

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

Т. А. Донцова

О. І. Янушевська

С. О. Кирій

СУЧАСНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ І ВИКОРИСТАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для здобувачів ступеня доктора філософії,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Рецензенти: *Клименко-Мешкова Н. А.* заступник директора з наукової роботи, д-р хім. наук, проф., Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України

Рудь О. Д. завідувач відділу Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, професор, д-р фіз.-мат. наук

Відповідальний редактор *Патриляк Л. К.* д-р тех. наук, проф.

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 8 від 04.10.2021 р.)

Електронне мережне навчальне видання

Укладачі:

*Донцова Тетяна Анатоліївна, доктор технічних наук, доцент
Янушевська Олена Іванівна, кандидат технічних наук, доцент
Кирій Світлана Олександрівна, кандидат технічних наук, старший викладач*

СУЧАСНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ І ВИКОРИСТАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів [Електронний ресурс]: підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» / Уклад: Т. А. Донцова, О. І. Янушевська, С. О. Кирій ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 3,84 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 92 с.

У підручнику розглянуто сучасні технології синтезу неорганічних речовин для різних галузей промисловості, зокрема, методи одержання неорганічних матеріалів високого ступеню чистоти, що розглядаються в рамках дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів». Запропоновано теоретичні відомості одержання неорганічних речовин рідкофазними, газофазними, високо- та низкотемпературними методами. Наведено рекомендовані теми для виконання лабораторних робіт та питання для самоконтролю знань. Додатково у підручнику висвітлено рекомендації щодо самостійного вивчення дисципліни. У підручнику також викладено додатковий матеріал, що сприяє більш глибокому опануванню дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів», а також сприяє повному засвоєнню курсу за умови дистанційного вивчення дисципліни. Підручник призначений для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», а також науково-педагогічних працівників.

© Т. А. Донцова, О. І. Янушевська, С. О. Кирій 2021

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ОТРИМАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З РОЗЧИНІВ	8
1.1 Основні закономірності синтезу неорганічних речовин хімічним осадженням	8
1.2 Особливості одержання матеріалів золь-гель технологією.....	12
1.3 Гідротермальний метод синтезу.....	23
1.4 Інші методи.....	26
Запитання для самоконтролю знань.....	29
2 ТЕХНОЛОГІЯ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗУ	30
2.1 Метод PVD.....	30
2.2 Метод CVD	32
Запитання для самоконтролю знань.....	38
3 ІОНООБМІННИЙ СИНТЕЗ	40
3.1 Теорія електролітичної дисоціації та іонна рівновага у розчинах слабких електролітів	40
3.2 Основні закономірності іонообмінного синтезу.....	45
3.3 Характеристика та властивості іонітів.....	47
3.4 Загальні закономірності іонного обміну	50
3.5 Типи систем іонообмінного синтезу	52
Запитання для самоконтролю знань.....	60
4 ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У РОЗПЛАВІ.....	62
4.1 Вирощування монокристалів безтигельними та тигельними методами	64

Запитання для самоконтролю знань.....	69
5 СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР.....	70
5.1 Основні закономірності процесів взаємодії реагентів за низьких температур	73
5.1.1 Отримання зразків на холодній поверхні.....	74
5.1.2 Методи препаративної і матричної кріохімії.....	76
5.2 Кріохімія у нанотехнологіях.....	77
5.3 Застосування кріохімічної технології у різних галузях промисловості.....	83
Запитання для самоконтролю знань.....	86
6 ОСОБЛИВОСТІ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ.....	88
7 ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАНЯТТЯ ТА САМОСТІЙНА РОБОТА.....	90
ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА.....	91

ВСТУП

Підручник розроблено згідно з навчальним планом підготовки здобувачів вищої освіти рівня PhD (майбутніх Докторів Філософії) з дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів», яка належить до навчальних дисциплін професійної підготовки і є базовою для профільюючих дисциплін у навчальному плані підготовки для таких здобувачів спеціальності 161 «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення». Матеріал підручника базується на глибокому знанні хімії неорганічних речовин, технологічних процесів перебігу хімічних реакцій в твердому, розплавленому, газоподібному та рідкому стані, закономірностях утворення неорганічних речовин.

