images reveal different areas within the lines ascribable with different grades of reduction of the PtCl_2 . Reprinted with permission from ref 495. Copyright 2009 Elsevier Ltd.

Рис.7.14. Схематичне зображення локального відновлення прекурсору металу на поверхні зразка [22].

Ще один цікавий підхід — дослідження межі поділу двох рідких фаз. У нанопіпетці знаходиться органічна речовина, а навколо — рідка фаза (рис.7.15). Рухаючи електрод, можна спостерігати різницю швидкостей переходу частинок між органічною та водною фазами. Частинка виходить з органічної фази у рідку, доходить до платиногового електрода, де реагує, а потім повертається назад в органічну фазу. Основною вимогою при цьому буде те, що рідини мають бути незмішуваними, наприклад, олія та вода. Таким методом можна досліджувати і тверда – рідка, і рідка – рідка межі. Якщо коротко, то це наведені основні сфери застосування SECM. Зрозуміло, що є тисячі публікацій у різних напрямках, але основні напрями досліджень цього методу були охарактеризовані вище.

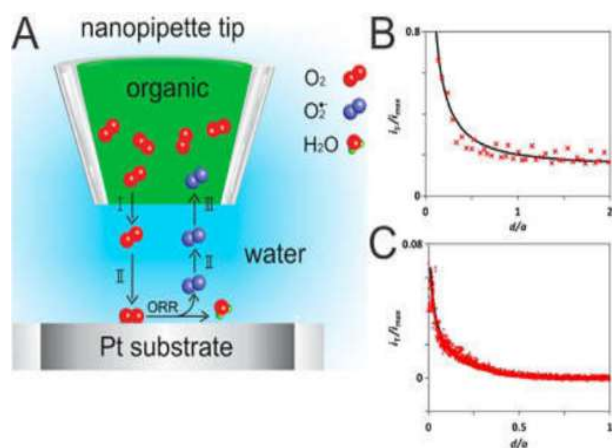


Figure 32. (A) Schematic representation of the detection of superoxide intermediate ($O_2^{\bullet-}$) generated during ORR at the Pt substrate by ET/IT SECM technique: (I) oxygen partitioning from organic filling solution to the external aqueous phase; (II) diffusion; (III) transfer of $O_2^{\bullet-}$ anion across the liquid/liquid nanointerface. (B and C) Experimental (symbols) and theoretical (solid lines) current-distance curves for oxygen delivery from the nanopipet to the Pt substrate and collection of the superoxide intermediate. The tip was a 69 nm radius pipet containing BTF solution (cell 1) saturated with O_2 , and the substrate was a 25 μm diameter Pt disk. Both the substrate (B) and tip (C) currents are normalized by the diffusion-limiting flux of oxygen from the nanopipet. $E_T = 0.4\text{ V}$ and $E_S = -0.5\text{ V}$. The approach speed was 50 (B) and 1 nm s^{-1} (C). Reprinted from ref 500. Copyright 2015 American Chemical Society.

Рис.7.15. Дослідження процесів на межі поділу двох рідких фаз [22].

Питання для самоконтролю

1. Яка основна ідея методу скануючої електрохімічної мікроскопії та чому він дозволяє отримувати локальну інформацію про поверхню?
2. Які ключові елементи входять до складу скануючого електрохімічного мікроскопа і яку роль відіграє кожен з них?
3. Чим SECM принципово відрізняється від класичних електрохімічних вимірювань із масивними електродами?

4. Які основні сфери застосування SECM виділені в лекції (фундаментальні дослідження, корозія, біологія, енергетика тощо)?
5. Як за допомогою SECM визначають топографію та електрохімічну активність поверхні?
6. Які можливості дає застосування складних (багатосекційних) мікроелектродів у SECM - дослідженнях?
7. Як метод SECM застосовується для криміналістичного аналізу, зокрема для дослідження відбитків пальців?
8. Яким чином SECM використовується для дослідження живих клітин і біохімічних процесів на клітинних мембранах?
9. Як за допомогою SECM досліджують корозійні процеси, пітинг-корозію та локальні зміни рН на поверхні металів?
10. Які приклади використання SECM для дослідження каталізу, енергетичних матеріалів та локального осадження наведені в лекції?

Лекція №8. Адитивні технології для мікро- і нанофабрикації

План лекції:

- 8.1. Основні відмінності субтрактивних і адитивних методів.
- 8.2. Принцип роботи 3D-принтера.
- 8.3. 3D-друк металами.
- 8.4. Електрохімічний 3D-друк.
- 8.5. Класифікація методів електрохімічного 3D-друку.
- 8.6. Приклади надрукованих мікро- та нанооб'єктів.
- 8.7. Перспективи електрохімічного 3D-друку та його переваги.

8.1. Основні відмінності між субтрактивними і адитивними методами

Розглянутий вище метод дослідження нано- і мікрооб'єктів, скануюча електрохімічна мікроскопія дозволяє проводити дуже точний з високою роздільною здатністю аналіз поверхні, виявляти зміни потенціалу, густини струму, локальні зміни концентрації, а також різні властивості, такі як каталітична активність, корозійна стійкість, локальних ділянок поверхні за рахунок наближення і вимірювання на поверхні електричних характеристик, струму, потенціалу тощо.

Технологія виробництва готового формованого виробу з будь-якого матеріалу (неметал, метал, деревина) шляхом видалення зайвого матеріалу (свердлення, фрезерування, точіння та інші способи) із заготовки називається *субтрактивним* — від англійського subtract, тобто віднімати.

Є спосіб, який можна назвати проміжним між субтрактивним і адитивним виробництвом — виробництво литтям. З одного боку, у литті заготовка в повному обсязі закладена у форму. Є рідкий метал у ковші, є форма, яка їм заповнюється, для формування виробу. У цьому випадку мінімальна кількість кроків потрібна для отримання кінцевої форми виробу, хіба що постобробка для доведення поверхні або створення отворів, які литтям зробити неможливо. Метод заливання у форму — це вже спосіб, де субтрактивна обробка є мінімальною. До цього можна додати, що форму можна заповнювати не лише

рідким металом, а й порошком металу, який потім спікається при нагріванні - метод порошкової металургії. Порошок розплавляється і утворює суцільний метал. Таким методом виготовляється дуже багато побутових виробів, хоча матеріали виготовлені методом спікання мають нижчу міцність, ніж литі. Сучасні методи дозволяють нагрівати метал не лише теплом, а й різними видами випромінювання, наприклад електромагнітним чи високочастотним, що дає рідкий стан металу без класичного нагріву.

Адитивні - технології в яких формування виробу відбувається шляхом додавання матеріалу (рис.8.1). За аналогією методів отримання дисперсних систем: диспергаційні й агрегаційні методи. Диспергаційні формуються шляхом подрібнення масивних матеріалів; агрегаційні — шляхом укрупнення структури з'єднанням атомів у більші частинки. Аналогічно можна класифікувати субтрактивні та адитивні технології: у субтрактивних видаляють зайве, в адитивних — додають шари матеріалу, щоб сформувати деталь.

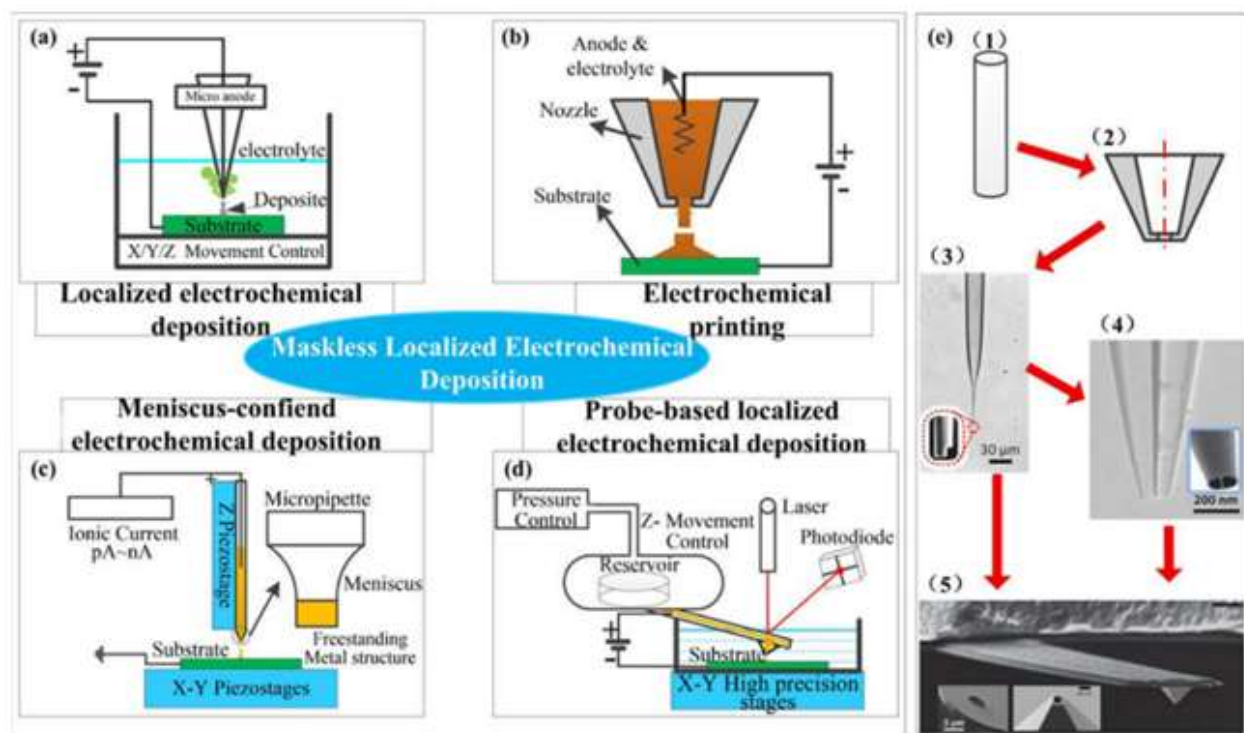


Рис.8.1. Електрохімічне адитивне виробництво

У більшості адитивних методів метал утворюється пошаровим нанесенням. Принцип роботи 3D-принтера: пошарове нанесення матеріалу для

формування деталі певної форми. Шар за шаром метал наноситься доти, доки не буде отримано деталь потрібної конфігурації. Є пристрій, що подає матеріал, та платформа, яка рухає його у потрібних напрямках.

В адитивних технологіях формується виріб шляхом пошарового нанесення; слово «адитивний» від англійського «to add» — додавати.

Існує багато методів та багато матеріалів для адитивного виробництва. Першими такими матеріалами були полімери — через низьку температуру плавлення й легкість з'єднання шарів. На сьогодні існують методи друку широкого спектру матеріалів: полімери, композити, кераміка, будівельні суміші, і — останні десятиліття — методи адитивного виробництва металевих виробів.

Якщо порівнювати субтрактивні та адитивні методи отримання виробів, переваги останніх суттєві. Перше — витрата матеріалу: в субтрактивних технологіях до 90% матеріалу може бути видалено, особливо якщо деталь зі складною геометрією або з порожнинами. В адитивних технологіях такого недоліку немає — ми «друкуємо» лише там, де потрібно.

Другий параметр — геометрія. У субтрактивному виробництві доступні переважно прямі або округлі форми, через обмеження інструменту (фреза, свердло, пила). Наприклад, неможливо зробити ідеальний внутрішній прямий кут — будь-яка фреза має свій радіус. У адитивних технологіях таких обмежень немає — можна отримати довільну форму, оптимізувати конструкцію, зменшити масу, залишивши матеріал лише там, де потрібна міцність. Оптимізовані форми часто подібні до природних структур (наприклад кісток), бо це мінімізація маси при збереженні міцності.

Третє — вартість. У субтрактивних методах чим складніша деталь, тим дорожче її виготовлення: кожна операція (різання, свердління, фрезерування) має свою ціну. У адитивних технологіях усе навпаки: чим складніша конфігурація, тим дешевше, бо складні деталі містять менше матеріалу. Надрукувати суцільний шматок дорожче, ніж порожнисту складну деталь.

8.2. Принцип роботи 3D-принтера

Стандартний полімерний 3D-принтер складається з основи, на якій розміщується заготовка, конструкції з друкувальною голівкою полімерного філамента, як витратного матеріалу та системи крокових двигунів для руху платформи по осях OX, OY, OZ. Філамент подається через механізм подачі, у голівці розплавляється і видавлюється через сопло. Роботою системи керує контролер, у який завантажується програмний код.

Спочатку створюється 3D-модель у CAD або спеціальному програмному забезпеченні, потім ця модель «нарізається» на шари — процедура називається slicing. Для кожного шару формується набір координат X, Y при фіксованому Z і команд подачі філамента. Принтер переміщується по цих точках, видавлюючи матеріал. Залежно від конфігурації деталі, траєкторії друку можуть бути спіральними, зигзагоподібними, трикутними тощо. Це параметри слайсингу. Якщо в моделі є отвори, у цих точках команда подачі ставиться в нуль — сопло рухається без видавлювання. Далі шар піднімається по Z, і друк повторюється. Це і є адитивне виробництво — 3D-друк.

8.3. 3D-друк металами

Для металів, як ви розумієте, метод із підігрівом металу для того, щоб він спікався між собою, на жаль, непридатний, тому що метали мають набагато вищі температури плавлення, ніж полімерні матеріали.

Якщо для полімерів це декілька сотень градусів і такий нагрів легко забезпечити електричним нагрівачем невеликої потужності, то для металів це реалізувати складно, хіба що для легкоплавких металів чи сплавів, таких як олово чи олово - свинець, але несущі конструкції з них не виготовляють. Що ж можна використати для друку з металів?

Є декілька методів. Для комбінованих методів можна застосувати пасту з 10% полімеру та 90% металу. Друкують виріб, потім спікають. Під час спікання полімер випарується, метал спікається набуваючи міцності. Це не зовсім 3D-друк металом, але теж працює.

Щодо безпосереднього друку металом, то є методи, засновані на спіканні металевого порошку. Порошок ми вже згадували, коли говорили про лиття. Порошком можна заповнити форму й спекти.

Технології адитивного виробництва металів шляхом спікання металевого порошку працюють за однаковим принципом, відрізняється лише джерело високої енергії. Потрібно локально спікати частинки металу — для цього потрібна висока енергія: або потужний лазер, або електромагнітний промінь, або електричний розряд. Відбувається це наступним чином: ванна, заповнена порошком металу з частинкам розміром від 10 до 100 мікрометрів. Над ванною розташовується лазерна установка, яка рухається по осях X і Y. Деталь розділена на шари: як у полімерному 3D-друці, координата подачі матеріалу замінюється на команду «спікати» у потрібній точці. Лазер локально розплавляє частинки, які спікаються між собою, утворюючи металевий шар.

Далі ванна опускається на одну «схдинку» по осі OZ, спеціальний механізм засипає новий шар порошку, і цикл повторюється. Шар за шаром формується деталь. Лазер спікає тільки там, де потрібно, що дає можливість друкувати складні структури з порожнинами. Порошок у цих місцях залишається необробленим і потім просто видаляється. Це технології адитивного виробництва металів із використанням високоенергетичних променів.

Складності технології адитивного виробництва: для роботи необхідний витратний матеріал — порошок з часточками сферичної форми, який треба правильно отримати; потрібні потужні джерела енергії та високоточне позиціонування променя.

Технології отримання порошків — окрема наука: метал розпилюють у вакуумі, дуговим методом, сферизують, сортують за розмірами тощо. Є також технології друку з металевого дроту, коли замість полімерного дроту подають металевий, і він розплавляється та наплавляється у потрібних місцях, аналогічно автоматичному зварюванню. Це адитивне виробництво з металів.

8.4. Електрохімічний 3D-друк

Але електрохімія також знайшла своє місце в адитивних технологіях. Оскільки метал можна осаджувати електрохімічно, виникла ідея локального електроосадження. Кожен електрон, що проходить через межу поділу, відновлює один грам-еквівалент речовини — за законами Фарадея. У гальванотехніці осадження застосовували давно для покриттів, а іноді для виготовлення окремих виробів методом гальванопластики. Але всі ці процеси передбачають рівномірне осадження по всій поверхні. В адитивних технологіях, навпаки, треба локалізувати електричне поле, щоб метал осаджувався тільки під робочим електродом. Якщо у традиційній ванні аноди та катод розподілені, а поле рівномірне, то у локальному 3D-друці потрібно сфокусувати поле під маленьким електродом, щоб отримати стовпчики чи інші структури. Переміщаючи робочий електрод, можна послідовно нарощувати метал і формувати 3D-об'єкт. Є різні методи локального електроосадження — розглянемо їх.

8.5. Класифікація методів електрохімічного 3D-друку

Є декілька різних методів локального електрохімічного осадження або електрохімічного 3D-друку залежно від того, які вимоги до розмірів об'єктів і точності їх виготовлення. Зазвичай, коли говорять про електрохімічну фабрикацію, всі методи виготовлення можна класифікувати на дві великі категорії: осадження через маску та осадження без маски.

Осадження через маску означає, що на поверхню заготовки наноситься захисний шар, через який не відбувається осадження, і коли проводять електроліз, покриття осаджується лише в зоні, обмеженій маскою. Приклад такого методу — виробництво плат друкованого монтажу: маска наноситься на металізовану пластину, захищає поверхню від осадження, а після її видалення метал залишається лише в незахищених місцях. Осадження без маски — це

локалізація електричного поля під робочим електродом. У цьому випадку осадження металу відбувається локально під рухомих електродом.

Локальне електроосадження реалізують наступним чином: є два електроди — мікроелектрод-анод і металева основа-катод, і все це відбувається в розчині відповідного електроліту. Електроліт, розмір електрода, напруга та відстань підбираються так, щоб силові лінії електричного поля не поширювались далеко за межі робочого електрода, і осадження локалізується.

У технологіях локального осадження зменшують розміри електрода до мікрометрів або навіть нанометрів — так зона осадження стає мінімальною. Найсучасніші технології використовують робочий електрод атомно-силового мікроскопа (кантилівер) — це пластинка з отвором розміром 2×2 нм, всередині якої знаходиться електроліт, і через цей отвір випускаються буквально лічені іони металу, що локально осаджуються під електродом, дозволяючи отримувати деталі розміром у нанометри та мікрометри. Альтернативою цьому методу є меніск-електроосадження. У цьому випадку зона осадження обмежена меніском рідини, яким крапля електроліту змочує поверхню. Електрод розташований над поверхнею, з нього витікає крапля електроліту, і осадження відбувається лише в області змочування. Електрод рухають вздовж поверхні, і метал осаджується лише в зоні меніска. Усі ці методи дозволяють локально осаджувати метал на поверхні, використовуючи як будівельний матеріал найдрібніші частинки — іони металу.

Якщо в традиційному 3D-друці з металів будівельним елементом є мікрочастинки порошку, то тут — окремий іон, який осаджується у потрібній точці. Основними характеристиками методів електрохімічного 3D-друку є: локальне електроосадження, меніск-осадження, осадження із застосуванням зонду кантилівера з отвором кілька нанометрів. Найточнішим є метод 3D-друку із застосуванням кантилівера АСМ, де всередині знаходиться електроліт, і всі три електроди (робочий, допоміжний, порівняльний) розміщені в одному мікроскопічному зонда.