Основною **метою** дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів» є поглиблення знань здобувачів вищої освіти рівня PhD в області теорії синтезу неорганічних речовин, систематизація набутих компетентностей щодо вибору способів синтезу наноматеріалів та металоксидних систем різного генезису та ступеню чистоти, формування методологічних навичок проведення експерименту в лабораторних умовах, деталізація особливостей методики неорганічного синтезу. Підручник спрямований на розвиток творчого мислення майбутніх Докторів Філософії, вміння опрацьовувати теоретичну інформацію з метою формування свого індивідуального підходу щодо вибору методу синтезу неорганічних матеріалів цільового призначення в рамках виконання своїх наукових задач. Матеріал підручника викладено з урахуванням необхідних рекомендацій, необхідних для планування експерименту в лабораторних умовах, і призначено сформулювати у здобувачів вищої освіти рівня PhD досвід у новітніх методах одержання неорганічних матеріалів.

У результаті засвоєння дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів» кожен здобувач вищої освіти рівня PhD повинен **знати** основні способи одержання неорганічних матеріалів

різного призначення методами хімічного осадження та золь-гель технологією з рідкої фази; методами комплексонатної гомогенізації та спалювання нітрат-органічних прекурсорів; методами синтезу функціональних матеріалів з газової фази; основи іонообмінного синтезу; особливості високотемпературних та низькотемпературних технологій синтезу.

Підручник спрямований на формування **вміння** працювати з літературними джерелами, опрацьовувати та узагальнювати отриману інформацію, обґрунтовувати свою власну точку зору щодо вибору напрямку реалізації своїх творчих задумів під час виконання науково-дослідницької роботи, планувати етапи виконання експерименту.

Результатом засвоєння матеріалу дисципліни повинен стати теоретичний та практичний **досвід** постановки задачі власного наукового дослідження, **уявлення** про методи та способи реалізації експерименту в лабораторних умовах, **навички** виконання необхідних розрахунків та обчислювань щодо належної обробки інформації результатів досліджень.

У межах дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів» окрім лекційних занять передбачено лабораторні заняття, тому у підручнику додатково наведено методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт.

Згідно з програмами для вивчення дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів» здобувачі вищої освіти рівня PhD самостійно готують аналітичний огляд з презентацією в середовищі Power Point, для чого в підручнику наведено рекомендації щодо його підготовки. Наведені рекомендації до виконання курсової роботи дозволять якісно виконати самостійні наукові дослідження. За умови дистанційного вивчення дисципліни висвітлено рекомендації щодо самостійного опанування матеріалу дисципліни.

Отже, підручник навіть під час самостійного вивчення дисципліни дає змогу здобувачам вищої освіти рівня PhD опанувати теоретичні знання з основ теорії й методів хіміко-технологічних досліджень в технології тонкого

неорганічного синтезу, набути сучасних уявлень про перспективи і основи нанотехнологій, принципи моніторингу, оцінки впливу хімічних технологій на стан природного середовища й охорону живої природи, знання й застосування на практиці принципів побудови екологічно чистих виробництв, розуміння соціальних і екологічних наслідків своєї професійної діяльності, що допомагає їм орієнтуватися у прикладних аспектах одержання функціональних матеріалів, таких як «розумні» матеріали, біоматеріали, композиційні матеріали, наноматеріали, які використовують у різних галузях промисловості та повсякденному побуті. Матеріал, викладений у підручнику, сприяє формуванню нового, свідомого підходу до створення інноваційних та сучасних наноматеріалів у майбутніх науковців, що є необхідною вимогою повсякдення і запорукою успішного розвитку індустрії хімічного синтезу.

1 ОТРИМАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З РОЗЧИНІВ

1.1 Основні закономірності синтезу неорганічних речовин хімічним осадженням

Метод хімічного осадження, який незважаючи на простоту виконання є по суті складним фізико-хімічним процесом, що полягає у спільному осадженні/співосадженні компонентів бажаного продукту з розчину у вигляді нерозчинних солей або гідроксидів, які далі промивають, відділяють і за необхідності прожарюють для отримання кінцевого продукту.

Найбільш поширені три типи хімічного осадження – це гідроксидний, оксалатний і карбонатний методи. Для осадження нерозчинних гідроксидів як вихідні реагенти використовуються нітрати або ацетати металів, як осаджувач – розчини аміаку або лугу. Для осадження оксалатів як вихідні реагенти використовуються також нітрати або ацетати металів, як осаджувач – суміші оксалатної кислоти з аміаком, або оксалатної кислоти з триетиламіном (або надлишком насиченого розчину оксалату амонію за фіксованої кислотності розчину). Осадження карбонатів проводиться аналогічно оксалатам. Як осаджувач карбонатних солей використовуються амонію гідрокарбонат (в надлишку), натрію карбонат або карбонат тетраметиламонію. Осадження проводять за $\text{pH} > 8$, яке створюється за допомогою розчину аміаку або натрію гідроксиду.

Незалежно від типу прекурсорів, що використовуються для хімічного осадження як в водних, так і в неводних середовищах, розрізняють наступні стадії [1]:

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

Важливою є кожна стадія хімічного осадження, тому що організація кожної з них впливає на кінцеві фізико-хімічні властивості та морфологію осаду.

Змішування вихідних реагентів – це фізичний процес переносу мас реагуючих компонентів до зближення їх один з одним, що залежить від фазового стану реагентів і умов організації їх взаємодії. Умови, які утворюються при осадженні, можуть суттєво розрізнятися і впливають на стадії процесу осадження, визначаючи властивості отриманих осадів. Взаємодія вихідних реагентів може відбуватись як в умовах гетерогенного осадження, так і гомогенного. В останньому випадку реалізуються більш м'які умови взаємодії. Це дозволяє досягати стабільності хімічних властивостей осадів. Порядок змішування може відбуватись прямим і зворотнім способом. Це, в свою чергу, впливає на гідрофільно-гідрофобні властивості осадів, що отримуються.

Наступна стадія – реакції хімічного осадження (якщо не застосовувати спеціальних заходів), як правило, перебігають за великих пересичень, далеких від рівноваги. Тому стадія хімічної взаємодії і досягнення пересичення перебігають досить швидко, майже миттєво. Після стадії пересичення настає стадія утворення твердої фази.

Наступний процес – це взаємодія осаду, що утворився, з матковим розчином – так зване старіння осаду. За умови фізичного старіння відбуваються незворотні зміни структури осаду, за хімічного – зміна хімічного складу осаду і маткового розчину в результаті їх взаємодії. Фізичне старіння може відбуватися за трьома механізмами: а) агрегування; б) рекристалізація; в) «Оствальдське дозрівання».

Агрегування частинок осадів реалізується самочинно, при цьому питома площа поверхні утвореного осаду зменшується більш ніж у 10 разів. Рекристалізація частинок осаду є основним процесом фізичного старіння і, якщо потрібно, вона може бути прискорена локальним підігрівом частинок осаду. «Оствальдське дозрівання» відбувається в низькоконцентрованих

системах. Агрегування, рекристалізацію та «Оствальдське дозрівання» можна уповільнити або призупинити введенням різних поверхнево-активних речовин, які адсорбуються на утворених частинках. При хімічному старінні з первинного аморфного осаду утворюються кристали, що характеризуються переходом метастабільних модифікацій у стабільні.

Отже, фізико-хімічні властивості осаду визначаються не тільки умовами одержання, але й складом, структурою та наявністю домішок. Наприклад, для хімічних осадів постійного складу притаманне тільки фізичне старіння, для осадів перемінного (непостійного) складу окрім фізичного старіння, характерне й хімічне старіння. Для отримання твердої фази із заданим хімічним складом і фізичними характеристиками необхідно встановлювати функціональний зв'язок структури, властивості твердої фази, що залежать від пересичення в розчині в процесі осадження, та виявляти залежність складу твердої фази від перебігу вторинних топохімічних реакцій при наступному хімічному старінні. Хімічний склад осаду перемінного складу залежить від обраного методу осадження. Якщо використовується надлишок одного з реагентів, то при хімічному старінні в розчині перебігають реакції синтезу, нейтралізації та обмінної взаємодії. Таким чином, осад перемінного складу бажано отримувати безперервним або напівперервним способом, які регулюються за стехіометричними співвідношеннями реагентів. Більш детально вплив кожної стадії на властивості та розмір речовин, що осаджуються, розглянуто в [1].