Наведені приклади надрукованих спіралей з різних металів розміром 20 мкм та статуї 100 мкм (0,1 мм), надрукованої методом локального електроосадження з використанням АСМ-зонда (рис.8.2). Це демонструє можливості високоточної мікрофабрикації, де будівельним елементом є окремий іон металу. Такі технології відкривають перспективи виготовлення мікро- і нанооб'єктів з високою точністю.

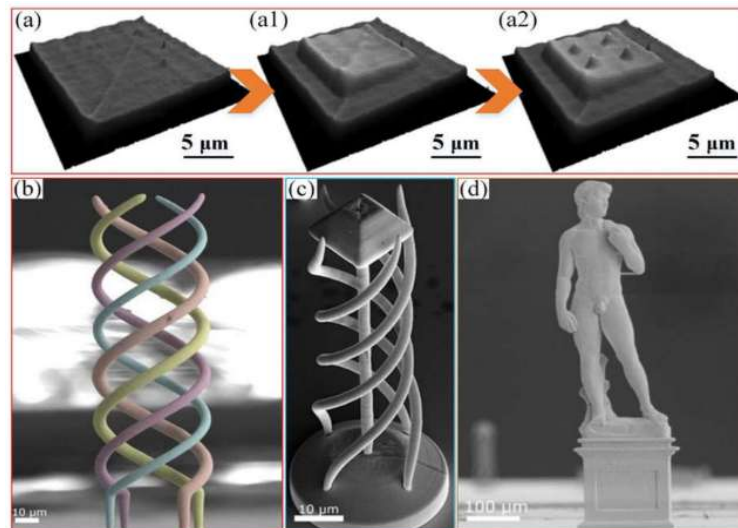


Рис.8.2. Електрохімічне адитивне виробництво мікро- і нанооб'єктів [29].

Питання для самоконтролю

1. У чому полягає принципова відмінність між субтрактивними та адитивними технологіями виробництва?
2. Чому лиття вважають проміжним методом між субтрактивним і адитивним виробництвом?
3. Які основні переваги адитивних технологій?
4. З яких основних елементів складається стандартний полімерний 3D-принтер і як відбувається процес пошарового друку?
5. Що таке slicing і яку роль він відіграє у перетворенні 3D-моделі на програму для 3D-принтера?
6. Які основні методи 3D-друку металами описані в лекції та чому прямий нагрів металу є складним?

7. У чому полягає принцип адитивного виробництва металів методом спікання металевих порошків?
8. Яка ідея електрохімічного 3D-друку і чому локалізація електричного поля є ключовою для цього методу?
9. Як класифікують методи електрохімічного 3D-друку на осадження з маскою та без маски, і в чому їх відмінність?
10. Які приклади мікро- та нанооб'єктів, надрукованих електрохімічними методами, наведені в лекції, і які перспективи цих технологій?

Практичне заняття №1

Задача 1:

У колоїдному розчині TiO_2 концентрація твердого фазового матеріалу становить 0,1 % за масою. Вважаючи, що густина TiO_2 дорівнює $4,23 \text{ г/см}^3$, а частинки мають сферичну форму з середнім діаметром 50 нм, визначте загальну поверхневу площу частинок у 1 літрі розчину. Припустимо, що густина розчину близька до 1 г/см^3 .

Розв'язок:

1. Обчислення маси TiO_2 у 1 літрі розчину.

Оскільки 1 літр водного розчину має приблизно 1000 г, то:

$$m_{\text{TiO}_2} = 0,1\% \times 1000 \text{ г} = 1 \text{ г}.$$

2. Обчислення об'єму TiO_2 .

Використовуючи формулу густини:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho},$$

отримаємо:

$$V_{\text{TiO}_2} = \frac{1 \text{ г}}{4,23 \text{ г/см}^3} \approx 0,236 \text{ см}^3.$$

4. Обчислення об'єму однієї частинки.

Частинки мають форму сфери. Діаметр $d = 50 \text{ нм} = 50 \times 10^{-9} \text{ м}$. Переведемо в сантиметри:

$$1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см} \Rightarrow d = 50 \times 10^{-7} \text{ см} = 5 \times 10^{-6} \text{ см}.$$

Радіус частинок становить $r = \frac{d}{2} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ см}$.

Об'єм однієї частинки:

$$V_{\text{част.}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (2,5 \times 10^{-6} \text{ см})^3.$$

Обчислимо:

$$(2,5 \times 10^{-6})^3 = 15,625 \times 10^{-18} = 1,5625 \times 10^{-17} \text{ см}^3,$$

отже,

$$V_{\text{част.}} \approx \frac{4}{3} \pi \times 1,5625 \times 10^{-17} \text{ см}^3 \approx 6,544 \times 10^{-17} \text{ см}^3.$$

4. Обчислення кількості частинок.

Кількість частинок N визначається як:

$$N = \frac{V_{\text{TiO}_2}}{V_{\text{част.}}} = \frac{0,236 \text{ см}^3}{6,544 \times 10^{-17} \text{ см}^3} \approx 3,606 \times 10^{15} \text{ частинок.}$$

5. Обчислення поверхні однієї частинки.

Для сфери площа поверхні обчислюється за формулою:

$$S_{\text{част.}} = 4\pi r^2.$$

Знаючи, що $r = 2,5 \times 10^{-6} \text{ см}$:

$$S_{\text{част.}} = 4\pi(2,5 \times 10^{-6})^2 = 4\pi \times 6,25 \times 10^{-12} \text{ см}^2 \approx 7,854 \times 10^{-11} \text{ см}^2.$$

6. Обчислення загальної поверхневої площі частинок.

Загальна поверхнева площа S_{total} дорівнює:

$$S_{\text{total}} = N \cdot S_{\text{част.}} \approx 3,606 \times 10^{15} \times 7,854 \times 10^{-11} \text{ см}^2.$$

Виконаємо множення:

$$S_{\text{total}} \approx 283,2 \times 10^4 \text{ см}^2 = 2,832 \times 10^5 \text{ см}^2.$$

Переведемо в квадратні метри:

$$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2 \Rightarrow S_{\text{total}} \approx \frac{2,832 \times 10^5}{10^4} \approx 28,32 \text{ м}^2.$$

Відповідь:

Загальна поверхнева площа частинок у 1 літрі колоїдного розчину становить приблизно **28,3 м²**.

Задача 2:

У колоїдному розчині розмір частинок виміряно за методом динамічного світлового розсіювання. Отримано наступний розподіл частинок за діаметром:

Діаметр частинки (нм)	Відносна вага (%)
40	10
50	40
60	30
70	20

Визначте:

1. Середній діаметр частинок.
2. Дисперсію (варіацію) розподілу.
3. Стандартне відхилення.
4. Коефіцієнт варіації (у відсотках).

Розв'язок:

Нехай x_i — значення діаметра частинки, а p_i — відносна вага (ймовірність) відповідного значення. Спершу переведемо відсотки у десяткові значення:

$$\begin{aligned}x_1 &= 40 \text{ нм}, & p_1 &= 0.10, \\x_2 &= 50 \text{ нм}, & p_2 &= 0.40, \\x_3 &= 60 \text{ нм}, & p_3 &= 0.30, \\x_4 &= 70 \text{ нм}, & p_4 &= 0.20.\end{aligned}$$

1. Обчислення середнього діаметра ($\bar{x}$):

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^4 p_i x_i = 0.10 \cdot 40 + 0.40 \cdot 50 + 0.30 \cdot 60 + 0.20 \cdot 70.$$

Обчислимо кожний доданок:

- $0.10 \cdot 40 = 4,$
- $0.40 \cdot 50 = 20,$
- $0.30 \cdot 60 = 18,$
- $0.20 \cdot 70 = 14.$

Тоді $\bar{x} = 4 + 20 + 18 + 14 = 56 \text{ нм}.$

2. Обчислення дисперсії (σ^2):

Дисперсія визначається за формулою:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^4 p_i (x_i - \bar{x})^2.$$

Обчислимо квадрат відхилення для кожного значення:

- Для $x_1 = 40$ нм: $(40 - 56)^2 = (-16)^2 = 256$.
- Для $x_2 = 50$ нм: $(50 - 56)^2 = (-6)^2 = 36$.
- Для $x_3 = 60$ нм: $(60 - 56)^2 = 4^2 = 16$.
- Для $x_4 = 70$ нм: $(70 - 56)^2 = 14^2 = 196$.

Тоді

$$\sigma^2 = 0.10 \cdot 256 + 0.40 \cdot 36 + 0.30 \cdot 16 + 0.20 \cdot 196.$$

Обчислимо:

- $0.10 \cdot 256 = 25.6$,
- $0.40 \cdot 36 = 14.4$,
- $0.30 \cdot 16 = 4.8$,
- $0.20 \cdot 196 = 39.2$.

Сумуємо:

$$\sigma^2 = 25.6 + 14.4 + 4.8 + 39.2 = 84 \text{ нм}^2.$$

3. Обчислення стандартного відхилення (σ):

Стандартне відхилення є коренем квадратним із дисперсії:

$$\sigma = \sqrt{84} \approx 9.17 \text{ нм}.$$

4. Обчислення коефіцієнта варіації (CV):

Коефіцієнт варіації визначається як відношення стандартного відхилення до середнього значення:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{9.17}{56} \times 100\% \approx 16.38\%.$$

Відповідь:

1. Середній діаметр частинок становить **56 нм**.
2. Дисперсія розподілу дорівнює **84 нм²**.
3. Стандартне відхилення приблизно **9.17 нм**.
4. Коефіцієнт варіації становить близько **16.4%**.

Це свідчить про відносно вузький розподіл розмірів частинок у колоїдному розчині.

Практичне заняття №2

Задача 1:

Вважаємо, що металеві наночастки мають сферичну форму. Для простоти задачі візьмемо, що поверхня частки є ідеально плоскою з точки зору розташування атомів, а кількість атомів на одиниці площі визначається площею, яку займає один атом. Нехай для даного металу площа, яку займає один атом на поверхні, становить A_{atom} (у нм^2).

1. Виведіть формулу для визначення кількості атомів N на поверхні сферичної частки діаметром D (у нм).
 2. Обчисліть кількість атомів на поверхні частки для $D = 10 \text{ нм}$, 20 нм та 50 нм , якщо $A_{\text{atom}} = 0.072 \text{ нм}^2$.
-

Розв'язок:

1. Виведення формули

Для сфери з діаметром D радіус r дорівнює:

$$r = \frac{D}{2}.$$

Площа поверхні сфери:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 = \pi D^2.$$

Якщо один атом займає площу A_{atom} , то кількість атомів на поверхні частки визначається як:

$$N = \frac{S}{A_{\text{atom}}} = \frac{\pi D^2}{A_{\text{atom}}}.$$

2. Обчислення для заданих діаметрів

Для $A_{\text{atom}} = 0.072 \text{ нм}^2$:

При $D = 10 \text{ нм}$:

$$N_{10} = \frac{\pi \cdot (10)^2}{0.072} = \frac{\pi \cdot 100}{0.072} \approx \frac{314.16}{0.072} \approx 4363 \text{ атомів}.$$

При $D = 20$ нм:

$$N_{20} = \frac{\pi \cdot (20)^2}{0.072} = \frac{\pi \cdot 400}{0.072} \approx \frac{1256.64}{0.072} \approx 17478 \text{ атомів.}$$

При $D = 50$ нм:

$$N_{50} = \frac{\pi \cdot (50)^2}{0.072} = \frac{\pi \cdot 2500}{0.072} \approx \frac{7853.98}{0.072} \approx 109,083 \text{ атомів.}$$

Відповідь:

Формула для кількості атомів на поверхні сферичної частки:

$$N = \frac{\pi D^2}{A_{\text{atom}}}.$$

При заданих параметрах:

- Для частки діаметром 10 нм: приблизно **4363 атомів**.
- Для частки діаметром 20 нм: приблизно **17,478 атомів**.
- Для частки діаметром 50 нм: приблизно **109,083 атомів**.

Ця задача демонструє, як зміна розміру часток впливає на кількість атомів, що формують їх поверхню.

Задача 2:

Для сферичних наночасток металу із заданими параметрами визначити співвідношення кількості атомів, що знаходяться на поверхні, до загальної кількості атомів у всій частці.

Вхідні дані:

- Діаметр частки: D (в нм).
- Площа, яку займає один атом на поверхні: A_{atom} (в нм²).
- Об'єм, зайнятий одним атомом у кристалічній решітці (середній атомний об'єм): V_{atom} (в нм³).

Завдання:

1. Вивести формулу для визначення кількості атомів на поверхні сферичної частки.
 2. Вивести формулу для визначення загальної кількості атомів у частці.
 3. Отримати вираз для співвідношення кількості поверхневих атомів до загальної кількості атомів у частці.
 4. Обчислити це співвідношення для часток з діаметрами $D = 10\text{нм}$, 20нм та 50нм , якщо $A_{\text{atom}} = 0.072\text{ нм}^2$ і $V_{\text{atom}} = 0.02\text{ нм}^3$.
-

Розв'язок:

1. Кількість атомів на поверхні частки

Для сферичної частки з діаметром D радіус $r = \frac{D}{2}$. Поверхня сфери становить:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 = \pi D^2.$$

Припускаючи, що кожен атом займає площу A_{atom} , кількість атомів на поверхні визначається як:

$$N_{\text{surface}} = \frac{S}{A_{\text{atom}}} = \frac{\pi D^2}{A_{\text{atom}}}.$$

2. Загальна кількість атомів у частці

Об'єм сферичної частки:

$$V_{\text{particle}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{\pi D^3}{6}.$$

Якщо кожен атом займає об'єм V_{atom} , то загальна кількість атомів у частці:

$$N_{\text{total}} = \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\pi D^3}{6 V_{\text{atom}}}.$$

3. Співвідношення кількості поверхневих атомів до загальної кількості атомів

Визначимо відношення R :

$$R = \frac{N_{\text{surface}}}{N_{\text{total}}} = \frac{\frac{\pi D^2}{4} \cdot \frac{1}{A_{\text{atom}}}}{\frac{\pi D^3}{6} \cdot \frac{1}{V_{\text{atom}}}} = \frac{\pi D^2}{4 A_{\text{atom}}} \cdot \frac{6 V_{\text{atom}}}{\pi D^3} = \frac{6 V_{\text{atom}}}{4 A_{\text{atom}} D}.$$

Отже, співвідношення залежить від атомного об'єму, площі, яку займає атом на поверхні, і діаметра частки.

4. Чисельний розрахунок для заданих значень

Припустимо:

- $A_{\text{atom}} = 0.072 \text{ нм}^2$,
- $V_{\text{atom}} = 0.02 \text{ нм}^3$.

Тоді співвідношення:

$$R = \frac{6 \times 0.02}{0.072 \times D} = \frac{0.12}{0.072 D} = \frac{1.6667}{D},$$

де D виражається в нм.

Обчислимо R для різних діаметрів:

- Для $D = 10 \text{ нм}$:

$$R_{10} = \frac{1.6667}{10} \approx 0.1667 \text{ (приблизно 16.67\% атомів знаходяться на поверхні).}$$

- Для $D = 20 \text{ нм}$:

$$R_{20} = \frac{1.6667}{20} \approx 0.0833 \text{ (приблизно 8.33\%).}$$

- Для $D = 50 \text{ нм}$:

$$R_{50} = \frac{1.6667}{50} \approx 0.0333 \text{ (приблизно 3.33\%).}$$

Відповідь:

1. Кількість атомів на поверхні:

$$N_{\text{surface}} = \frac{\pi D^2}{A_{\text{atom}}}.$$

Загальна кількість атомів у частці:

$$N_{\text{total}} = \frac{\pi D^3}{6 V_{\text{atom}}}.$$

2. Співвідношення поверхневих атомів до загальної кількості:

$$R = \frac{N_{\text{surface}}}{N_{\text{total}}} = \frac{6 V_{\text{atom}}}{A_{\text{atom}} D}.$$

3. Чисельні значення при $A_{\text{atom}} = 0.072\text{нм}^2$, $V_{\text{atom}} = 0.02\text{нм}^3$:

- При $D = 10\text{нм}$: $R \approx 0.1667(16.67\%)$.
- При $D = 20\text{нм}$: $R \approx 0.0833(8.33\%)$.
- При $D = 50\text{нм}$: $R \approx 0.0333(3.33\%)$.

Ці результати демонструють, що зі збільшенням розміру частки відносна частка атомів, розташованих на поверхні, зменшується.

Задача 3

У вас є 1 грам твердого реагенту, який реагує з рідкою фазою за умов, коли швидкість реакції R пропорційна загальній площі поверхні S_{total} частинок. Припустимо, що:

- Усі частинки мають форму ідеальних сфер з однаковим діаметром d .
- Щільність твердого реагенту становить $\rho = 5\text{ г/см}^3$.
- Швидкість реакції визначається співвідношенням:

$$R = k \cdot S_{\text{total}},$$

де k – константа, що характеризує швидкість реакції на одиницю площі (однакова для всіх частинок).

Завдання:

1. Виведіть формулу для загальної площі поверхні S_{total} як функції маси реагенту M , щільності ρ та діаметра частинки d .
 2. Обчисліть S_{total} для наступних розмірів частинок:
 - $d = 1 \text{ см}$
 - $d = 1 \text{ мм} = 0.1 \text{ см}$
 - $d = 1 \text{ }\mu\text{м} = 10^{-4} \text{ см}$
 - $d = 1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$
 3. Визначте, у скільки разів збільшується загальна площа поверхні (а отже, й швидкість реакції) при переході від частинок діаметром 1 см до частинок діаметром 1 нм.
-

Рекомендації та підказки для вирішення

1. Розрахунок площі однієї частинки та її об'єму:

- **Площа поверхні однієї сфери:**

Якщо d – діаметр, то радіус $r = \frac{d}{2}$, а площа поверхні:

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi d^2.$$

- **Об'єм однієї сфери:**

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = \frac{\pi d^3}{6}.$$

2. **Обчислення кількості частинок N :**

Загальний об'єм твердої речовини:

$$V_{\text{total}} = \frac{M}{\rho}.$$

Оскільки кожна частинка має об'єм V , то кількість частинок становить:

$$N = \frac{V_{\text{total}}}{V} = \frac{M/\rho}{\pi d^3/6} = \frac{6M}{\rho \pi d^3}.$$

3. Загальна площа поверхні S_{total} :

Помноживши площу однієї частинки на кількість частинок:

$$S_{\text{total}} = N \cdot A = \frac{6M}{\rho \pi d^3} \cdot (\pi d^2) = \frac{6M}{\rho d}.$$

Таким чином, отримуємо:

$$S_{\text{total}} = \frac{6M}{\rho d}.$$

4. Обчислення для заданих розмірів:

Використовуючи $M = 1 \text{ гтар} = 5 \text{ г/см}^3$, маємо:

$$S_{\text{total}} = \frac{6 \times 1}{5 \times d} = \frac{6}{5d} [\text{см}^2],$$

де d виражено в сантиметрах.

- Для $d = 1 \text{ см}$:

$$S_{\text{total}} (1 \text{ см}) = \frac{6}{5 \times 1} = 1.2 \text{ см}^2.$$

- Для $d = 0.1 \text{ см}(1 \text{ мм})$:

$$S_{\text{total}} (1 \text{ мм}) = \frac{6}{5 \times 0.1} = \frac{6}{0.5} = 12 \text{ см}^2.$$

- Для $d = 10^{-4} \text{ см}(1 \text{ }\mu\text{м})$:

$$S_{\text{total}} (1 \text{ }\mu\text{м}) = \frac{6}{5 \times 10^{-4}} = \frac{6}{0.0005} = 12\,000 \text{ см}^2.$$

- Для $d = 10^{-7}$ см (1 нм):

$$S_{\text{total}} (1 \text{ нм}) = \frac{6}{5 \times 10^{-7}} = \frac{6}{5 \times 10^{-7}} = 12\,000\,000 \text{ см}^2.$$

5. Порівняння:

Щоб оцінити, у скільки разів збільшується S_{total} при зменшенні діаметра з 1 см до 1 нм, знайдемо відношення:

$$\frac{S_{\text{total}}(1 \text{ нм})}{S_{\text{total}}(1 \text{ см})} = \frac{12\,000\,000}{1.2} = 10\,000\,000.$$

Таким чином, загальна площа поверхні (а відповідно швидкість реакції) зростає у 10^7 разів при зменшенні діаметра частинок від 1 см до 1 нм.

Підсумок для студентів

- Виведена формула:

$$S_{\text{total}} = \frac{6M}{\rho d}.$$

- Обчислені значення:

- $d = 1 \text{ см} \rightarrow S_{\text{total}} = 1.2 \text{ см}^2$
- $d = 1 \text{ мм} \rightarrow S_{\text{total}} = 12 \text{ см}^2$
- $d = 1 \text{ }\mu\text{м} \rightarrow S_{\text{total}} = 12\,000 \text{ см}^2$
- $d = 1 \text{ нм} \rightarrow S_{\text{total}} = 12\,000\,000 \text{ см}^2$

Висновок:

При зменшенні розміру частинок з 1 см до 1 нм загальна площа поверхні збільшується в 10^7 (10 мільйонів) разів, що значно підвищує швидкість гетерофазної реакції, якщо вона обмежена доступною поверхнею.

Ця задача допоможе студентам зрозуміти, як мікроскопічна геометрія частинок впливає на макроскопічні параметри реакції та демонструє важливість використання наночастинок для підвищення ефективності хімічних процесів.

Практичне заняття № 3

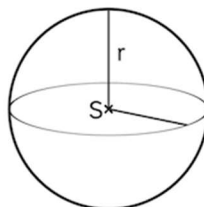
Задача 1:

Обчислити питому поверхню золю сульфиду арсену As_2S_3 , середній діаметр частинок дисперсної фази якого дорівнює $d = 60$ нм, а густина $\rho = 3,43$ г/см³ (відповідь навести у м²/м³ і м²/кг).

Розв'язок

Питома поверхня – це відношення площі поверхні до об'єму фази або до її маси.

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$
$$A = 4 \pi r^2$$



Отже:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = \frac{6}{60 \cdot 10^{-9}} = 10^8 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} \right)$$

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{m} = \frac{S}{\rho V} = \frac{3}{r\rho} = \frac{6}{d\rho} = \frac{6}{60 \cdot 10^{-9} \cdot 3,43 \cdot 10^3} = 2,92 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right)$$

Відповідь:

Питома поверхня золю $S_{\text{пит}} = 10^8 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} \right)$ або $S_{\text{пит}} = 2,92 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right)$.

Задача 2:

Розрахувати питому поверхню сферичних крапельок рідини (у м²/м³ і м²/кг), а також діаметр крапельок, якщо густина рідини 13,54 г/см³, дисперсність крапельок $0,5 \cdot 10^6$ м⁻¹.

Розв'язок:

Дисперсність – це величина зворотна розміру (діаметру) частинки. Отже діаметр крапельок:

$$d = \frac{1}{D} = \frac{1}{0,5 \cdot 10^6} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ (м)}.$$

Питома поверхня – це відношення загальної поверхні фази до її загального об'єму (або маси). Для частинок сферичної форми питому поверхню знаходять за формулами:

$$S_{\text{пит}} = 6D = \frac{6}{d} = \frac{6}{2 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} \right)$$

або

$$S_{\text{пит}} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 13,54 \cdot 10^3} = 221,6 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right)$$

Відповідь: $d = 2 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $S_{\text{пит}} = 3 \cdot 10^6 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} \right)$ або $S_{\text{пит}} = 221,6 \left(\frac{\text{м}^2}{\text{кг}} \right)$.

Задача 3:

Скільки наночастинок ртуті радіусом 15 нм можна отримати із 30 см³ ртуті?

Дано:

- Радіус наночастинок ртуті: $R = 15 \text{ нм} = 15 \times 10^{-9} \text{ м}$
- Об'єм ртуті: $V_{\text{ртуті}} = 30 \text{ см}^3 = 30 \times 10^{-6} \text{ м}^3$
- Густина ртуті: $\rho = 13,6 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$
- Атомна маса ртуті: $M_{\text{Hg}} = 200,59 \text{ г/моль}$
- Число Авогадро: $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ атомів/моль}$

Розв'язок:

1. Знаходимо масу 30 см³ ртуті:

$$m_{\text{Hg}} = \rho \cdot V_{\text{Hg}}$$

$$m_{\text{Hg}} = (13,6 \times 10^3 \text{ кг/м}^3) \times (30 \times 10^{-6} \text{ м}^3)$$

$$m_{\text{Hg}} = 0,408 \text{ кг} = 408 \text{ г.}$$

2. Знаходимо кількість атомів ртуті у 30 см³:

$$n_{\text{Hg}} = \frac{m_{\text{Hg}}}{M_{\text{Hg}}}$$

$$n_{\text{Hg}} = \frac{408 \text{ г}}{200,59 \text{ г/моль}} \approx 2,034 \text{ моль.}$$

$$N_{\text{атомів}} = n_{\text{Hg}} \times N_A$$

$$N_{\text{атомів}} = 2,034 \times (6,022 \times 10^{23})$$

$$N_{\text{атомів}} \approx 1,224 \times 10^{24} \text{ атомів.}$$

3. Знаходимо об'єм однієї наночастинки ртуті:

Наночастинки ртуті вважаємо сферичними, тому їх об'єм:

$$V_{\text{частинки}} = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$V_{\text{частинки}} = \frac{4}{3} \pi (15 \times 10^{-9})^3$$

$$V_{\text{частинки}} \approx \frac{4}{3} \pi \times (3,375 \times 10^{-24})$$

$$V_{\text{частинки}} \approx 1,41 \times 10^{-23} \text{ м}^3.$$

4. Знаходимо кількість наночастинок:

$$N_{\text{частинок}} = \frac{V_{\text{Hg}}}{V_{\text{частинки}}}$$

$$N_{\text{частинок}} = \frac{30 \times 10^{-6}}{1,41 \times 10^{-23}}$$

$$N_{\text{частинок}} \approx 2,13 \times 10^{18}.$$

Відповідь: 330 см³ рідкої ртуті можна отримати приблизно $2,13 \times 10^{18}$ наночастинок радіусом 15 нм.

Задача 4

Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 20

нм, а другого – 100 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?

Розв’язок:

Для сферичних частинок питома поверхня (SSA) розраховується як:

$$SSA = \frac{\text{поверхня}}{\text{масу}} \propto \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R}.$$

Отже, при сталих умовах (однаковій щільності) SSA обернено пропорційна радіусу.

- Для першого матеріалу ($R_1 = 20$ нм):

$$SSA_1 \propto \frac{3}{20}.$$

Для другого матеріалу ($R_2 = 100$ нм):

$$SSA_2 \propto \frac{3}{100}.$$

Щоб знайти, у скільки разів перший матеріал має більшу питому поверхню, розрахуємо відношення:

$$\frac{SSA_1}{SSA_2} = \frac{\frac{3}{20}}{\frac{3}{100}} = \frac{100}{20} = 5.$$

Відповідь: Матеріал з частинками радіусом 20 нм має в 5 разів більшу питому поверхню, ніж матеріал з частинками радіусом 100 нм.

Практичне заняття № 4

Задача 1

Оцініть число атомів металу, що входить до складу сферичної наночастинки міді радіусом 8,5 нм. Густина міді становить 8,96 г/см³.

Нехай дано:

Радіус наночастинки міді:

$$R = 8.5 \text{ нм} = 8.5 \times 10^{-7} \text{ см} (1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см})$$

Густина міді:

$$\rho = 8.96 \text{ г/см}^3.$$

Атомна маса міді:

$$M_{\text{Cu}} \approx 63.55 \text{ г/моль}$$

Число Авогадро:

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ атомів/моль.}$$

Розв'язок:

1. Обчислення об'єму наночастинки

Об'єм сфери:

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Спочатку знайдемо R^3 :

$$R^3 = (8.5 \times 10^{-7} \text{ см})^3 = 8.5^3 \times (10^{-7})^3 = 6.14125 \times 10^{-19} \text{ см}^3.$$

Тоді об'єм:

$$V = \frac{4}{3} \pi \times 6.14125 \times 10^{-19} \approx 4.18879 \times 6.14125 \times 10^{-19} \approx 2.57 \times 10^{-18} \text{ см}^3.$$

2. Обчислення маси наночастинки

Маса частинки визначається як:

$$m = \rho \cdot V.$$

$$m = 8.96 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \times 2.57 \times 10^{-18} \text{ см}^3 \approx 2.30 \times 10^{-17} \text{ г.}$$

3. Обчислення кількості молей міді в наночастинці

Кількість молей:

$$n = \frac{m}{M_{\text{Cu}}} = \frac{2.30 \times 10^{-1} \text{ г}}{63.55 \text{ г/моль}}.$$

$$n \approx 3.62 \times 10^{-19} \text{ моль}.$$

4. Обчислення кількості атомів

Кількість атомів визначається за формулою:

$$N_{\text{атомів}} = n \times N_A.$$

$$N_{\text{атомів}} = 3.62 \times 10^{-19} \text{ моль} \times 6.022 \times 10^{23} \frac{\text{атомів}}{\text{моль}}.$$

$$N_{\text{атомів}} \approx 2.18 \times 10^5 \text{ атомів}.$$

Відповідь:

Сферична наночастинка міді з радіусом 8,5 нм містить приблизно

2.2×10^5 атомів міді.

Задача 2

Мильну бульбашку діаметром 5 см з невагомою оболонкою заповнили сумішшю вуглекислого газу і гелію, густина якого складає 0,99 від густини повітря. Бульбашку помістили в аерозоль золотих наночастинок діаметром 50 нм. Скільки наночастинок повинно прилипнути до поверхні бульбашки, щоб її «сумарна» густина зрівнялась з густиною повітря? Чи буде вона при цьому продовжувати літати у повітрі? Густина золота рівна 19,3 г/см³.

Розв'язок:

Нехай маємо мильну бульбашку з діаметром 5 см (радіус $R_6 = 2.5$ см), заповнену газовою сумішшю з густиною $\rho_{\text{газ}} = 0.99 \rho_{\text{повітря}}$. Припустимо, що густина повітря дорівнює $\rho_{\text{повітря}} \approx 0.0012$ г/см³. Тоді:

$$\rho_{\text{газ}} = 0.99 \times 0.0012 \approx 0.001188 \text{ г/см}^3.$$

1. Обчислення об'єму бульбашки

Об'єм сфери:

$$V_6 = \frac{4}{3}\pi R_6^3 = \frac{4}{3}\pi(2.5)^3 \approx \frac{4}{3}\pi \times 15.625 \approx 65.45 \text{ см}^3.$$

2. Маса газу всередині бульбашки та умова нейтральної плавучості

Маса газу:

$$m_{\text{газ}} = \rho_{\text{газ}} \cdot V_6 \approx 0.001188 \times 65.45 \approx 0.0778 \text{ г.}$$

Для нейтральної плавучості загальна маса бульбашки (газ + додана маса золотих наночастинок) повинна дорівнювати масі повітря, що витісняється:

$$m_{\text{повітря}} = \rho_{\text{повітря}} \cdot V_6 \approx 0.0012 \times 65.45 \approx 0.07854 \text{ г.}$$

Тобто, щоб густина бульбашки "зрівнялась" із густиною повітря, необхідно додати масу:

$$\Delta m = m_{\text{повітря}} - m_{\text{газ}} \approx 0.07854 - 0.0778 \approx 0.00074 \text{ г.}$$

(Заокруглимо до приблизно 0.000785 г— залежно від точності початкових даних.)

3. Обчислення маси однієї золотої наночастинок

Дано, що наночастинок мають діаметр $d = 50 \text{ нм}$.

Переведемо діаметр наночастинок в сантиметри:

$$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-7} \text{ см} \Rightarrow d = 50 \times 10^{-7} = 5 \times 10^{-6} \text{ см.}$$

Отже, радіус наночастинок:

$$R_{\text{Au}} = \frac{d}{2} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ см.}$$

Об'єм однієї частинки:

$$V_{\text{Au}} = \frac{4}{3}\pi R_{\text{Au}}^3 = \frac{4}{3}\pi(2.5 \times 10^{-6})^3.$$

Обчислимо:

$$(2.5 \times 10^{-6})^3 = 15.625 \times 10^{-18} = 1.5625 \times 10^{-17} \text{ см}^3,$$

$$V_{\text{Au}} \approx \frac{4}{3}\pi \times 1.5625 \times 10^{-17} \approx 4.18879 \times 1.5625 \times 10^{-17} \approx 6.54 \times 10^{-17} \text{ см}^3.$$

Густина золота $\rho_{\text{Au}} = 19.3 \text{ г/см}^3$.

Маса однієї золотої наночастинки:

$$m_{\text{Au}} = \rho_{\text{Au}} \cdot V_{\text{Au}} \approx 19.3 \times 6.54 \times 10^{-17} \approx 1.262 \times 10^{-15} \text{ г.}$$

4. Обчислення необхідної кількості наночастинок

Кількість наночастинок, що повинні прилипнути:

$$N = \frac{\Delta m}{m_{\text{Au}}} \approx \frac{0.000785 \text{ г}}{1.262 \times 10^{-15} \text{ г}}.$$

Обчислимо відношення:

$$N \approx \frac{7.85 \times 10^{-4}}{1.262 \times 10^{-15}} \approx 6.22 \times 10^{11}.$$

Відповідь:

Приблизно 6.2×10^{11} золотих наночастинок повинні прилипнути до поверхні мильної бульбашки, щоб її "сумарна" густина зрівнялась з густиною повітря.

Чи буде бульбашка продовжувати літати?

Якщо після осадження наночастинок загальна густина бульбашки (газ + золото) зрівняється з густиною повітря, то згідно з законом Архімеда вона стане **нейтрально плавучою**. У такому випадку бульбашка не буде підніматися чи опускатися самостійно – вона може просто зависнути в повітрі. Тому,

відповідь: при досягненні нейтральної густини бульбашка не «літатиме» вгору, а залишиться на місці (або буде під впливом зовнішніх повітряних течій).

Задача 3 :

Аерозольна фарба розпилюється із балончика, який за один розпил містить 30 г фарби. Відомо, що густина фарби становить 1,2 г/см³. При розпилюванні фарба розбивається на сферичні краплинки однакового діаметру. Якщо за один розпил утворюється 10⁸ краплинок, визначте середній діаметр кожної краплинки у мікрометрах.

Розв'язок:

1. Знаходимо загальний об'єм фарби, що розпилюється:

Використовуємо співвідношення між масою, густиною та об'ємом:

$$V_{\text{total}} = \frac{m}{\rho} = \frac{30 \text{ г}}{1,2 \text{ г/см}^3} = 25 \text{ см}^3.$$

Обчислюємо об'єм однієї краплинки:

Якщо фарба рівномірно розподілена між $N = 10^8$ краплинками, то об'єм однієї краплинки:

$$V_{\text{droplet}} = \frac{V_{\text{total}}}{N} = \frac{25 \text{ см}^3}{10^8} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ см}^3.$$

2. Виводимо формулу для діаметра краплинки:

Об'єм сферичної краплинки визначається за формулою:

$$V_{\text{droplet}} = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

де r — радіус краплинки. Звідси:

$$r = \left(\frac{3V_{\text{droplet}}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Середній діаметр краплинки:

$$D = 2r.$$

Підставляємо значення та обчислюємо:

Для $V_{\text{droplet}} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ см}^3$:

$$r = \left(\frac{3 \times 2.5 \times 10^{-7} \text{ см}^3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Спочатку обчислимо чисельник:

$$3 \times 2.5 \times 10^{-7} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ см}^3.$$

Тоді:

$$\frac{7.5 \times 10^{-7}}{4\pi} \approx \frac{7.5 \times 10^{-7}}{12.57} \approx 5.966 \times 10^{-8} \text{ см}^3.$$

Тепер знайдемо кубічний корінь:

$$r = (5.966 \times 10^{-8})^{\frac{1}{3}}.$$

Обчислюючи кубічний корінь (можна використати логарифмічний підхід або калькулятор), отримаємо:

$$r \approx 3.92 \times 10^{-3} \text{ см}.$$

Середній діаметр:

$$D = 2r \approx 2 \times 3.92 \times 10^{-3} \text{ см} \approx 7.84 \times 10^{-3} \text{ см}.$$

3. Переводимо діаметр у мікрометри:

Оскільки $1 \text{ см} = 10^4 \mu\text{м}$, то:

$$D \approx 7.84 \times 10^{-3} \text{ см} \times 10^4 \frac{\mu\text{м}}{\text{см}} \approx 78.4 \mu\text{м}.$$

Відповідь:

Середній діаметр краплинок аерозольної фарби становить приблизно 78,4мкм.

Задача 4 :

Сучасний мікропроцесор повинен забезпечувати продуктивність $P = 10^{12}$ операцій на секунду (1 тераоперація/сек). Припустимо, що завдяки оптимізованій архітектурі кожен транзистор може виконувати $\alpha = 10^6$ операцій на секунду.

1. Знайдіть кількість транзисторів N , необхідних для досягнення заданої продуктивності, якщо продуктивність чіпа прямо пропорційна кількості транзисторів за співвідношенням

$$P = \alpha N.$$

2. Враховуючи, що максимальна щільність розміщення транзисторів становить $d = 50 \times 10^6$ транзисторів на квадратний міліметр, визначте мінімальну площу чіпа, необхідну для розміщення отриманої кількості транзисторів.

Розв'язок:

1. Визначення кількості транзисторів N :

За умовою продуктивність визначається як:

$$P = \alpha N.$$

Звідси:

$$N = \frac{P}{\alpha}.$$

Підставляємо задані значення:

$$N = \frac{10^{12} \text{ ops/sec}}{10^6 \text{ ops/sec/транзистор}} = 10^6 \text{ транзисторів.}$$

Отже, для досягнення продуктивності 10^{12} операцій на секунду потрібен 1 мільйон транзисторів.

2. Визначення мінімальної площі чіпа:

Якщо максимальна щільність розміщення транзисторів становить:

$$d = 50 \times 10^6 \text{ транзисторів/мм}^2,$$

то площа, необхідна для розміщення N транзисторів, розраховується за формулою:

$$A = \frac{N}{d}.$$

Підставляємо знайдене значення N :

$$A = \frac{10^6 \text{ транзисторів}}{50 \times 10^6 \text{ транзисторів/мм}^2} = \frac{10^6}{50 \times 10^6} \text{ мм}^2 = \frac{1}{50} \text{ мм}^2.$$

Обчислюємо:

$$A \approx 0.02 \text{ мм}^2.$$

Відповідь:

1. Для досягнення продуктивності 10^{12} операцій на секунду потрібно **1 мільйон транзисторів**.
2. Мінімальна площа чипа для розміщення цієї кількості транзисторів становить приблизно **0.02 мм²**.