Як впливає з вищенаведеного, за допомогою хімічного осадження можна у широкому діапазоні варіювати властивостями та морфологією одержуваних частинок, проте недоліком цього методу є складність контролювання розподілу частинок за розмірами. До того ж, швидке осадження призводить до утворення крупних частинок. Для подолання цього недоліку використовують так званий метод гомогенного осадження, який полягає у тому, що осаджувач і речовина, що осаджується, знаходяться в одній фазі (розчині) і не вступають у хімічну реакцію. Процес взаємодії може

відбутися тільки за рахунок додаткової хімічної реакції (наприклад, у випадку осадження солей цирконію) – реакції гідролізу карбаміду в результаті нагрівання з утворенням гідроксиду амонію. У цьому випадку ступінь пересичення можна регулювати температурою нагрівання і, таким чином, контролювати розміри отримуваних частинок.

Методи гомогенного осадження належать до повільних технологічних процесів. Принципова їх відмінність від гетерогенних методів осадження у тому, що осаджувач не доливають до розчину, який містить іони, що осаджуються, а він повільно і поступово утворюється за рахунок додаткової хімічної реакції у всьому об'ємі розчину [2]. Гомогенним хімічним осадженням одержуються в основному високодисперсні сполуки.

Для такого методу характерно наступне – при змішуванні розчину, в якому міститься речовина, що осаджується, і реагент, який використовується як осаджувач, осадження не відбувається, внаслідок чого система залишається гомогенною. Осадження і утворення осаду реалізується тільки тоді, коли під впливом будь-якого фактору реагент-осаджувач починає змінювати хімічний склад, внаслідок чого починається осадження.

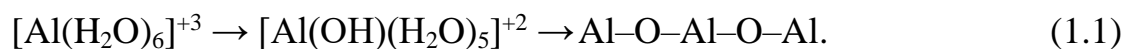
Запропоновано багато варіантів методів гомогенного осадження. Всі вони за характером організації є періодичними і різняться хімізмом процесу. Розходження хімізму пов'язано з перебігом гідролізу основної або допоміжної речовини, чи з розкладанням проміжної комплексної сполуки. Але, в цілому, розрізняють наступні варіанти гомогенного осадження [3]:

1) глибокий гідроліз основного компонента, в результаті чого утворюються продукти гідролізу;

2) гідроліз допоміжного компонента, який є лужним агентом.

Розглянемо на прикладі отримання $Al(OH)_3$. У першому випадку використовують так званий метод «викрутки». Суть способу: розбавлений розчин солі алюмінію тривалий час перемішують, при цьому відбувається гідроліз і формування продуктів гідролізу, кінцевим продуктом якого є $Al(OH)_3$. Найчастіше застосовується алюмінат натрію (розчин лужний,

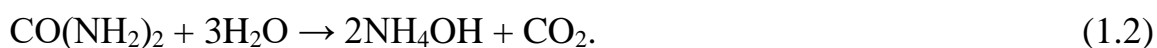
концентрація ОН-груп досить висока). з внутрішньої координаційної сфери відбувається витіснення молекул води за рахунок гідролізу іонів алюмінію і формується ряд комплексів, з утворенням твердої фази згідно реакції:



Гідроліз натрію алюмінату перебігає у всьому об'ємі при незначному пересиченні. За припущенням процес розкладання натрію алюмінату складається з таких основних етапів:

- гідроліз алюмінату натрію з утворенням зародків гідроксиду алюмінію;
- ріст і коагуляція зародків за рахунок перемішування;
- дегідратація гідроксиду алюмінію й упорядкування його кристалічної структури.

У другому випадку осадження [2] гідратованого оксиду алюмінію з його солей реалізують з використанням допоміжних речовини. Якщо систему $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ нагрівати, то карбамід розкладається на CO_2 і NH_4OH . Гідроліз карбаміду перебігає повільно навіть при нагріванні до 90 – 95 °С за реакцією:



У системі утворюється луг і, отже, зростає концентрація ОН-груп, в результаті чого починається гідроліз солі $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Чим більше концентрація ОН-груп, тим більше швидкість і, отже, ступінь гідролізу. У результаті гідролізу відбувається витіснення лігандів з внутрішньої координаційної сфери і утворення ОН-груп. У основі лежить утворення мономерних комплексних сполук. Мономери об'єднуються в димери, далі в тримери і т. д. Таким чином, утворюється тверда фаза.