Практичне заняття №5

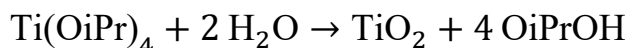
Синтез TiO_2 методом золь-гель

Метод золь-гель — це технологія синтезу матеріалів, при якій з рідкого розчину (золю) шляхом гідролізу та конденсації формуються наночастинки або тонкі плівки (гель). У процесі:

1. **Гідроліз:** Прекурсори (зазвичай металеві алкоксида чи солі) реагують з водою, утворюючи гідроксиди.
2. **Конденсація:** Гідроксиди з'єднуються, формуючи мережеву структуру — гель.
3. **Подальше висушування або теплове оброблення:** Гель перетворюється у твердий матеріал з потрібною структурою та розмірами частинок.

Цей метод дозволяє точно контролювати морфологію, розмір частинок і хімічний склад кінцевого продукту, що робить його популярним для синтезу оксидів металів, кераміки та наноматеріалів.

Необхідно отримати наноматеріал діоксиду титану (TiO_2) за допомогою золь-гель синтезу з використанням титанового ізопропоксида $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$ як прекурсору. При цьому гідроліз відбувається за спрощеним рівнянням:



де OiPr – ізопропоксильна група.

Дано:

- Об'єм титанового ізопропоксида: 10 мл.
- Щільність титанового ізопропоксида: 0,96 г/мл.
- Молярна маса титанового ізопропоксида: 284 г/моль.
- Молярна маса діоксиду титану (TiO_2): 80 г/моль.
- Припускаємо, що реакція гідролізу проходить з 100% виходом.

Завдання:

1. Розрахувати кількість молів титанового ізопропоксиду, використовуючи заданий об'єм та щільність.
2. Визначити необхідну кількість молей (і об'єм) води для повного гідролізу титанового ізопропоксиду за рівнянням реакції.
3. Обчислити теоретичну масу TiO_2 , яку можна отримати при 100% виході.
4. Обговорити, як змінне відношення води до прекурсора може вплинути на розмір та морфологію отриманих наночастинок.

Розв'язок:

1. Розрахунок кількості молів титанового ізопропоксиду

Обчислюємо масу титанового ізопропоксиду:

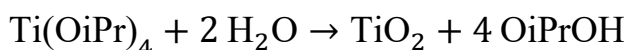
$$m = V \times \rho = 10 \text{ мл} \times 0,96 \text{ г/мл} = 9,6 \text{ г}$$

Обчислюємо кількість молів:

$$n_{\text{Ti(OiPr)}_4} = \frac{m}{M} = \frac{9,6 \text{ г}}{284 \text{ г/моль}} \approx 0,0338 \text{ моль}$$

2. Розрахунок необхідної кількості води

За реакцією:



на 1 моль титанового ізопропоксиду потрібно 2 молі води. Тоді:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times n_{\text{Ti(OiPr)}_4} = 2 \times 0,0338 \approx 0,0676 \text{ моль}$$

Якщо потрібно визначити об'єм води:

Вода має молярну масу 18 г/моль, а її щільність ~ 1 г/мл. Обчислимо масу води:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times 18 \text{ г/моль} \approx 0,0676 \times 18 \approx 1,2168 \text{ г}$$

Оскільки щільність води ~ 1 г/мл, її об'єм буде приблизно 1,22 мл.

3. Розрахунок теоретичної маси TiO_2

За реакцією, 1 моль титанового ізопропоксиду дає 1 моль TiO_2 . Отже, кількість молей TiO_2 дорівнює:

$$n_{\text{TiO}_2} = n_{\text{Ti(OiPr)}_4} \approx 0,0338 \text{ моль}$$

Розрахуємо масу TiO_2 :

$$m_{\text{TiO}_2} = n_{\text{TiO}_2} \times M_{\text{TiO}_2} \approx 0,0338 \text{ моль} \times 80 \text{ г/моль} \approx 2,704 \text{ г}$$

4. Обговорення впливу відношення води до прекурсора

- **Відношення води до титанового ізопропоксиду**

Стандартне стехіометричне відношення для повного гідролізу становить 2:1 (молекула води на 1 молекулу прекурсора). Однак надлишок води може:

- Прискорити гідроліз та конденсацію, що часто сприяє утворенню більш дрібних частинок за рахунок збільшення числа ядер (нуклеаційних центрів).
- Надмірно швидка гідролізація може призвести до нерівномірного росту частинок, а також до агрегації або формування скупчень, що впливає на морфологію.

- **Оптимізація процесу:**

Контроль рН, температура, концентрація каталізатора та надлишок води – всі ці параметри дозволяють регулювати швидкість нуклеації та росту частинок, що в свою чергу впливає на розмір, розподіл за розміром та морфологію отриманого наноматеріалу.

Підсумок

1. Кількість титанового ізопропоксиду:

$$n_{\text{Ti(OiPr)}_4} \approx 0,0338 \text{ моль.}$$

2. Необхідна кількість води:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,0676 \text{ моль (що відповідає приблизно 1,22 мл).}$$

3. Теоретична маса TiO_2 :

$$m_{\text{TiO}_2} \approx 2,70 \text{ г.}$$

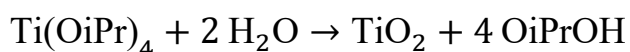
4. Вплив параметрів:

Зміна відношення води до прекурсора, а також інших умов синтезу (рН, температура, концентрація каталізатора) суттєво впливає на кінетику гідролізу та конденсації, що визначає розмір та морфологію отриманих наночастинок.

Ця задача дозволяє студентам практично ознайомитись з розрахунками при синтезі наноматеріалів методом золь-гель та зрозуміти, як технологічні параметри впливають на характеристики кінцевого продукту.

Синтез TiO_2 методом золь-гель із температурною регуляцією

Необхідно отримати наноматеріал діоксиду титану (TiO_2) методом золь-гель з використанням титанового ізопропоксиду $[\text{Ti}(\text{OiPr})_4]$ як прекурсора. Реакція гідролізу проходить за спрощеним рівнянням:



Дано:

- Об'єм титанового ізопропоксиду: 10 мл.
- Щільність титанового ізопропоксиду: 0,96 г/мл.
- Молярна маса титанового ізопропоксиду: 284 г/моль.
- Молярна маса TiO_2 : 80 г/моль.
- Реакція проводиться при 100% виході.
- Експериментально встановлено, що середній діаметр TiO_2 наночастинок залежить від температури реакції згідно з емпіричною формулою:

$$d(T) = 100 \cdot \exp[-0.02 (T - 298)] \text{ (в нм)},$$

де T – температура реакції в Кельвінах, а 298 К – базова температура.

Завдання:

1. Розрахувати кількість молей титанового ізопропоксиду, використовуючи заданий об'єм та щільність.
2. Визначити необхідну кількість молей (і об'єм) води для повного гідролізу титанового ізопропоксиду.

3. Обчислити теоретичну масу TiO_2 , яку можна отримати при 100% виході.
4. За допомогою заданої температурної залежності розміру частинок визначте, при якому діапазоні температур реакції будуть отримані наночастинки розміром від 20 до 30 нм. Вкажіть оптимальний температурний діапазон.

Розв'язок:

1. Розрахунок кількості молей титанового ізопропоксиду

Обчислюємо масу прекурсора:

$$m = V \times \rho = 10 \text{ мл} \times 0,96 \text{ г/мл} = 9,6 \text{ г.}$$

Обчислюємо кількість молей:

$$n_{\text{Ti}(\text{OiPr})_4} = \frac{m}{M} = \frac{9,6 \text{ г}}{284 \text{ г/моль}} \approx 0,0338 \text{ моль.}$$

2. Розрахунок необхідної кількості води

За рівнянням реакції на 1 моль титанового ізопропоксиду потрібно 2 моля води:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times n_{\text{Ti}(\text{OiPr})_4} = 2 \times 0,0338 \approx 0,0676 \text{ моль.}$$

Обчислимо необхідну масу води:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \times 18 \text{ г/моль} \approx 0,0676 \times 18 \approx 1,2168 \text{ г.}$$

При щільності води ~ 1 г/мл, об'єм води становитиме приблизно 1,22 мл.

3. Розрахунок теоретичної маси TiO_2

За реакцією, 1 моль титанового ізопропоксиду дає 1 моль TiO_2 :

$$n_{\text{TiO}_2} = n_{\text{Ti}(\text{OiPr})_4} \approx 0,0338 \text{ моль.}$$

Обчислюємо масу TiO_2 :

$$m_{\text{TiO}_2} = n_{\text{TiO}_2} \times 80 \text{ г/моль} \approx 0,0338 \times 80 \approx 2,70 \text{ г.}$$

4. Визначення температурного діапазону для отримання частинок розміром 20–30 нм

Згідно з емпіричною залежністю:

$$d(T) = 100 \cdot \exp [-0.02 (T - 298)] (\text{в нм}).$$

Нам потрібно знайти температури, при яких $d(T)$ лежить між 20 і 30 нм.

Для $d(T) = 30 \text{ нм}$:

$$30 = 100 \cdot \exp [-0.02 (T - 298)].$$

Розв'яжемо рівняння:

$$\exp [-0.02 (T - 298)] = \frac{30}{100} = 0,3.$$

Взявши натуральний логарифм:

$$\begin{aligned} -0.02 (T - 298) &= \ln (0,3) \approx -1,20397, \\ T - 298 &= \frac{1,20397}{0,02} \approx 60,20 \Rightarrow T \approx 298 + 60,20 = 358,20 \text{ К}. \end{aligned}$$

Для $d(T) = 20 \text{ нм}$:

$$\begin{aligned} 20 &= 100 \cdot \exp [-0.02 (T - 298)], \\ \exp [-0.02 (T - 298)] &= \frac{20}{100} = 0,2. \end{aligned}$$

Взявши натуральний логарифм:

$$\begin{aligned} -0.02 (T - 298) &= \ln (0,2) \approx -1,60944, \\ T - 298 &= \frac{1,60944}{0,02} \approx 80,47 \Rightarrow T \approx 298 + 80,47 = 378,47 \text{ К}. \end{aligned}$$

Висновок

Щоб отримати наночастинки TiO_2 з діаметром від 20 до 30 нм, реакцію слід проводити при температурі від **358 К до 378 К**. Таким чином, оптимальний температурний діапазон для синтезу частинок заданого розміру знаходиться в межах приблизно **358–378 К**.

Підсумок відповіді

1. **Кількість титанового ізопропоксиду:** $n_{\text{Ti(OiPr)}_4} \approx 0,0338$ моль.
2. **Необхідна кількість води:** $n_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,0676$ моль (приблизно 1,22 мл).
3. **Теоретична маса TiO_2 :** $m_{\text{TiO}_2} \approx 2,70$ г.
4. **Оптимальний температурний діапазон:** Для отримання наночастинок розміром 20–30 нм реакцію слід проводити при температурі від ~ 358 К до ~ 378 К.

Ця модифікована задача дозволяє студентам не лише опанувати розрахунки для синтезу наноматеріалів методом золь-гель, але й зрозуміти, як регулювання температури впливає на кінетику процесу та розмір отримуваних наночастинок.

Практичне заняття №6

Задача 1: Модель росту наночастинок

Під час синтезу наночастинок методом золь-гель експериментально встановлено, що їх середній радіус (в нанометрах) зростає за законом:

$$R(t) = R_0 + k \cdot t^{1/3},$$

де:

- $R(t)$ — середній радіус наночастинок у момент часу t (у хвилинах),
- $R_0 = 2.5$ нм— початковий радіус (відповідає діаметру 5 нм),
- $k = 1.5$ нм/хв^{1/3}— константа росту.

Завдання:

Визначити середній діаметр наночастинок через $t = 30$ хвилин.

Розв'язок:

Запишемо формулу для радіуса при $t = 30$ хвилин:

$$R(30) = 2.5 + 1.5 \cdot (30)^{1/3}.$$

Обчислимо кубічний корінь з 30:

Знаємо, що $27^{1/3} = 3$ і $64^{1/3} = 4$, тому:

$$30^{1/3} \approx 3.11(\text{заокруглено}).$$

Підставимо значення:

$$R(30) \approx 2.5 + 1.5 \times 3.11 \approx 2.5 + 4.665 \approx 7.165 \text{ нм.}$$

Обчислимо діаметр:

Оскільки діаметр $D(t) = 2R(t)$, то:

$$D(30) \approx 2 \times 7.165 \approx 14.33 \text{ нм.}$$

Відповідь:Через 30 хвилин середній діаметр наночастинок становитиме приблизно **14.3 нм**.

Ця задача демонструє, як за допомогою заданої моделі росту можна оцінити кінцевий розмір наночастинок після певного часу синтезу.

Задача 2: Модель росту наночастинок із врахуванням зменшення концентрації реагентів

Під час синтезу наночастинок методом золь-гель середній радіус частинок описується емпіричною моделлю:

$$R(t) = R_0 + k \cdot \tau^{1/3},$$

де:

- $R(t)$ - середній радіус наночастинок (в нм) у момент часу t (в хвилинах),
- $R_0 = 2.5 \text{ нм}$ - початковий радіус (відповідає частинкам з діаметром 5 нм),
- $k = 1.5 \text{ нм/хв}^{1/3}$ - константа росту.

Через зниження концентрації реагентів у процесі синтезу ефективний час реакції подовжується. Це враховано через коефіцієнт подовження часу, який задається наступним співвідношенням:

$$\tau = t \cdot (1 + 0.02 t),$$

де τ — ефективний час синтезу, а t — реальний час реакції.

Завдання:

1. Знайдіть ефективний час синтезу τ для $t = 30$ хвилин.
2. Обчисліть середній радіус наночастинок $R(30)$ за формулою моделі.
3. Визначте середній діаметр наночастинок після 30 хвилин синтезу.

Розв'язок:

1. Розрахунок ефективного часу синтезу

За умовою:

$$\tau = t \cdot (1 + 0.02 t).$$

При $t = 30$ хвилин:

$$\tau = 30 \cdot (1 + 0.02 \times 30) = 30 \cdot (1 + 0.6) = 30 \cdot 1.6 = 48 \text{ хвилин.}$$

2. Обчислення середнього радіусу наночастинок

Використовуємо формулу:

$$R(t) = R_0 + k \cdot \tau^{1/3}.$$

Підставляємо відомі значення:

$$R(30) = 2.5 + 1.5 \cdot (48)^{1/3}.$$

Обчислимо кубічний корінь з 48:

$$48^{1/3} \approx 3.63(\text{заокруглено}).$$

Отже:

$$R(30) \approx 2.5 + 1.5 \times 3.63 \approx 2.5 + 5.445 = 7.945 \text{ нм}.$$

3. Обчислення середнього діаметру наночастинок

Оскільки діаметр D дорівнює подвоєному радіусу:

$$D(30) = 2 \cdot R(30) \approx 2 \times 7.945 \approx 15.89 \text{ нм}.$$

Відповідь:

За 30 хвилин реального часу синтезу, враховуючи зниження концентрації реагентів (що подовжує ефективний час до 48 хвилин), середній діаметр наночастинок становитиме приблизно **15.9 нм**.

Ця задача демонструє, як зниження концентрації реагентів може впливати на кінетику росту наночастинок, подовжуючи ефективний час синтезу та змінюючи кінцевий розмір отриманих частинок.

Задача 3:

При синтезі наночастинок методом золь-гель встановлено, що середній радіус частинок описується наступною моделлю:

$$R(t) = R_0 + k \cdot \tau^\alpha,$$

де:

- $R(t)$ – середній радіус наночастинок (в нм) у момент реального часу t (в хвилинах),
- R_0 – початковий радіус (в нм),
- k – коефіцієнт росту (в нм/хв),
- α – експонентний показник росту (безрозмірний),
- τ – ефективний час синтезу, який враховує зменшення концентрації реагентів і задається співвідношенням:

$$\tau = t \cdot (1 + \beta t),$$

де β – константа, що описує подовження часу через зниження концентрації реагентів.

За результатами експерименту:

- Реальний час синтезу: $t = 40$ хвилин.
- Середній діаметр наночастинок після синтезу становить 20 нм (тобто середній радіус $R(40) = 10$ нм).
- Початковий радіус: $R_0 = 2.0$ нм.
- Експериментально встановлено, що $\alpha = \frac{1}{3}$.
- Значення параметра β задано: $\beta = 0.03 \text{ хв}^{-1}$.

Завдання:

Визначте коефіцієнт росту k у моделі, тобто знайдіть числове значення k , після чого запишіть повну модель росту наночастинок.

Розв'язок:

1. Обчислення ефективного часу синтезу τ

За умовою:

$$\tau = t \cdot (1 + \beta t).$$

Підставляємо $t = 40$ хв та $\beta = 0.03 \text{ хв}^{-1}$:

$$\tau = 40 \cdot (1 + 0.03 \times 40) = 40 \cdot (1 + 1.2) = 40 \times 2.2 = 88 \text{ хв.}$$

2. Запис рівняння росту для $t = 40$ хвилин

За моделлю:

$$R(40) = R_0 + k \cdot \tau^\alpha.$$

Знаємо, що $R(40) = 10\text{нм}$ та $R_0 = 2.0\text{нм}$, $\alpha = \frac{1}{3}$ і $\tau = 88\text{хв}$. Тоді:

$$10 = 2.0 + k \cdot (88)^{1/3}.$$

3. Знаходження коефіцієнта k

Підставляємо отримане значення:

$$10 = 2.0 + k \cdot 4.447.$$

Відніmemo 2.0 від обох частин:

$$8 = k \cdot 4.447.$$

Звідси:

$$k = \frac{8}{4.447} \approx 1.80 \text{ нм/хв}^{1/3}.$$

4. Запис отриманої моделі росту

Отже, модель росту наночастинок має вигляд:

$$R(t) = 2.0 + 1.80 \cdot [t(1+0.03 t)]^{1/3}.$$

Відповідь: При реальному часі синтезу $t = 40\text{хвилин}$ і кінцевому середньому діаметрі частинок 20 нм (середній радіус 10 нм), коефіцієнт росту $k \approx 1.80 \text{ нм/хв}^{1/3}$. Повна модель росту наночастинок набуває вигляду:

$$R(t) = 2.0 + 1.80 \cdot [t(1+0.03 t)]^{1/3}.$$

Ця задача демонструє, як, знаючи кінцевий розмір наночастинок та час синтезу, можна "обернено" визначити параметри моделі росту, що враховує подовження ефективного часу реакції через зниження концентрації реагентів.

Практичне заняття №7

Вплив початкової концентрації реагентів та тривалості синтезу на розмір наночастинок

Задача:

Під час синтезу наночастинок методом золь-гель встановлено, що середній радіус наночастинок R (в нм) залежить від початкової концентрації реагентів C (в молярності, М) та тривалості синтезу t (в хвилинах) за експериментальною моделлю:

$$R = R_0 + k \cdot \sqrt{C \cdot t},$$

де:

- $R_0 = 2\text{ нм}$ – початковий радіус,
- $k = 5\text{ нм}/(\text{М} \cdot \text{min})^{1/2}$ – константа росту.