1.2 Особливості одержання матеріалів золь-гель технологією

Процес, який за останні роки завоював значну популярність в області промислового синтезу матеріалів – це золь-гель технології. За допомогою цього методу успішно виробляють широкий спектр різноманітних неорганічних матеріалів. Цей метод вперше був реалізований у кінці

1800-х років та глибоко вивчається з початку 1930-х років. Інтерес до використання золь-гель методу в процесах синтезу матеріалів з новою силою відновився на початку 1970-х років, коли з'явилася можливість формувати монолітні неорганічні гелі за низьких температур і перетворювати їх в скло без застосування високотемпературного процесу плавлення. Завдяки використанню такого процесу можуть бути отримані гомогенні неорганічні оксиди матеріалів із заданими властивостями твердості, оптичної прозорості, хімічної стійкості, спеціальної пористості, і теплового опору за кімнатної температури на відміну від набагато більш високих температур плавлення, необхідних у виробництві звичайних неорганічних стекел.

Область використання таких стекел і керамічних матеріалів, отриманих золь-гель методом, визначається типом отриманих форм матеріалу, що одержані з гелю – тобто моноліти, плівки, волокна і порошки. Багато специфічних застосувань таких матеріалів включають: оптичні, захисні і пористі плівки, оптичні покриття, періодичні ізолятори, діелектричні і електричні покриття, високотемпературні надпровідники, зміцнені скловолокна, наповнювачі та каталізатори тощо [4].

У табл. 1.1 наведені деякі напрямки застосування золь-гель технології і приклади одержаних неорганічних матеріалів.

Золь-гель процеси включають формування колоїдної суспензії (золь) і гелеутворення золю в рідкій фазі (гель). Алкоксиди металів як реагенти є найбільш популярними, тому що вони легко реагують з водою. Найбільш широко використовуються алкоксиди металів, які є алкоксиланами, такі як тетраметоксидан (ТМОК) і тетраетоксидан (ТЕОС). Однак, інші алкоксиди, такі як алюмінати, титанати і борати (часто їх перед застосуванням змішують з ТЕОС) також широко використовуються в золь-гель технологіях.

Таблиця 1.1. Деякі напрямки застосування золь-гель технології і приклади одержаних матеріалів

Напрямки	Приклади	Сполуки
Електроніка	Кераміка: - діелектрики, - п'єзоелектрики, - іонні провідники, - термістори.	BaTiO ₃ , PbBiMSbO ₇ (M-Ti, Zr, Ge), LiNbO ₃ , AlO ₄ , β-Al ₂ O ₃ , Na ₂ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂ .
	Покриття: - підбілювачі, - фероелектричні, - електрохромні, - напівпровідникові.	LnO ₃ -SnO ₂ , KTiO ₃ , WO ₃ , Cd ₂ SnO ₄ .
	Волокна: - світловодні, - з ізоляторними властивостями.	SiO ₂ , BeO.
Біоматеріали	Біосумісна кераміка.	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ .
Каталіз	Носії каталізаторів, каталізатори.	SiO ₂ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , BiMoO ₂ .
Розділення, аналіз	Фільтри, мембрани.	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ .

Для опису золь-гель процесу, як правило, використовуються три реакції: гідроліз, конденсація алкоголю і конденсація води. Ця загальна схема реакцій показана на рис. 1.1. Однак, характеристики і властивості окремих золь-гелів неорганічних речовин пов'язані з низкою факторів, які впливають на швидкість гідролізу і реакції конденсації, наприклад: рН, температура і час реакції, концентрація реагентів, природа та концентрація каталізатора, молярне відношення H₂O/Me (R), температура, час витримки і сушіння. З перерахованих вище факторів найбільш важливими є: рН, природа

і концентрація каталізатора, $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}$ молярне відношення R і температура. Таким чином, контролюючи ці чинники, можна змінювати структуру і властивості неорганічних речовин в широкому діапазоні.



Рис. 1.1. Схема золь-гель процесу: гідроліз, воднева конденсація та алкогольна конденсація

Наприклад, Сакка та інші науковці відзначили, що гідроліз ТЕОС з використанням значення R у діапазоні від 1 до 2 та кислоти HCl як каталізатору дає в'язкий розчин, що «скручується». Також було показано [4], що ці розчини показують високу залежність свої характеристик від концентрації середовища, що притаманна в'язкості, та високу залежність в'язкості розчинів від величини середньої молекулярної маси розчиненого реагенту:

$$[\eta] = k \cdot (M_n) \cdot a, \quad (1.3)$$

де $[\eta]$ – кількість молекулярних фрагментів;

k – стала, що визначається експериментально;

a – стала, що залежить від умов гідролізу.