Завдання:

1. Обчисліть середній радіус наночастинок і відповідний середній діаметр (діаметр $D = 2R$) для наступних умов:
 - **Експеримент 1:** $C = 0.1\text{М}$, $t = 60\text{хвилин}$.
 - **Експеримент 2:** $C = 0.2\text{М}$, $t = 60\text{хвилин}$.
 - **Експеримент 3:** $C = 0.1\text{М}$, $t = 90\text{хвилин}$.
2. Проаналізуйте, як зміна початкової концентрації реагентів і тривалості синтезу впливає на кінцевий розмір наночастинок.

Розв'язок

1. Експеримент 1: $C = 0.1\text{М}$, $t = 60\text{ хв}$

- Обчислюємо добуток $C \cdot t$:

$$C \cdot t = 0.1 \times 60 = 6.$$

- Обчислюємо квадратний корінь:

$$\sqrt{C \cdot t} = \sqrt{6} \approx 2.45.$$

- Радіус наночастинок:

$$R = R_0 + k \cdot \sqrt{C \cdot t} = 2 + 5 \times 2.45 = 2 + 12.25 = 14.25 \text{ нм.}$$

- Середній діаметр:

$$D = 2R \approx 2 \times 14.25 = 28.5 \text{ нм.}$$

2. Експеримент 2: $C = 0.2\text{М}$, $t = 60 \text{ хв}$

- Добуток $C \cdot t$:

$$C \cdot t = 0.2 \times 60 = 12.$$

- Квадратний корінь:

$$\sqrt{C \cdot t} = \sqrt{12} \approx 3.46.$$

- Радіус:

$$R = 2 + 5 \times 3.46 = 2 + 17.3 = 19.3 \text{ нм.}$$

- Діаметр:

$$D = 2 \times 19.3 \approx 38.6 \text{ нм.}$$

3. Експеримент 3: $C = 0.1\text{М}$, $t = 90 \text{ хв}$

- Добуток $C \cdot t$:

$$C \cdot t = 0.1 \times 90 = 9.$$

- Квадратний корінь:

$$\sqrt{C \cdot t} = \sqrt{9} = 3.$$

- Радіус:

$$R = 2 + 5 \times 3 = 2 + 15 = 17 \text{ нм.}$$

- Діаметр:

$$D = 2 \times 17 = 34 \text{ нм.}$$

Аналіз результатів

- **Вплив концентрації:** При сталому часі синтезу (60 хв) збільшення концентрації C з 0.1 М до 0.2 М призводить до зростання значення $\sqrt{C \cdot t}$ (від $\sqrt{6} \approx 2.45$ до $\sqrt{12} \approx 3.46$), що збільшує радіус наночастинок з 14.25 нм до 19.3 нм і, відповідно, діаметр з 28.5 нм до 38.6 нм.
- **Вплив тривалості синтезу:** При сталому значенні $C = 0.1$ М подовження часу синтезу з 60 хв до 90 хв збільшує $\sqrt{C \cdot t}$ від $\sqrt{6} \approx 2.45$ до $\sqrt{9} = 3$. Це веде до зростання радіусу з 14.25 нм до 17 нм і діаметру з 28.5 нм до 34 нм.

Таким чином, обидва параметри – початкова концентрація реагентів і тривалість синтезу – мають позитивний вплив на розмір наночастинок: їх збільшення спричиняє зростання середнього діаметру частинок.

Ця задача допомагає студентам зрозуміти, як зміна початкових умов синтезу впливає на кінцеві властивості наноматеріалу, і показує, що збільшення концентрації реагентів або подовження часу синтезу веде до утворення більших за розміром наночастинок.

Роз'яснення

Модель без врахування зменшення концентрації:

$$R_1(t) = R_0 + k \cdot t^{1/3}$$

Модель із врахуванням зменшення концентрації реагентів (ефективний час $\tau = t(1 + \beta t)$)

$$R_2(t) = R_0 + k \cdot \tau^{1/3} = R_0 + k \cdot [t(1 + \beta t)]^{1/3}$$

Пояснення:

- У моделі без врахування зниження концентрації ми використовуємо просту залежність $R_1(t) = R_0 + k t^{1/3}$.

- У моделі з врахуванням зниження концентрації реагентів, ефективний час збільшується за рахунок множника $(1+\beta t)$, тому використовуємо $\tau = t(1 + \beta t)$ і отримуємо $R_2(t) = R_0 + k \tau^{1/3}$.
- Графіки будуються для часу від 0.1 до 60 хвилин.

За результатами побудови, ви побачите, що з урахуванням зниження концентрації реактивів (модель 2) ефективний час синтезу збільшується, що призводить до більшого зростання середнього радіусу наночастинок порівняно зі стандартною моделлю.

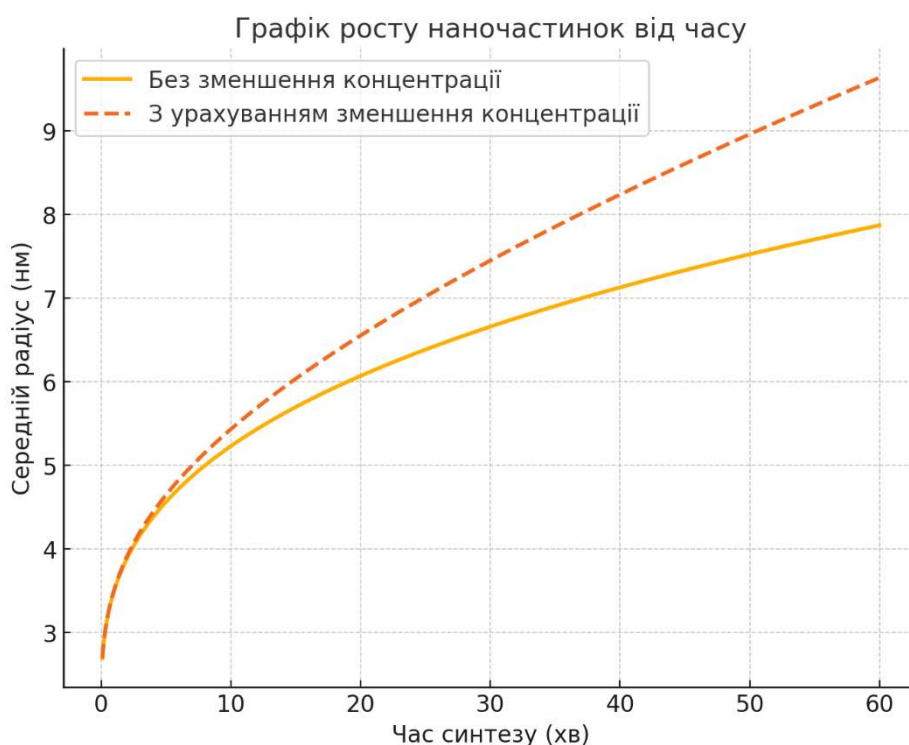


Рис. Графік росту наночастинок у часі для двох моделей:

- **Суцільна лінія** – модель без врахування зменшення концентрації реагентів.
- **Пунктирна лінія** – модель, яка враховує зменшення концентрації, що сповільнює ріст частинок.

Як видно, у другому випадку частинки ростуть повільніше, особливо на тривалих часових масштабах. Це відповідає реальним умовам, коли витрати реагентів впливають на швидкість росту.

Практичне заняття №8

Щоб зупинити синтез наночастинок на певному розмірі, можна використати такі методи:

1. Контроль часу реакції

Якщо відома кінетична модель росту наночастинок, можна зупинити синтез у момент досягнення бажаного розміру. Для цього:

- Розраховують необхідний час t_{stop} , коли $R = R_{target}$.
- Реакцію припиняють охолодженням або видаленням реагентів.

Приклад:

Якщо ріст описується законом $R = R_0 + kt^{1/3}$, то час можна знайти:

$$t_{stop} = \left(\frac{R_{target} - R_0}{k} \right)^3.$$

2. Охолодження системи

Ріст наночастинок залежить від температури:

- При **зниженні температури** зменшується швидкість дифузії і реакційна здатність частинок, що може зупинити ріст.
 - Це ефективно для методів гідротермального синтезу, золь-гель технологій тощо.
-

3. Відновлення концентрації стабілізаторів

У багатьох синтезах наночастинок використовують стабілізатори (наприклад, ПЕГ, ПВС, цитрат, ПВП), які покривають частинки і обмежують їх ріст.

Додавання стабілізаторів у певний момент дозволяє **зупинити ріст частинок** при досягненні потрібного розміру.

4. Видалення реагентів

Якщо зупинити подачу основного реагенту або осадити надлишковий розчинний реагент (наприклад, зміною рН або додаванням осаджувача), ріст наночастинок припиниться.

5. Обмеження росту за рахунок осадження частинок

Якщо наночастинки починають осідати при досягненні певного розміру, їх можна виділити фільтрацією або центрифугуванням.

6. Використання інгібіторів росту

Додавання певних хімічних агентів, що блокують поверхневий ріст (наприклад, сполук, які пасивують активні поверхні), може обмежити подальше збільшення розміру.

Висновок:

Найпростіший підхід – **контроль часу та температури** синтезу, а також використання стабілізаторів або інгібіторів. Залежно від конкретного методу синтезу один із підходів може бути ефективнішим.

Задача 1:

Під час синтезу сферичних наночастинок золота у водному розчині їх ріст контролюється додаванням стабілізатора – полімеру полівінілпіролідону (ПВП), який адсорбується на поверхні частинок, запобігаючи їх подальшому збільшенню.

Дано:

- Мета – отримати наночастинки розміром **30 нм** у концентрації **10^{12} частинок/мл**.
- Полімер ПВП повністю покриває поверхню частинок і утворює моношар.
- Одна молекула ПВП покриває **10 нм²** площі частинки.
- Молекулярна маса ПВП – **40 000 г/моль**.

•ПВП у розчині повністю дисоціює, тому підрахунок ведеться за кількістю молекул.

Питання:

1. Яка загальна площа поверхні всіх наночастинок у 1 мл розчину?
2. Скільки молекул ПВП потрібно для повного покриття поверхні?
3. Яку масу ПВП потрібно додати до 1 мл розчину?

Розв'язок:

1. Знайдемо площу поверхні однієї наночастинок:

Оскільки частинки сферичні, їхня поверхня визначається за формулою:

$$S_{\text{част}} = 4\pi R^2$$

де $R = 15\text{нм}$ (радіус частинки).

2. Загальна площа всіх частинок у 1 мл:

$$S_{\text{заг}} = S_{\text{част}} \times N$$

де $N = 10^{12}$ частинок/мл.

3. Знайдемо кількість молекул ПВП, потрібну для покриття цієї поверхні:

$$N_{\text{ПВП}} = \frac{S_{\text{заг}}}{S_{\text{мол}}}$$

де $S_{\text{мол}} = 10\text{нм}^2$ – площа, яку займає одна молекула ПВП.

4. Обчислюємо масу ПВП, необхідну для додавання в розчин:

$$m_{\text{ПВП}} = N_{\text{ПВП}} \times \frac{M_{\text{ПВП}}}{N_A}$$

де:

- $M_{\text{ПВП}} = 40000\text{г/моль}$ – молекулярна маса,
- $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ – число Авогадро.

Ця задача дає студентам можливість застосувати знання з розрахунку площі поверхні, кількості молекул і маси полімеру, що використовується для стабілізації наночастинок.

Задача 2

Під час синтезу сферичних наночастинок золота необхідно зупинити їхній ріст на розмірі 30 нм у розчині, де концентрація наночастинок становить 10^{12} частинок на 1 мл. Для цього використовують стабілізатор – полівінілпіролідон (ПВП), який осаджується на поверхні наночастинок і формує моношар.

Дано:

1. Діаметр наночастинок $D = 30 \text{ нм} \Rightarrow \text{радіус } R = 15 \text{ нм}$.
2. Кількість наночастинок $N = 10^{12} \text{ шт/мл}$.
3. Одна молекула ПВП покриває площу $S_{\text{мол}} = 10 \text{ нм}^2$.
4. Молекулярна маса ПВП $M_{\text{ПВП}} = 40,000 \text{ г/моль}$.
5. Число Авогадро $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ мол}^{-1}$.

Завдання:

1. Розрахувати загальну площу поверхні всіх наночастинок у 1 мл розчину.
2. Визначити кількість молекул ПВП, необхідних для покриття цієї поверхні моношаром.
3. Обчислити, яку масу ПВП (у грамах) потрібно додати, щоб стабілізувати всі наночастинок.

Розв'язок:

1. Загальна площа поверхні однієї наночастинок

Оскільки наночастинок сферичні, площа поверхні однієї сфери дорівнює:

$$S_{\text{част}} = 4\pi R^2,$$

де $R = 15 \text{ нм}$.

2. Площа поверхні всіх наночастинок у 1 мл

$$S_{\text{заг}} = S_{\text{част}} \times N,$$

де $N = 10^{12}$ наночастинок у 1 мл.

3. Кількість молекул ПВП

Якщо кожна молекула ПВП покриває $S_{\text{мол}} = 10 \text{ нм}^2$, тоді загальна кількість молекул ПВП, необхідних для моношарового покриття всіх наночастинок:

$$N_{\text{ПВП}} = \frac{S_{\text{заг}}}{S_{\text{мол}}}.$$

4. Маса ПВП

Знаючи кількість молекул ПВП $N_{\text{ПВП}}$, можна знайти масу полімеру через число Авогадро N_A та молекулярну масу $M_{\text{ПВП}}$:

$$m_{\text{ПВП}} = N_{\text{ПВП}} \times \frac{M_{\text{ПВП}}}{N_A}.$$

Отриману масу можна виразити в грамах або міліграмах залежно від зручності.

Приклад розрахунку (у скороченій формі)

1. Площа поверхні однієї наночастинки

$$S_{\text{част}} = 4\pi R^2 = 4\pi \times (15 \text{ нм})^2 \approx 4\pi \times 225 \approx 2827 \text{ нм}^2.$$

Загальна площа в 1 мл

$$S_{\text{заг}} \approx 2827 \text{ нм}^2 \times 10^{12} = 2,827 \times 10^{15} \text{ нм}^2.$$

2. Кількість молекул ПВП

$$N_{\text{ПВП}} = \frac{2,827 \times 10^{15} \text{ нм}^2}{10 \text{ нм}^2} = 2,827 \times 10^{14} \text{ молекул}.$$

3. Маса ПВП

$$m_{\text{ПВП}} = 2,827 \times 10^{14} \times \frac{40,000 \text{ г/моль}}{6,022 \times 10^{23}} \approx 1,88 \times 10^{-5} \text{ г}.$$

(Для наочності, це ≈ 0.0188 мг).

Висновок:

Щоб стабілізувати 10^{12} сферичних наночастинок золота діаметром 30 нм у 1 мл розчину, потрібно додати кількість ПВП, яка покриє всю доступну поверхню моношаром. Отримана в результаті маса стабілізатора дозволить ефективно зупинити ріст частинок на заданому розмірі (30 нм), адже вся поверхня буде блокована шаром ПВП.

Практичне заняття №9

Визначення будови міцели

Задача 1:

Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними з середнім діаметром 25 нм, обчислити кількість частинок, які утворяться з одного моля срібла. Густина срібла рівна $10,5 \text{ г/см}^3$

Дано:

- Діаметр частинки: $D = 25 \text{ нм}$, тому радіус $R = \frac{D}{2} = 12,5 \text{ нм}$.
- Переведемо нм у сантиметри:
 $1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-7} \text{ см}$
Отже, $R = 12,5 \times 10^{-7} \text{ см} = 1,25 \times 10^{-6} \text{ см}$.
- Густина срібла: $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$.
- Маса одного моля срібла: Для срібла атомна маса приблизно
 $M_{\text{Ag}} \approx 107,87 \text{ г/моль}$.

Розв'язок:

1. Обчислення об'єму срібла з одного моля

Об'єм срібла V_{Ag} отримується за формулою:

$$V_{\text{Ag}} = \frac{m}{\rho} = \frac{107,87 \text{ г}}{10,5 \text{ г/см}^3} \approx 10,27 \text{ см}^3.$$

2. Обчислення об'єму однієї наночастинки

Об'єм сфери задається формулою:

$$V_{\text{частинки}} = \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Підставляємо $R = 1,25 \times 10^{-6} \text{ см}$:

$$V_{\text{частинки}} = \frac{4}{3} \pi (1,25 \times 10^{-6})^3.$$

Тоді: $V_{\text{частинки}} \approx \frac{4}{3} \pi \times 1,953125 \times 10^{-18} \approx 4,18879 \times 1,953125 \times 10^{-18} \approx 8,18 \times 10^{-18} \text{ см}^3$.

3. Обчислення кількості частинок

Кількість частинок N отримуюємо, поділивши загальний об'єм срібла на об'єм однієї частинки:

$$N = \frac{V_{\text{Ag}}}{V_{\text{частинки}}} = \frac{10.27 \text{ см}^3}{8.18 \times 10^{-1} \text{ см}^3} \approx 1.256 \times 10^{18}.$$

Відповідь:

З одного моля срібла при повному перетворенні на сферичні наночастинки діаметром 25 нм утвориться приблизно 1.26×10^{18} частинок.

Задача 2:

Знайти питому поверхню сферичних наночастинок паладію в гідрозолі, якщо 15 % маси припадає на частинки з радіусом 2 нм, а маса інших – на частинки радіусом 8 нм. Густина паладію складає 12,02 г/см³.

Нехай у нас є дві групи сферичних частинок паладію з різними розмірами, де:

- 15 % маси припадає на частинки з радіусом $R_1 = 2$ нм,
- 85 % маси – на частинки з радіусом $R_2 = 8$ нм.

Густина паладію: $\rho = 12.02$ г/см³.

Примітка:

Для розрахунків переведемо нм у см: $1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-7} \text{ см}$.

Тоді: $R_1 = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$ та $R_2 = 8 \times 10^{-7} \text{ см}$.

Розв'язок:

1. Питома поверхня однієї сферичної частинки

Для сфери із радіусом R поверхня:

$$S = 4\pi R^2,$$

а об'єм:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3.$$

Маса однієї частинки:

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi R^3.$$

Питома поверхня (площа на одиницю маси) буде:

$$SSA = \frac{S}{m} = \frac{4\pi R^2}{\rho \cdot \frac{4}{3} \pi R^3} = \frac{3}{\rho R}.$$

При цьому R має бути в сантиметрах, а ρ в г/см³, і отримана питома поверхня буде в см²/г. Для переведення в м²/г ділимо на 10⁴ (оскільки 1 м² = 10⁴ см²).

2. Обчислення питомої поверхні для кожної групи

Для частинок з $R_1 = 2 \text{ нм} = 2 \times 10^{-7} \text{ см}$:

$$SSA_1 = \frac{3}{12.02 \times 2 \times 10^{-7}} = \frac{3}{2.404 \times 10^{-6}} \approx 1.247 \times 10^6 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}.$$

Переведемо в м²/г:

$$SSA_1 \approx \frac{1.247 \times 10^6}{10^4} \approx 124.7 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$$

Для частинок з $R_2 = 8 \text{ нм} = 8 \times 10^{-7} \text{ см}$:

$$SSA_2 = \frac{3}{12.02 \times 8 \times 10^{-7}} = \frac{3}{9.616 \times 10^{-6}} \approx 3.119 \times 10^5 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}.$$

Переведемо в м²/г:

$$SSA_2 \approx \frac{3.119 \times 10^5}{10^4} \approx 31.2 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$$

3. Розрахунок загальної питомої поверхні

Оскільки масові частки різних груп відомі, загальну питому поверхню SSA_{total} можна знайти як середньозважене значення:

$$SSA_{\text{total}} = w_1 \cdot SSA_1 + w_2 \cdot SSA_2,$$

де:

- $w_1 = 0.15$ (15 % маси для частинок з R_1),

- $w_2 = 0.85$ (85 % маси для частинок з R_2).

Підставляємо:

$$SSA_{\text{total}} = 0.15 \times 124.7 \frac{\text{м}^2}{\text{г}} + 0.85 \times 31.2 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$$

Обчислимо:

- $0.15 \times 124.7 \approx 18.705 \frac{\text{м}^2}{\text{г}},$
- $0.85 \times 31.2 \approx 26.52 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$

Отже:

$$SSA_{\text{total}} \approx 18.705 + 26.52 \approx 45.225 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$$

Відповідь:

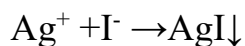
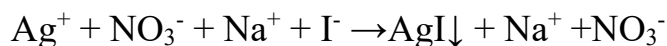
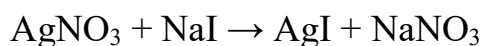
Питома поверхня наночастинок паладію в гідрозолі становить приблизно **45.2 м²/г**.

Практичне заняття №10

Задача 1:

При достатньо повільному введенні водного розчину AgNO_3 (концентрація $0,015 \text{ моль/дм}^3$, об'єм $0,020 \text{ дм}^3$) у розчині NaI (концентрація $0,025 \text{ моль/дм}^3$, об'єм $0,025 \text{ дм}^3$) можливе утворення золю AgI . Записати формулу міцели золю.

Рівняння реакції у молекулярній, повній і скороченій іонній формах:



Оскільки в осад випадає AgI , то саме він буде складати тверду фазу золя.

Відповідно до правила Фаянса – Панета, на поверхні кристалічної ґратки AgI можуть адсорбуватися або іони Ag^+ (у випадку надлишку AgNO_3), або іони I^- (у випадку надлишку NaI). Обчислити, який електроліт в даному випадку є в надлишку.

Кількість речовини AgNO_3 складає:

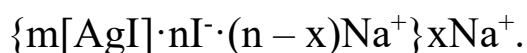
$$n_{\text{AgNO}_3} = C \cdot V = 0,015 \cdot 0,020 = 0,0003 \text{ моль.}$$

Кількість речовини NaI

$$n_{\text{NaI}} = C \cdot V = 0,025 \cdot 0,025 = 0,000625 \text{ моль.}$$

Отже, у надлишку NaI . На поверхні AgI будуть адсорбуватись іони I^- , а протиіонами будуть іони Na^+ .

Тоді, формула міцели золя



Задача 2:

Для одержання золю аргентум хлориду змішали 15 см^3 $0,025 \text{ Н}$ розчину калій хлориду і 85 см^3 $0,005 \text{ Н}$ розчину аргентум нітрату. Написати формулу міцели отриманого золю.

Розв'язок:

Знаходимо кількість моль еквівалентів KCl:

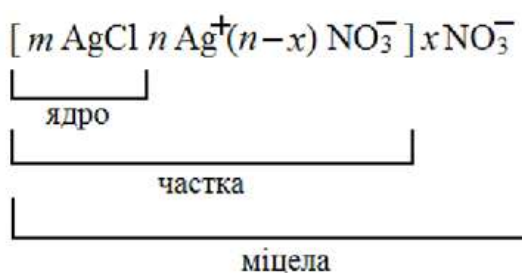
$$n_{\text{KCl}} = C \cdot V = 15 \times 10^{-3} \cdot 0,025 = 0,375 \text{ ммоль.}$$

Визначаємо кількість моль – еквівалентів AgNO₃:

$$85 \times 10^{-3} \cdot 0,005 = 0,425 \text{ ммоль.}$$

У суміші надлишок AgNO₃. Отже, ядром колоїдної частинки золю AgCl будуть адсорбуватися переважно іони Ag⁺ і тільки частково іони NO₃⁻.

Формула міцели аргентум хлориду має вигляд:



Частинки золю у даному випадку заряджені позитивно.

Задача 3:

Розрахувати електрокінетичний потенціал поверхні частинок бентонітової глини, якщо при електрофорезі ці частинки за 15 хвилин зміщуються на 6 мм у напрямі аноду. Напруга між електродами 100В, відстань між електродами 25см, відносна діелектрична проникність середовища $\epsilon=78,2$, в'язкість $\eta=8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Розв'язок:

Рівняння Гіббса – Смолуховського для електрофорезу має наступний вигляд:

$$\xi = \frac{\eta \cdot U}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E'}$$

де ξ - електрокінетичний потенціал; U - швидкість руху частинок;
 $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – діелектрична проникність вакууму; E – напруженість
електричного поля.

Знаходимо швидкість руху частинок на підставі величини пройденого за
даний час шляху:

$$U = \frac{\Delta x}{\tau} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 60} = 6,67 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{м}}{\text{с}} \right).$$

Знаходимо напруженість електричного поля як відношення напруги між
електродами до відстані між ними:

$$E = \frac{V}{L} = \frac{100}{0,25} = 400 \left(\frac{\text{В}}{\text{м}} \right).$$

Обчислимо електрокінетичний потенціал за рівнянням Гіббса –
Смолуховського:

$$\xi = \frac{8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 6,67 \cdot 10^{-6}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 78,2 \cdot 400} = 0,0215 \text{ (В)}.$$

Оскільки частинки рухаються у напрямі аноду (позитивного електроду), то
вони заряджені негативно. Отже, остаточно, електрокінетичний потенціал
дорівнює $\xi = -0,0215 \text{ В}$.

Відповідь: $\xi = -0,0215 \text{ В}$.

Задача 4

У колоїдному розчині знаходяться сферичні наночастинки золота
радіусом 50 нм. У розчині створено електричне поле напруженістю **100 В/м**.
В'язкість середовища становить **0,89 мПа·с**, а діелектрична проникність води
— **80 ϵ_0** . Дзета-потенціал частинок дорівнює **-40 мВ**.

1. Визначити швидкість руху наночастинок у полі згідно із законом
Гельмгольца-Смолуховського.
2. Скільки часу потрібно частинці, щоб подолати відстань **1 мм** у такому
полі?

Розв'язок:

Формула Гельмгольца – Смолуховського:

$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}$$

де:

- v — швидкість частинки,
- $\varepsilon = 80\varepsilon_0 = 80 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$,
- $\zeta = -40 \times 10^{-3} \text{ В}$,
- $E = 100 \text{ В/м}$,
- $\eta = 0.89 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

Час руху частинки:

$$t = \frac{L}{v}$$

де $L = 1 \text{ мм} = 1 \times 10^{-3} \text{ м}$.

Ця задача допоможе студентам зрозуміти, як впливають параметри середовища, потенціал частинок і напруженість електричного поля на швидкість їх руху.

Задача 5

Нехай залежність відстані міграції d (в см) фрагмента ДНК від кількості пар основ N описується лінійним рівнянням:

$$d = a - b \log_{10}(N),$$

де a та b — сталі.

Умова задачі:

У дослідженні методом електрофорезу в агаровому гелі встановлено, що:

- Фрагмент з $N_1 = 7000$ пар основ мігрує на відстань $d_1 = 4 \text{ см}$;

- Фрагмент з $N_2 = 3000$ пар основ мігрує на відстань $d_2 = 6$ см.
1. Знайдіть сталі a і b .
 2. Обчисліть, яку відстань пройде фрагмент з $N = 5000$ пар основ.

Розв'язок:

1. Запишемо рівняння для кожного фрагмента:

Для $N_1 = 7000$:

$$a - b \log_{10}(7000) = 4. \quad (1)$$

Для $N_2 = 3000$:

$$a - b \log_{10}(3000) = 6. \quad (2)$$

Обчислимо значення логарифмів:

$$\begin{aligned} \log_{10}(7000) &= \log_{10}(7 \times 10^3) = \log_{10}(7) + 3 \approx 0.8451 + 3 = 3.8451, \\ \log_{10}(3000) &= \log_{10}(3 \times 10^3) = \log_{10}(3) + 3 \approx 0.4771 + 3 = 3.4771. \end{aligned}$$

2. Запишемо рівняння (1) та (2):

$$a - b \cdot 3.8451 = 4, \quad (1')$$

$$a - b \cdot 3.4771 = 6. \quad (2')$$

3. Віднімемо рівняння (1') від (2'):

$$\begin{aligned} [a - b \cdot 3.4771] - [a - b \cdot 3.8451] &= 6 - 4, \\ -b(3.4771) + b(3.8451) &= 2, \\ b(3.8451 - 3.4771) &= 2. \end{aligned}$$

Тоді:

$$b = \frac{2}{0.3680} \approx 5.4348.$$

Знайдемо a , підставивши b в рівняння (1'):

$$a = 4 + b \cdot 3.8451 \approx 4 + 5.4348 \times 3.8451 \approx 4 + 20.91 = 24.91.$$

Визначимо відстань міграції для фрагмента з $N = 5000$ пар основ.

Обчислимо $\log_{10}(5000)$:

$$\log_{10}(5000) = \log_{10}(5 \times 10^3) = \log_{10}(5) + 3 \approx 0.6990 + 3 = 3.6990.$$

Тоді:

$$d = a - b \log_{10}(5000) \approx 24.91 - 5.4348 \times 3.6990.$$

Обчислимо:

$$\begin{aligned} 5.4348 \times 3.6990 &\approx 20.11, \\ d &\approx 24.91 - 20.11 = 4.80 \text{ см.} \end{aligned}$$

Відповідь:

1. Сталі знаходяться як $a \approx 24.91$ та $b \approx 5.43$.
2. Фрагмент з 5000 пар основ пройде приблизно **4.80 см** під час електрофорезу.

Ця задача демонструє, як за допомогою електрофорезу можна розділити фрагменти нуклеїнових кислот і визначити їх роздільну здатність за допомогою залежності між відстанню міграції і логарифмом довжини фрагмента.

Практичне заняття №11

Задача 1 на явище електроосмосу:

У вузькому капілярі діаметром **50 мкм** відбувається електроосмотичний потік водного розчину електроліту. Дзета-потенціал внутрішньої поверхні капіляра становить **-50 мВ**, а діелектрична проникність води — **80 ϵ_0** . В'язкість розчину дорівнює **1,0 мПа·с**.

До кінців капіляра прикладена різниця потенціалів **10 В**, а його довжина становить **5 см**.

1. Визначити швидкість електроосмотичного потоку в капілярі за законом Гельмгольца-Смолуховського.
2. Знайти об'ємну витрату рідини через капіляр.

Розв'язок:

1. Розрахунок швидкості потоку:

$$v = \frac{\epsilon \zeta E}{\eta}$$

де

$$E = \frac{U}{L}$$

$$U = 10 \text{ В}, L = 5 \text{ см} = 0,05 \text{ м}$$

Розрахунок об'ємних витрат через площу поперечного перерізу капіляра:

$$Q = vA$$

де

$$A = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2$$

$$d = 50 \text{ мкм} = 50 \times 10^{-6} \text{ м}$$

2. Швидкість електроосмотичного потоку:

$$v = -7.08 \times 10^{-6} \text{ м/с} \approx -7.08 \text{ мкм/с}$$

(знак мінус означає, що потік спрямований у бік, протилежний вектору напруженості поля).

3. **Об'ємна витрата рідини через капіляр:**

$$Q = -1.39 \times 10^{-1} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{с}} \right) \approx 13.9 \text{ фемтолітрів за секунду}$$

Відповідь:

$$v = -7.08 \times 10^{-6} \text{ м/с} \approx -7.08 \text{ мкм/с}$$

$$Q = -1.39 \times 10^{-14} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{с}} \right).$$

Задача 2

На будівельному майданчику застосовують метод електроосмотичного осушення ґрунту для зниження вмісту вологи. Розглянемо ділянку ґрунту, через яку за допомогою електродів планують видалити воду наступним чином:

- Загальна площа поверхні ділянки, через яку відбувається осушення, становить $A = 10 \text{ м}^2$.
- Необхідно видалити об'єм води $V_w = 0.05 \text{ м}^3$ протягом $T = 48$ годин (тобто $T = 172800 \text{ с}$).
- Електроосмотичний потік рідини описується законом Гельмгольца-Смолуховського:

$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta},$$

де

- $\varepsilon = 60 \varepsilon_0$ – діелектрична проникність ґрунтового розчину (вважаємо $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$),
- $\zeta = -30 \text{ мВ}$ (абсолютне значення 0.03 В),
- $\eta = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ – в'язкість розчину.

- Електроди розташовано у вертикальному напрямку на відстані $L = 1\text{м}$ один від одного, тому напруженість поля $E = U/L$.

Завдання:

1. **(а)** Розрахувати мінімальну середню швидкість v електроосмотичного потоку, необхідну для видалення 0.05м^3 води через площу 10м^2 за 48годин.
2. **(б)** Визначити, яку напруженість електричного поля E потрібно створити (а отже, і яку напругу U прикласти, якщо $L = 1\text{м}$), щоб забезпечити розрахунковий потік v .
3. **(в)** Оцінивши, що електропровідність ґрунтового розчину становить $\sigma = 1.0 \times 10^{-3}\text{См/м}$, визначте приблизну величину струму, який буде протікати через систему, та потужність обладнання, якщо застосована напруга відповідає пункту (б).

Розв'язок:

1. Розрахунок середньої швидкості потоку v

Щоб видалити об'єм води V_w за час T , необхідна середня витрата Q (об'єм на секунду):

$$Q = \frac{V_w}{T} = \frac{0.05 \text{ м}^3}{172800 \text{ с}} \approx 2.893 \times 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}.$$

Якщо ця витрата забезпечується рівномірним рухом рідини по площі A , тоді середня швидкість потоку:

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{2.893 \times 10^{-7}}{10} = 2.893 \times 10^{-8} \text{ м/с}.$$

2. Розрахунок необхідної напруженості E та напруги U

За законом Гельмгольца-Смолуховського:

$$v = \frac{\varepsilon \zeta E}{\eta}.$$

Враховуючи абсолютне значення $\zeta = 0.03\text{В}$ та підставляючи числові значення:

- $\varepsilon = 60 \varepsilon_0 = 60 \times 8.85 \times 10^{-12} \approx 5.31 \times 10^{-10} \text{ Ф/м},$

- $\eta = 1.5 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}.$

Вирішуємо відносно E :

$$E = \frac{v \eta}{\varepsilon \zeta}.$$

Підставимо:

$$E = \frac{2.893 \times 10^{-8} \text{ м/с} \times 1.5 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{5.31 \times 10^{-10} \text{ Ф/м} \times 0.03 \text{ В}} \approx \frac{4.34 \times 10^{-11}}{1.593 \times 10^{-11}} \approx 2.73 \text{ В/м}.$$

Оскільки $E = U/L$ і $L = 1 \text{ м}$, то необхідна напруга:

$$U = E \times L \approx 2.73 \text{ В}.$$

3. Розрахунок струму та потужності обладнання

Припустимо, що електричний струм протікає через ґрунт завдяки його електропровідності $\sigma = 1.0 \times 10^{-3} \text{ См/м}$. Якщо електроди мають площу контакту A_e (наприклад, вважаємо сумарну площу електродів $A_e = 10 \text{ м}^2$ для спрощення) і відстань між ними $L = 1 \text{ м}$, за законом Ома для об'ємного провідника опір:

$$R = \frac{L}{\sigma A_e} = \frac{1}{1.0 \times 10^{-3} \times 10} = \frac{1}{0.01} = 100 \Omega.$$

Струм, що протікає через систему:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{2.73 \text{ В}}{100 \Omega} \approx 0.0273 \text{ А} \approx 27.3 \text{ мА}.$$

Потужність:

$$P = U \cdot I \approx 2.73 \text{ В} \times 0.0273 \text{ А} \approx 0.0745 \text{ Вт}.$$

Відповідь:

1. Щоб видалити 0.05 м^3 води через площу 10 м^2 за 48 годин, середня швидкість електроосмотичного потоку повинна становити приблизно $v \approx 2.89 \times 10^{-8} \text{ м/с}$.

2. Для досягнення цього потоку необхідно створити електричне поле з напруженістю $E \approx 2.73\text{В/м}$, що при відстані між електродами $L = 1\text{м}$ відповідає напрузі $U \approx 2.73\text{В}$.

3. При заданій електропровідності ґрунтового розчину $\sigma = 1.0 \times 10^{-3}\text{См/м}$ і площі контактних електродів $\approx 10\text{м}^2$, через систему протікатиме струм приблизно 27мА , а споживана потужність складе близько 0.075Вт .

За таких умов процес осушення ґрунту (електроосмос) триватиме 48годин, а обладнання повинно забезпечувати напругу близько 3В при струмі десятків міліамперів, що є зовсім невеликим енергоспоживанням.

Ця задача ілюструє, як можна за допомогою електроосмосу осушувати ґрунт, розраховувати тривалість процесу та визначати необхідні електричні параметри обладнання.

Практичне заняття №12

Задача 1:

В розчині електроліту відбувається електроосмотичний потік через пористу мембрану. На мембрані створюється потенціал течії, що визначається за рівнянням:

$$\Delta\varphi = \frac{\zeta \eta Q}{\varepsilon \varepsilon_0 A},$$

де:

- ζ – дзета-потенціал мембранної поверхні (за модулем, в В),
- η – динамічна в'язкість рідини (Па·с),
- Q – об'ємний потік рідини (м³/с),
- ε – відносна діелектрична проникність рідини,
- ε_0 – діелектрична стала вакууму (8.85×10^{-12} Ф/м),
- A – площа поперечного перерізу мембрани (м²).

Припустимо, що вимірюється електроосмотичний потік через мембрану з наступними параметрами:

- Дзета-потенціал: $\zeta = -30 \text{ mV}$ (для розрахунку беремо абсолютне значення 0.03 В),
- В'язкість рідини: $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$,
- Відносна діелектрична проникність: $\varepsilon = 80$,
- Об'ємний потік: $Q = 1.0 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$,
- Площа поперечного перерізу мембрани: $A = 2.0 \times 10^{-4} \text{ м}^2$.

Завдання:

Визначте потенціал течії $\Delta\varphi$, який виникає на мембрані, та прокоментуйте отримане значення.

Розв'язок:

Обчислимо потенціал течії використавши рівняння:

$$\Delta\varphi = \frac{0.03 \text{ В} \times 1.0 \times 10^{-3} \times 1.0 \times 10^{-8}}{80 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 2.0 \times 10^{-4}} = \frac{3.0 \times 10^{-13}}{1.416 \times 10^{-13}} \approx 2.12 \text{ В}.$$

Знак потенціалу вказує на напрямок, проте для величини цікавить модуль. Отже, потенціал течії складає приблизно **2.12 В**.