Той факт, що значення R знаходяться в діапазоні від 0,5 до 1,0, вказує на лінійні молекули, або незначною мірою розгалужені молекули, або ланцюга молекул золь з високою молекулярною масою.

Навпаки, коли значення R більше, ніж 2, і/або в процесі гідролізу використано лужні катализатори, отримуються розчини, які також схильні до «скручування». Значення n в рівнянні (1.3) коливається від 0,1 до 0,5, що свідчить про сферичну або дискову форму частинок золю. Ці результати узгоджуються з виявленими структурами молекул, які утворюються під час синтезу порошків SiO_2 . Далі показано, що в процесі гідролізу за значень R в діапазоні від 7 до 25, можуть бути отримані монодисперсні частинки золю, яким притаманна сферична форма.

У результаті гідролізу алкоксидні групи (OR) замінюються на гідроксильні групи (OH). Наступні реакції конденсації за участю силанольних груп (Si-OH) приводять до утворення силоксанових зв'язків (Si-O-Si), а також побічних продуктів: вода або спирт. У більшості випадків, конденсація продуктів починається до завершення гідролізу, однак, зміна параметрів процесу, таких як: рН, молярне відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}$ (R) і катализатор здатна загальмувати гідроліз перед початком конденсації. Окрім того, вода і алкоксиди металів не змішуються, тому використовується спільний розчинник, такий як спирт. Оскільки в результаті перебігу гідролізу кількість силоксанових зв'язків збільшується, то окремі молекули починають з'єднуватись і скупчуватись, утворюючи золь. У результаті через певний час формується гель. При сушінні, молекули рідкої фази (вода, спирт тощо), що захоплюються в процесі золеутворення, випаровуються і відбувається ущільнення розгалуженої структури гелю. Також слід підкреслити, що додавання у реакційне середовище розчинників сприяють реакціям етерифікації та полімеризації.

Вплив рН середовища на швидкість гідролізу представлено на рис. 1.2, з якого видно, що процес полімеризації поділяється на три області рН: $\text{pH} < 2$, $\text{pH} = 2 - 7$ і $\text{pH} > 7$. Однак, незалежно від рН, гідроліз відбувається внаслідок нуклеофільної атаки кисню, що міститься у воді, на атом кремнію, про що свідчать попередні дослідження [4].