Коментар до результату

Отримане значення потенціалу течії у 2.12 В є досить значущим для експериментальних систем, що використовують електроосмотичний ефект. Воно дозволяє оцінити, яку різницю потенціалів можна виміряти на мембрані при заданих параметрах потоку та характеристиках рідини. Це значення може бути використане для контролю та оптимізації електроосмотичних процесів у мікрофлюїдних пристроях або при осушенні ґрунтів.

Таким чином, задача демонструє, як з використанням експериментально визначених параметрів можна розрахувати потенціал течії, що виникає внаслідок електроосмотичного руху рідини через мембрану.

Нехай у експерименті виміряна різниця потенціалів між двома сторонами пористої мембрани становить 1.2 В. Відомо, що:

- В'язкість рідини: $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$,
- Діелектрична проникність рідини: $\varepsilon = 80 \varepsilon_0$, де $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$ (отже, $\varepsilon \varepsilon_0 = 7.08 \times 10^{-10} \text{ Ф/м}$),
- Площа поперечного перерізу мембрани: $A = 1.5 \times 10^{-4} \text{ м}^2$,
- Дзета-потенціал поверхні мембрани: $\zeta = 0.035 \text{ В}$.

За теоретичною моделлю електроосмосу потенціал течії (тобто, різниця потенціалів, що виникає через рух рідини) пов'язаний з об'ємним потоком Q рівнянням

$$\Delta\varphi = \frac{\zeta \eta Q}{\varepsilon \varepsilon_0 A}.$$

Завдання:

1. Визначте об'ємний потік Q (в $\text{м}^3/\text{с}$), що відповідає виміряній різниці потенціалів $\Delta\varphi = 1.2\text{В}$.
2. Обчисліть електроосмотичну швидкість руху рідини v , якщо $v = Q/A$.
3. Коротко прокоментуйте, як виміряна різниця потенціалів дозволяє оцінити ефективність електроосмотичного потоку.

Розв'язок:

1. Розрахунок об'ємного потоку Q

Перепишемо рівняння:

$$Q = \frac{\Delta\varphi \varepsilon \varepsilon_0 A}{\zeta \eta}.$$

Підставимо задані значення:

- $\Delta\varphi = 1.2\text{В}$,
- $\varepsilon \varepsilon_0 = 7.08 \times 10^{-10}\text{Ф/м}$,
- $A = 1.5 \times 10^{-4}\text{м}^2$,
- $\zeta = 0.035\text{В}$,
- $\eta = 1.0 \times 10^{-3}\text{Па}\cdot\text{с}$.

Обчислюємо чисельник:

$$\Delta\varphi \varepsilon \varepsilon_0 A = 1.2 \times 7.08 \times 10^{-10} \times 1.5 \times 10^{-4}.$$

Спершу порахуємо добуток чисел:

$$1.2 \times 7.08 \times 1.5 \approx 12.744.$$

Так, чисельник $= 12.744 \times 10^{-10} = 12.744 \times 10^{-14}$ (тобто, 1.2744×10^{-1}).

Обчислюємо знаменник:

$$\zeta \eta = 0.035 \times 1.0 \times 10^{-3} = 3.5 \times 10^{-5}.$$

Отже,

$$Q = \frac{1.2744 \times 10^{-13}}{3.5 \times 10^{-5}} \approx 3.64 \times 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}.$$

2. Обчислення електроосмотичної швидкості v

Швидкість визначається як

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{3.64 \times 10^{-9}}{1.5 \times 10^{-4}} \approx 2.43 \times 10^{-5} \text{ м/с}.$$

3. Коментар

Виміряна різниця потенціалів ($\Delta\varphi = 1.2\text{В}$) дозволяє, за умови відомих параметрів системи (дзета-потенціал, в'язкість, діелектрична проникність та площа мембрани), обчислити об'ємний потік Q , що виникає внаслідок електроосмотичного руху. З отриманого потоку визначається також середня швидкість руху рідини v . Ці параметри є важливими для оцінки ефективності електроосмотичних процесів у мікрофлюїдних пристроях або при осушенні матеріалів. Чим вищий потік та швидкість, тим ефективніше переміщення рідини через мембрану, що дозволяє контролювати процеси перенесення речовин у таких системах.

Відповідь:

1. Об'ємний потік $Q \approx 3.64 \times 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$.
2. Електроосмотична швидкість $v \approx 2.43 \times 10^{-5} \text{ м/с}$.
3. Виміряна різниця потенціалів дозволяє, використовуючи задані фізичні параметри, оцінити ефективність електроосмотичного потоку через мембрану. Це важливо для розрахунку часу процесів перенесення і оптимізації роботи систем, що базуються на електроосмосі.

Задача 2

На виробництві фармацевтичних препаратів потрібно визначити стабільність колоїдного розчину активної речовини. Для цього проводять тест седиментації частинок у відцентровому полі.

Відомо, що:

- Частинки діаметром **200 нм** мають ефективний заряд $q = -1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$.
- Густина частинок $\rho_p = 1500 \text{ кг/м}^3$, густина рідини $\rho_f = 1000 \text{ кг/м}^3$.
- Відцентрове прискорення $g_{\text{цент}} = 5000g$, де $g = 9.81 \text{ м/с}^2$.
- Діелектрична проникність рідини $\varepsilon = 80\varepsilon_0$, де $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$.
- В'язкість середовища $\eta = 1.2 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
- Вимірний потенціал седиментації між верхнім і нижнім шарами рідини $\Delta\varphi = 25 \text{ мВ}$.

Завдання:

1. Обчислити швидкість осадження частинок за рівнянням Стокса.
2. Визначити концентрацію заряджених частинок, якщо потенціал седиментації зумовлений їхнім рухом.
3. Проаналізувати, чи можливо зменшити седиментацію шляхом зміни в'язкості середовища, і на скільки разів потрібно її збільшити, щоб швидкість осадження зменшилася вдвічі.

Розв'язок:

1. Обчислення швидкості осадження частинок за рівнянням Стокса

Закон Стокса для сили опору сферичної частинки в рідині:

$$F_{\text{опору}} = 6\pi\eta Rv$$

Баланс сил для осадження частинки в полі тяжіння (з урахуванням відцентрового прискорення $g_{\text{цент}}$):

$$F_{\text{Грав}} = (\rho_p - \rho_f)Vg_{\text{цент}}$$

де V — об'єм частинки:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3$$

Швидкість осадження за рівнянням Стокса:

$$v = \frac{2(\rho_p - \rho_f)R^2 g_{\text{цент}}}{9\eta}$$

Підставляємо значення:

$$v = \frac{2(1500 - 1000) \times (100 \times 10^{-9})^2 \times (5000 \times 9.81)}{9 \times 1.2 \times 10^{-3}}$$
$$v \approx 4.54 \times 10^{-6} \text{ м/с} = 4.54 \text{ мкм/с}$$

2. Визначення концентрації заряджених частинок

Потенціал седиментації $\Delta\varphi$ можна пов'язати із зарядженими частинками через рівняння:

$$\Delta\varphi = \frac{qN}{\varepsilon A}$$

де

- N — кількість заряджених частинок,
- A — площа перерізу зони вимірювання (вважаємо одиничний об'єм).

Оцінимо концентрацію частинок C :

$$C = \frac{N}{V}$$

Оскільки V — об'єм рідини, перепишемо рівняння:

$$C = \frac{\varepsilon A \Delta\varphi}{qV}$$

Підставляємо значення:

$$C = \frac{(80 \times 8.85 \times 10^{-12}) \times 25 \times 10^{-3}}{(-1.6 \times 10^{-19})}$$
$$C \approx 1.38 \times 10^{14} \text{ частинок/м}^3$$

3. Як змінити в'язкість середовища, щоб уповільнити седиментацію?

Швидкість осадження обернено пропорційна в'язкості η :

$$v' = \frac{v}{k}, \eta' = k\eta$$

Якщо потрібно зменшити швидкість осадження вдвічі, то:

$$k = 2$$

$$\eta' = 2 \times 1.2 \times 10^{-3} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$$

Отже, щоб швидкість осадження зменшилася вдвічі, в'язкість рідини потрібно збільшити у 2 рази.

Висновки:

1. **Швидкість осадження частинок у відцентровому полі складає 4.54 мкм/с.**
2. **Концентрація заряджених частинок у колоїдному розчині становить 1.38×10^{14} частинок/м³.**
3. **Для зменшення седиментації вдвічі потрібно збільшити в'язкість середовища у 2 рази.**

Практичне заняття №13

Задача 1

Нехай на металевій поверхні, зануреній у електроліт, локальними вимірюваннями було встановлено, що між деякими ділянками виникає різниця потенціалів $\Delta V = 0.3\text{В}$. При цьому відомо, що питомий опір (резистивність) розчину становить $\rho = 150\Omega\cdot\text{см}$, а характерна відстань між цими ділянками – $d = 0.1\text{см}$. Припустимо, що площа контакту (ділянка, через яку протікає струм) складає $A = 1\text{см}^2$.

Завдання:

1. Визначити опір R між цими ділянками за законом Ома для матеріалу, використовуючи питомий опір.
2. Обчислити струм I (і відповідну щільність струму j у А/см^2), який би протікав через цю ділянку.
3. Порівняти отримане значення щільності струму з типовим пороговим значенням для локальної корозії (наприклад, $1 \times 10^{-5}\text{А/см}^2$) та визначити, чи можна очікувати виникнення локальної корозії.

Розв'язок:

1. Обчислення опору R

Опір електроліту між двома ділянками можна приблизно визначити за формулою:

$$R = \frac{\rho d}{A}$$

де:

- $\rho = 150\Omega\cdot\text{см}$ – питомий опір розчину,
- $d = 0.1\text{см}$ – відстань між ділянками,
- $A = 1\text{см}^2$ – площа поперечного перерізу.

Отже,

$$R = \frac{150 \times 0.1}{1} = 15 \, \Omega.$$

2. Обчислення струму I і щільності струму j

За законом Ома струм I визначається як:

$$I = \frac{\Delta V}{R}.$$

Підставивши значення отримаємо:

$$I = \frac{0.3 \, \text{В}}{15 \, \Omega} = 0.02 \, \text{А}.$$

Оскільки площа, через яку протікає струм, складає $1 \, \text{см}^2$, густина струму:

$$j = \frac{I}{A} = \frac{0.02 \, \text{А}}{1 \, \text{см}^2} = 0.02 \, \text{А/см}^2.$$

3. Аналіз отриманого значення

Типові порогові значення щільності струму, при яких може виникати локальна корозія, знаходяться в діапазоні приблизно 10^{-6} – $10^{-5} \, \text{А/см}^2$. Отримане значення $j = 0.02 \, \text{А/см}^2 = 2 \times 10^{-2} \, \text{А/см}^2$, значно перевищує величину $1 \times 10^{-5} \, \text{А/см}^2$ (на кілька порядків).

Відповідь та висновок:

1. Опір розчину між ділянками $R \approx 15 \, \Omega$.
2. Струм, що протікає через цю ділянку, становить $I \approx 0.02 \, \text{А}$, що відповідає щільності струму $j \approx 0.02 \, \text{А/см}^2$.
3. Оскільки отримане значення щільності струму ($0.02 \, \text{А/см}^2$) значно перевищує типовий поріг $1 \times 10^{-5} \, \text{А/см}^2$, можна очікувати, що умови сприятимуть виникненню локальної корозії на ділянках з такою різницею потенціалів.

Таким чином, за заданих умов потенціал між ділянками спричинить значний струмовий потік, що, ймовірно, призведе до локальної корозії металевої поверхні.

Умова задачі (розширена версія)

На металевій поверхні, зануреній у електроліт, локально вимірюють різницю потенціалів $\Delta V = 0.3$ В між двома ділянками, що розташовані на відстані $d = 0.1$ см одна від одної. Площа контакту цих ділянок становить $A = 1$ см², а питомий опір електроліту – $\rho = 150$ $\Omega \cdot \text{см}$. За простим законом Ома (без врахування поляризації) опір між ділянками визначається як

$$R = \frac{\rho d}{A},$$

а відповідний струм – $I_{\text{Ом}} = \Delta V / R$.

Проте, на цих ділянках протікають електрохімічні реакції:

- на аноді відбувається окислення, а на катоді – відновлення;
- обмінна (експериментальна) густина струму для реакцій становить $j_0 = 1.0 \times 10^{-6}$ А/см²;
- поляризаційні характеристики описуються рівнянням Тафеля з наступними нахилами:
 - анодний: $\beta_a = 0.12$ В/декаду,
 - катодний: $\beta_c = 0.10$ В/декаду.

Припустимо, що для забезпечення протікання струму загальна прикладена різниця потенціалів розподіляється рівномірно на анодну та катодну частину, тобто кожна реакція має перенапруження $\eta_a = \eta_c = 0.15$ В. За рівнянням Тафеля для сильної поляризації в десятковій шкалі записують:

$$\log_{10} j_a = \log_{10} j_0 + \frac{\eta_a}{\beta_a} \quad \text{і} \quad \log_{10} |j_c| = \log_{10} j_0 + \frac{\eta_c}{\beta_c}.$$

При рівноважних умовах (анодний струм дорівнює катодному за модулем) чистий струм I_{net} буде визначатися сумою (з врахуванням знаків) цих внесків, а також необхідно, щоб:

$$\Delta V = I R + \eta_a + \eta_c.$$

Завдання:

1. Обчислити опір R за омичним законом.
2. За умови, що $\Delta V = I R + \eta_a + \eta_c$ та що поляризаційні перенапруження визначаються Тафелевими залежностями, знайти густину струму j (при $A = 1 \text{ см}^2$):

$$\Delta V - I R = (\beta_a + \beta_c) \log_{10} \left(\frac{j}{j_0} \right).$$

3. Порівняти отриманий струм із простим омичним розрахунком.

Розв'язок:

1. Обчислення опору R

За законом Ома для матеріалу з питомим опором:

$$R = \frac{\rho d}{A} = \frac{150 \Omega \cdot \text{см} \times 0.1 \text{ см}}{1 \text{ см}^2} = 15 \Omega.$$

2. Визначення густини струму з урахуванням поляризаційних втрат

Нехай $I = j$ (адже $A = 1 \text{ см}^2$). Загальна прикладена різниця потенціалів повинна поділятися на омичне падіння та поляризаційні втрати:

$$\Delta V = I R + \eta_a + \eta_c.$$

За умовою, $\eta_a = \eta_c = 0.15 \text{ В}$, отже,

$$\Delta V = I R + 0.15 + 0.15 = I R + 0.3 \text{ В}.$$

Оскільки $\Delta V = 0.3 \text{ В}$, тоді:

$$0.3 = I R + 0.3 \Rightarrow I R = 0.$$

Це означало б, що при строго симетричному розподілі всієї прикладеної напруги на поляризаційні процеси не залишається "вільного" потенціалу для омічного падіння, що відповідно призводить до дуже малої величини струму. Щоб знайти густину струму, врахуємо співвідношення Тафеля.

Для кожної реакції (анодної та катодної) маємо:

$$\log_{10} j_a = \log_{10} j_0 + \frac{\eta_a}{\beta_a} \quad \log_{10} |j_c| = \log_{10} j_0 + \frac{\eta_c}{\beta_c}.$$

Підставимо:

- $j_0 = 1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,
- $\eta_a = 0.15 \text{ В}, \beta_a = 0.12 \text{ В/декаду} \Rightarrow \frac{\eta_a}{\beta_a} = \frac{0.15}{0.12} = 1.25$,
- $\eta_c = 0.15 \text{ В}, \beta_c = 0.10 \text{ В/декаду} \Rightarrow \frac{\eta_c}{\beta_c} = \frac{0.15}{0.10} = 1.5$.

Отже, для аноду:

$$\log_{10} j_a = -6 + 1.25 = -4.75 \Rightarrow j_a = 10^{-4.75} \approx 1.78 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2.$$

Для катоду:

$$\log_{10} |j_c| = -6 + 1.5 = -4.5 \Rightarrow |j_c| = 10^{-4.5} \approx 3.16 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2.$$

При рівновазі, для стаціонарного стану анодний і катодний струми повинні бути рівними за модулем. Оскільки реакції протікають паралельно, «чистий» струм буде їх різницею. Якщо обидва процеси беруть участь у корозії, то чистий струм (що визначає швидкість корозії) буде дорівнювати:

$$j_{\text{net}} = j_a - |j_c|.$$

Отже,

$$j_{\text{net}} = 1.78 \times 10^{-5} - 3.16 \times 10^{-5} = -1.38 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2.$$

(За модулем, $1.38 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.)

Якщо площа контакту $A = 1 \text{ cm}^2$, то чистий струм:

$$I_{\text{net}} \approx 1.38 \times 10^{-5} \text{ A}.$$

При цьому, за простим омичним розрахунком (ігноруючи поляризаційні втрати) ми б отримали:

$$I_{\text{Ом}} = \frac{\Delta V}{R} = \frac{0.3 \text{ В}}{15 \Omega} = 0.02 \text{ А},$$

що відповідає значенню густини струму 0.02 А/см^2 .

3. Порівняння і висновок

- **За законом Ома:**

$$I_{\text{Ом}} \approx 0.02 \text{ А (або } 0.02 \text{ А/см}^2\text{)}.$$

- **За врахуванням поляризації (Тафелеві складові):**

$$I_{\text{net}} \approx 1.38 \times 10^{-5} \text{ А (або } 1.38 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2\text{)}.$$

Таким чином, коли враховуються поляризаційні втрати на аноді та катоді, прикладена різниця потенціалів практично витрачається на подолання поляризаційних бар'єрів, і "вільний" струм (який спричинює корозію) стає на кілька порядків меншим.

Відповідь:

1. За простим омичним законом опір розраховано як $R = 15 \Omega$; якщо б електрохімічні процеси не впливали, струм дорівнював $I_{\text{Ом}} \approx 0.02 \text{ А}$ (тобто щільність 0.02 А/см^2).
2. Враховуючи поляризаційні ефекти за Тафелевими залежностями, анодна густина струму складає приблизно $1.78 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$, а катодна – $3.16 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$; балансуючи їх, чистий струм становить приблизно $1.38 \times 10^{-5} \text{ А}$ (або $1.38 \times 10^{-5} \text{ А/см}^2$).
3. Тобто, врахування поляризаційних втрат призводить до значного зниження струму локальної корозії – замість 0.02 А за законом Ома протікає лише приблизно $1.38 \times 10^{-5} \text{ А}$. Це демонструє, що для протікання реакцій необхідно, щоб прикладена різниця потенціалів

перевищувала суму омичних і поляризаційних втрат, а при рівновазі анодний і катодний струми компенсують один одного, що суттєво знижує чистий струмовий потік.

Задача 2

Нехай на металевій поверхні в електроліті існує локальна різниця потенціалів між двома ділянками, яка становить $\Delta V = 0.3\text{В}$. Відомо, що питомий опір (резистивність) електроліту становить $\rho = 150\ \Omega \cdot \text{см}$, а ефективна площа контакту між цими ділянками – $A = 1\ \text{см}^2$.

Припустимо, що опір між цими ділянками визначається за законом Ома для матеріалу:

$$R = \frac{\rho d}{A},$$

де d – відстань між ділянками.

Щоб струм міг протікати, прикладена різниця потенціалів повинна подолати опір між ділянками. Якщо ж опір стане таким високим, що $R > \Delta V$ (за умови, що величини порівнюються в певних одиницях, наприклад, при встановленій нормі струму малий струм стає практично нульовим), то електрохімічні реакції не зможуть протікати. Тобто, для практичного припинення протікання струму (і, відповідно, локальної корозії) слід, щоб:

$$R \geq \Delta V.$$

Завдання:

Знайдіть мінімальну відстань $d_{\min}$ між ділянками, при якій опір R буде не меншим за ΔV .

Розв'язок:

1. Запишемо формулу опору:

$$R = \frac{\rho d}{A}.$$

Встановимо умову, за якої опір дорівнює прикладеній різниці потенціалів (це буде граничним випадком):

$$\frac{\rho d_{\min}}{A} = \Delta V.$$

2. Розв'яжемо рівняння відносно $d_{\min}$:

$$d_{\min} = \frac{\Delta V \cdot A}{\rho}.$$

Підставимо числові значення:

- $\Delta V = 0.3 \text{ В},$
- $A = 1 \text{ см}^2,$
- $\rho = 150 \text{ } \Omega \cdot \text{см}.$

$$d_{\min} = \frac{0.3 \text{ В} \times 1 \text{ см}^2}{150 \text{ } \Omega \cdot \text{см}}.$$

Обчислимо:

$$d_{\min} = \frac{0.3}{150} \text{ см} = 0.002 \text{ см}.$$

Переведемо 0.002 см в мікрометри:

$$0.002 \text{ см} = 0.02 \text{ мм} = 20 \text{ } \mu\text{м}.$$

Відповідь та коментар:

Мінімальна відстань $d_{\min}$ між ділянками, при якій опір між ними становитиме $R = \Delta V$, дорівнює **20 мікрометрів**.

Коментар:

Це означає, що якщо ділянки металевої поверхні розділені на відстані більше 20 мікрометрів, опір електроліту між ними стане вищим за прикладену різницю потенціалів (0.3 В). При таких умовах потенціал, який може бути "розвинений" для протікання струму, буде занадто малим, що може значно знизити або

повністю припинити локальні електрохімічні реакції (та, відповідно, локальну корозію).

Ця задача ілюструє, як геометрія електролітичної системи (відстань між активними ділянками) може впливати на ефективність протікання електричного струму та, як наслідок, на корозійні процеси.

Задача 3

Нехай струм, що видається системою катодного захисту, становить $I = 5$ А. Потенціальний спад у електроліті, спричинений розподілом цього струму, можна апроксимувати рівнянням (при точковому джерелі струму):

$$\Delta E(r) = \frac{I}{2\pi\sigma r},$$

де

- $\Delta E(r)$ – спад потенціалу на відстані r від конструкції,
- σ – електропровідність електроліту (См),
- r – відстань від конструкції.

Для ефективного захисту потрібно, щоб потенціальний спад не перевищував критичне значення $\Delta E_{\text{кр}} = 0.1$ В. Тобто, для захисного радіуса r_{max} має виконуватися:

$$\Delta E(r_{\text{max}}) = \frac{I}{2\pi\sigma r_{\text{max}}} = 0.1 \text{ В.}$$

Звідси знаходимо r_{max} :

$$r_{\text{max}} = \frac{I}{2\pi\sigma \Delta E_{\text{кр}}}.$$

(а) Розрахунок для річної води

Припустимо, що електропровідність річної води становить, наприклад, $\sigma_{\text{річна}} = 1$ См. Тоді

$$r_{\text{max, річна}} = \frac{5 \text{ А}}{2\pi \times 1 \text{ См} \times 0.1 \text{ В}} = \frac{5}{0.2\pi} \text{ м} \approx \frac{5}{0.628} \text{ м} \approx 7.96 \text{ м.}$$

(б) Розрахунок для морської води

Для морської води електропровідність значно вища. Припустимо, що $\sigma_{\text{морська}} = 5 \text{ См}$. Тоді

$$r_{\text{max, морська}} = \frac{5 \text{ А}}{2\pi \times 5 \text{ См} \times 0.1 \text{ В}} = \frac{5}{(2\pi \times 0.5)} \text{ м} = \frac{5}{\pi} \text{ м} \approx \frac{5}{3.14} \text{ м} \approx 1.59 \text{ м}.$$

Висновки:

- У річній воді (нижча електропровідність) захисний радіус протектора становить приблизно **8 м**.
- У морській воді (вища електропровідність) захисний радіус складає близько **1.6 м**.

Це означає, що при однаковому струмовому навантаженні система катодного захисту покриває більшу область у водах з нижчою електропровідністю, а в морській воді через високу електропровідність потенціальний спад різко зменшується із збільшенням відстані, тому захисний радіус набагато менший.

Практичне заняття №14

Задача 1

В електрохімічному 3D-друці нікелю використовується густина струму $j = 10 \text{ мА/см}^2$. Визначити швидкість росту шару (нм/с), якщо $M = 58,7 \text{ г/моль}$, $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$, $n = 2$.

Розв'язок:

За законом Фарадея:

$$v = \frac{jM}{nF\rho}$$

Обчислимо підставивши значення:

$$v = \frac{0,01 \cdot 58,7}{2 \cdot 96485 \cdot 8,9} \approx 3,4 \times 10^{-7} \text{ см/с}$$

Відповідь: $v \approx 3,4 \text{ нм/с}$

Задача 2

Скільки часу потрібно, щоб надрукувати стовпчик висотою 20 мкм, діаметром 2 мкм при струмі $I = 1 \text{ мА}$?

Розв'язок:

1. Об'єм циліндра:

$$V = \pi r^2 h$$

2. Переведемо в сантиметри:

$$r = 1 \text{ мкм} = 10^{-4} \text{ см}, h = 20 \text{ мкм} = 2 \times 10^{-3} \text{ см}$$

3. Підставляємо значення і розраховуємо об'єм:

$$V \approx 6,28 \times 10^{-11} \text{ см}^3$$

4. Обчислюємо масу:

$$m = \rho V \approx 8,9 \cdot 6,28 \times 10^{-11} \approx 5,6 \times 10^{-10} \text{ г}$$

5. За законом Фарадея знаходимо час осадження:

$$t = \frac{mnF}{MI}$$

$$t \approx \frac{5.6 \times 10^{-10} \cdot 2 \cdot 96485}{58.7 \cdot 10^{-6}} \approx 1.8 \text{ с}$$

Відповідь: $t \approx 1.8 \text{ с}$

Задача 3:

У процесі осадження тільки 75% струму йде на метал. Як зміниться швидкість росту та час синтезу (із задачі 2)?

Розв'язок:

$$v' = 0.75v$$

$$t' = \frac{t}{0.75} \approx 2.4 \text{ с}$$

Відповідь: $t \approx 2.4 \text{ с}$

Задача 4:

При напрузі $U = 2$ визначити енергію, необхідну для виготовлення структури із задачі 2.

Розв'язок:

$$W = UIt = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 1.8 \approx 3.6 \times 10^{-6} \text{ Дж}$$

Відповідь: $W = 3.6 \times 10^{-6} \text{ Дж}$

Задача 5:

Визначити граничну густину струму, якщо відомо:

- $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
- $C = 0.01 \text{ моль/л}$

- $\delta = 50 \mu\text{м}$

Чи можливий режим із задачі 1?

Розв'язок:

1. За законом Фарадея:

$$j_{lim} = \frac{nFDC}{\delta}$$

2. Переведемо концентрацію в моль/см³:

$$C = 0.01 \text{ моль/л} = 10^{-5} \text{ моль/см}^3$$

3. Переведемо в сантиметри:

$$\delta = 50 \mu\text{м} = 5 \times 10^{-3} \text{ см}$$

4. Підставляємо значення:

$$j_{lim} \approx \frac{2 \cdot 96485 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-5}}{5 \times 10^{-3}} \approx 3,9 \times 10^{-3} \text{ А/см}^2$$

Відповідь: $j_{lim} \approx 3,9 \times 10^{-3} \text{ А/см}^2$. Менше ніж $0,01 \text{ А/см}^2 \rightarrow$ режим неможливий

Задача 6:

Як зміниться граничний струм, якщо товщина дифузійного шару зменшиться до 10 мкм? Чи можливий режим із задачі 1?

Розв'язок:

1. За законом Фарадея:

$$j_{lim} = \frac{nFDC}{\delta}$$

2. Переведемо в сантиметри:

$$\delta = 10 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-3} \text{ см}$$

3. Підставляємо значення у формулу і обчислюємо.

Відповідь: $j_{lim} \approx 1,9 \times 10^{-2} \text{ А/см}^2$. Режим уже можливий.

Задача 7:

Для металу $j_0 = 10^{-6} \text{ А/см}^2$, $\beta = 0,12 \text{ В}$ знайти реальну густину струму при перенапрузі $\eta = 0,3 \text{ В}$. Порівняти із заданою в задачі 1.

Розв'язок:

1. Закон Тафеля:

$$\log j = \log j_0 + \frac{\eta}{\beta}$$

2. Підставляємо значення:

$$\log j = -6 + \frac{0,3}{0,12} = -6 + 2,5 = -3,5$$

$$j \approx 3,2 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$$

Відповідь: $j \approx 3,2 \times 10^{-4} \text{ А/см}^2$. Кінетика не обмежує (значно більше за 0,01).

Задача 8:

Визначити, що обмежує процес кінетика чи масоперенос? (порівняти результати задач 5 і 7).

Розв'язок:

- Кінетика (в задачі 7) 3×10^{-4}
- Масоперенос (в задачі 5) 4×10^{-3}

Реальний струм:

$$j \approx j_{lim}$$

Відповідь: Обмеження — процес масопереносу.

Задача 9:

Оцінити мінімальний радіус осадження, якщо $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, час імпульсу 0,01 с.

Розв'язок:

Довжина дифузії:

$$l \sim \sqrt{Dt}$$

То, при $t = 0,01 \text{ с}$:

$$l \approx \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-2}} \approx 3 \times 10^{-4} \text{ см} = 3 \text{ мкм.}$$

Відповідь: $l \approx 3 \text{ мкм.}$

Задача 10:

Потрібно надрукувати куб із міді, розміри якого $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$. Площа локального осадження $1 \times 1 \text{ мм} = 0,01 \text{ см}^2$, товщина шару за один прохід

$\Delta h = 3,4 \text{ нм} = 3,4 \times 10^{-7} \text{ см}$ (із попередньої задачі).

Розв'язок:

1. Загальний об'єм об'єкта:

$$V = 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1 \text{ см}^3$$

2. Об'єм, що осаджується за один прохід:

$$V_{\text{шар}} = A \cdot \Delta h$$

3. Підставляємо значення:

$$V_{\text{шар}} = 0,01 \cdot 3,4 \times 10^{-7} = 3,4 \times 10^{-9} \text{ см}^3$$

4. Кількість проходів:

$$N = \frac{V}{V_{\text{шар}}} = \frac{1}{3,4 \times 10^{-9}} \approx 2,94 \times 10^8$$

Це майже 300 мільйонів проходів.

5. Час одного проходження. З попередніх задач: швидкість росту: $v = 3,4 \text{ нм/с}$.

Отже:

$$t_{\text{шар}} = \frac{\Delta h}{v} = 1 \text{ с}$$

Загальний час друку:

$$t_{\text{заг}} = N \cdot t_{\text{шар}} \approx 2,94 \times 10^8 \text{ с}$$

Переводимо:

$$t \approx \frac{2,94 \times 10^8}{3600} \approx 8,2 \times 10^4 \text{ год} \approx 3400 \text{ днів} \approx 9,3 \text{ років}$$

Відповідь: час друку: ~ 9 років

Задача 11:

Потрібно надрукувати мідний куб розміром $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$. У базовому режимі (з попередньої задачі), де площа осадження $A = 1 \text{ мм}^2 = 0,01 \text{ см}^2$ швидкість росту $v = 3,4 \text{ нм/с}$, час друку: ≈ 9 років. Початкова густина струму $j = 0,01 \text{ А/см}^2$, гранична густина струму $j_{\text{lim}} = 0,02 \text{ А/см}^2$, $V_{\text{с}} = 100\%$. Потрібно зменшити час друку у 1000 разів (до $\sim 3-4$ днів). Для цього дозволяється змінювати густина струму, площу осадження, товщину шару (через зміну режиму), масоперенос (тобто граничний струм)

Розв'язок:

1. Наскільки треба прискорити процес:

$$k = 1000$$

Оскільки:

$$t \sim \frac{1}{(A \cdot v)}$$

то потрібно:

$$A \cdot v \uparrow \text{у } 1000 \text{ разів}$$

2. Обмеження по струму:

$$v \sim j$$

Але:

$$j_{max} = j_{lim} = 0.02$$

Було:

$$j = 0.01$$

максимум:

$$v \uparrow \text{у } 2 \text{ рази}$$

3. Решта — через площу:

Потрібно:

$$1000/2 = 500$$

Отже, площу треба збільшити у 500 разів.

4. Нова площа

$$A' = 0.01 \cdot 500 = 5 \text{ см}^2$$

5. Фізичний сенс

Це означає:

- або масив електродів
- або “паралельний друк”
- або перехід до площинного осадження

Відповідь:

Щоб зменшити час у 1000 разів необхідно:

- збільшити густину струму до граничної $\rightarrow \times 2$
- збільшити площу осадження $\rightarrow \times 500$

$$t_{\text{новий}} \approx \frac{9 \text{ років}}{1000} \approx 3,3 \text{ дні.}$$

Список літературних джерел

1. Пилипчук Л. Л. Наноматеріали в хімії та фармації : навч.-метод. посіб. / Л. Л. Пилипчук, В. М. Близнюк. – Херсон : Олди-плюс, 2020. – 166 с.
2. The delivery of nanoparticles / A. A. Hashim. – InTech : Croatia, 2012. – 552 p.
3. Synthesis and properties of the arrays of magnetically functionalized carbon nanotubes / V. Labunov, A. Prudnikava, K. Yanushkevich et al. // Carbon nanotubes applications on electron devices. – InTech, 2011. – P. 71–104.
4. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Л.: Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
5. Marianna Foldvari, Mukasa Bagonluri. Carbon nanotubes as functional excipients for nanomedicines: I. pharmaceutical properties. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, Volume 4, Issue 3, 2008, P.173-182, ISSN 1549-9634, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2008.04.002>.
6. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/6770/nanosistemi-dostavki-likiv>
7. Heredero-Bermejo, I., Hernandez-Ros, J. M., Sanchez-Gartia, L., Maly, M., VerduExposito, C., et al. (2018). Antimicrobial properties of ammonium and guanidine carbosilane dendrimers and dendrons. European Polymer Journal, 101, 231-240. <https://doi.org/10.1016/i.eurpolymj.2018.02.025>.
8. Наноматеріали і нанотехнології: підруч. для студентів ВНЗ / В. О. Богуслаєв, О. Я. Качан, Н. Є. Калініна та ін. ; під заг. ред. В. О. Богуслаєва. – Запоріжжя : АТ "Мотор Січ", 2015. – 202 с.
9. Панченко С.П. Функціональні наноматеріали. Конспект лекцій для здобувачів ступеня бакалавра спеціальності 132 Матеріалознавство / С.П. Панченко; Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Д. : НТУ «ДП», 2022. – 47 с.
10. Проценко І. Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки: навч. посібн. / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : СумДУ, 2004. – 108 с.
11. Наноматеріалознавство і нанотехнології: навч. посіб. / А. І. Кондир ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". - Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2016. -450 с.

12. Frédéric Cambier. Production of catalysts with an inductive atmospheric plasmatorch. Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, Volume 162, 2006, P.243-250.
13. Савченко І.О. Нанохімія та нанотехнології: підручник / І. О. Савченко. – Київ : ВПЦ Київський ун-т, 2019. – 448 с.
14. Стрельцова О. О. Колоїдна хімія: навч.-метод. посіб. для студентів спец. 226 «Фармація, промислова фармація» / О. О. Стрельцова, А. Ф. Тимчук, К. М. Менчук. – Одеса: Одес. нац. ун-т імені І. І. Мечникова, 2021.–128 с.
15. Костржицький А. І., Калінков О. Ю., Тіщенко В. М., Берегова О. М. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. – К.: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
16. Фізична та колоїдна хімія: базовий підруч. для студ. вищ. фармац. навч. закл. (фармац. ф-тів) IV рівня акредитації / В. І. Кабачний, Л. Д. Грицан, Т. О. Томаровська та ін.; за заг. ред. В. І. Кабачного. – 2-ге вид., перероб. та доп. – Харків : НФаУ : Золоті сторінки, 2015. – 432 с. – (Національний підручник).
17. Павар А. П. “Зелений” синтез наночастинок срібла з цілого рослинного екстракту, їх фізичні характеристики, антиоксидантні та антибактеріальні властивості / А. П. Павар, К. С. Нактоде, А. Дж. Мунголе // Фізика і хімія твердого тіла. - 2023. - Т. 24. - № 4. - С. 640-649.
18. Мchedlov-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
19. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Підручник. — Пер. з рос. В.П. Ріжко. — К.: Либідь, 1993. — 544 с. ISBN: 5-325-00139-6.
20. Основи електрохімії: навч. посіб./ О. В. Кислова, І. С. Макєєва. – К.: КНУТД, 2017. – 128 с. ISBN 978-966-7972-95-0.
21. Дупляк І.Я. Йодид- і бромід-допантна модифікація нанопористих вуглеців та поліаніліну для псевдоконденсаторів. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. 2017. Львів. 148 с.

22. Polcari David, Dauphin-Ducharme Philippe, Mauzeroll Janine. Scanning Electrochemical Microscopy: A Comprehensive Review of Experimental Parameters from 1989 to 2015. V.116. Chemical reviews.
23. Завражна О. М. Основи нанотехнологій : навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів/ О. М. Завражна, О. О. Пасько, А. І. Салтикова. – Суми: Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. – 184 с.
24. Наноструктури та нанокapsули [Електронний ресурс]: конспект лекцій з дисципліни «Наноструктури та нанокapsули» для студентів спеціальності 163 «Біомедична інженерія» всіх форм навчання / уклад. О. М. Сорочан. – Маріуполь : ПДТУ, 2019. – 86 с.
25. Cosmin Laslau, David E. Williams, Jadranka Travas-Sejdic. The application of nanopipettes to conducting polymer fabrication, imaging and electrochemical characterization. Progress in Polymer Science. V.37, I.9, 2012, P. 1177-1191.
26. Lu Liu, Hui Zhou, Hongyu Chen, Zhiming Wang, Rongliang Ma, Xin Du, and Meiqin Zhang. Particle Size -Tunable Polydopamine Nanoparticles for Optical and Electrochemical Imaging of Latent Fingerprints on Various Surfaces/ *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024, 16 (28), P.37265-37274.
27. Xiaocui Zhao, Simon Lam, Jana Jass, Zhifeng Ding. Scanning electrochemical microscopy of single human urinary bladder cells using reactive oxygen species as probe of inflammatory response/ *Electrochemistry Communications*, V.12, I.6, 2010, P.773-776.
28. <https://labornite.hu/alaptudomanyok-eszkozei/>
29. Xu, J., Ren, W., Lian, Z. et al. A review: development of the askless localized electrochemical deposition technology. *Int J AdvManufTechnol*, 110, 1731–1757 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05799-5>.