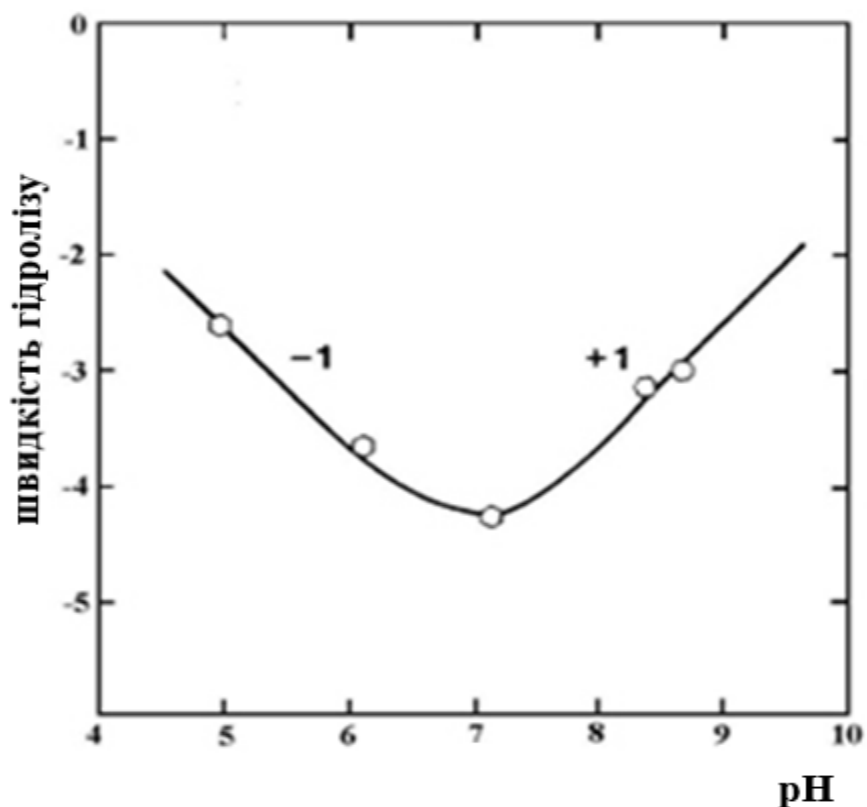


Рис. 1.2. Швидкість гідролізу від рН водного середовища

Незважаючи на те, що гідроліз може відбуватись мимовільно, без додавання зовнішніх каталізаторів, їх додавання сприяє більш швидкому і повному перебігу процесу. У більшості випадків як каталізатори використовуються мінеральні кислоти (HCl) та аміак, проте застосовуються і інші каталізатори: оцтова кислота, калію гідроксид, аміни, калію флуорид та водень флуорид. Крім того, експериментальним шляхом підтверджено, що на швидкість і ступінь реакції гідролізу найбільший вплив чинить сила та концентрація кислотного або лужного каталізатора.

Установлено, що всі сильні кислоти аналогічним чином впливають на процес гідролізу, в той час як слабкі кислоти вимагають більш тривалого часу реакції для досягнення того ж ступеня гідролізу. На відміну від гідролізу в кислому середовищі, процес гідролізу за участі лугів значною мірою залежить від природи розчинника.

Механізм гідролізу в кислому середовищі, цілком ймовірно, відбувається наступним чином: на першому етапі протонується алкоксидна

група, в результаті атоми силіцію стають ще більш електрофільними і, отже, більш сприйнятливими до впливу води; на другому етапі це призводить до формування пентакоординованого перехідного стану типу SN_2 ; на третьому етапі перехідний стан руйнується через взаємодію зі спиртом та інверсією тетраедра силіцію, як показано на рис. 1.3.

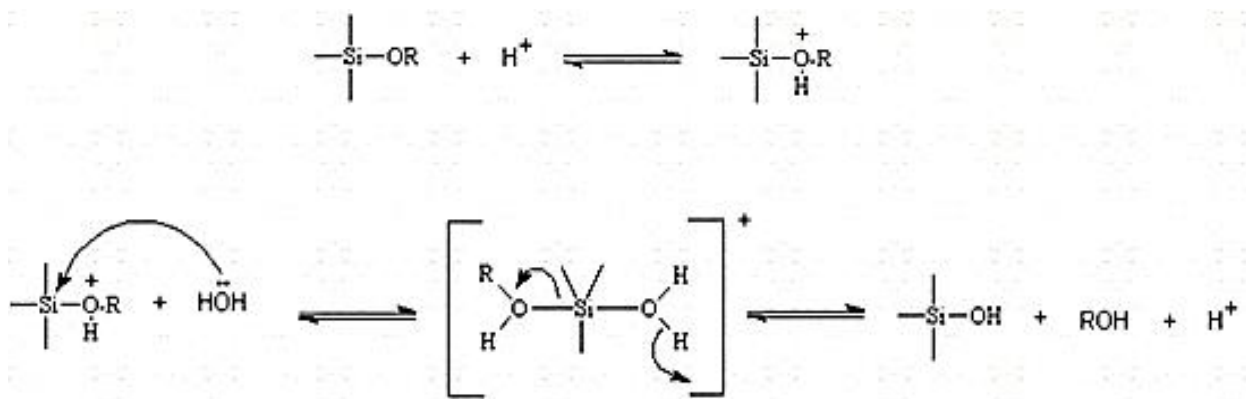


Рис. 1.3. Механізм гідролізу, що каталізується кислотою [4]

Гідроліз алкохолів силіцію, що каталізований лугами, перебігає набагато повільніше, ніж кислотно-активований гідроліз за однакових інших умов. Як тільки гідроліз розпочався, реакція рухається поступово, причому, кожна наступна алкоксидна група легше видаляється з мономера, ніж попередня. До того ж, хоча гідроліз в лужному середовищі йде повільно, процес є більш повним, ніж кислотний, і майже незворотним.

Таким чином, за умов використання лугів, цілком ймовірно, спочатку вода дисоціює на високоактивні гідроксильні аніони, а далі гідроксильний аніон атакує атом силіцію. Потім відбувається вже запропонований механізм SN_2 типу в якому група OH^- витісняє групу $-\text{OR}$ з інверсією тетраедра силіцію. Схематично механізм гідролізу показано на рис. 1.4.

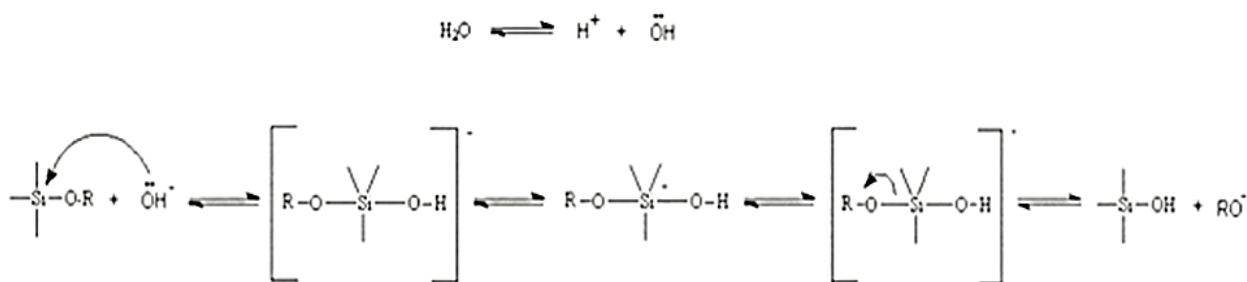


Рис. 1.4. Механізм гідролізу, що каталізується лугом [4]

Як зазначалось раніше, гідроліз відбувається зі значеннями R в діапазоні від 1 і до 50 та вище, в залежності від цільових властивостей полісилікатного продукту. Збільшення значення R очікувано прискорює реакцію гідролізу. Виявлено, що реакція гідролізу, яка каталізується кислотою, описується першим порядком, а лугом – нульовим порядком. Ймовірно, це пов'язано з одержанням мономерів внаслідок гідролізу силосанових зв'язків, а більш високі значення R приводять до більш повного гідролізу мономерів.

Незважаючи на те, що підвищення значення R в цілому сприяє гідролізу, при його збільшенні концентрація силіцію у реакційному середовищі знижується. Це, в свою чергу, знижує швидкість гідролізу і наступний процес конденсації, що сприяє збільшенню часу гелеутворення. Вплив кількості води (або значення R) показано на рис. 1.5.

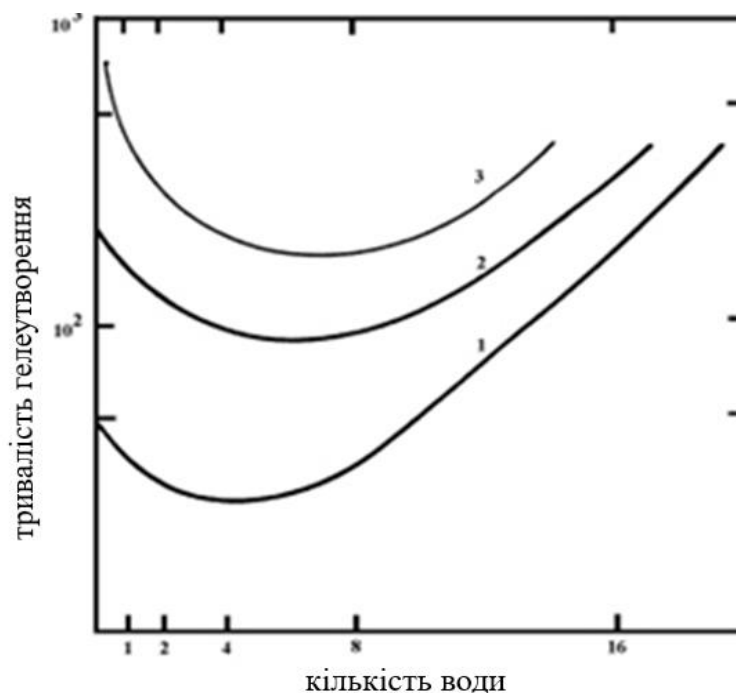


Рис. 1.5. Тривалість гелеутворення від кількості H_2O

Полімеризація та формування силоксанових зв'язків відбувається за допомогою реакції конденсації з утворенням або алкосполук, або води, де типова послідовність конденсації продуктів є: мономер, димер, лінійний тример, циклічний тример, циклічний тетрамер і циклічні сполуки вищого порядку. Для такої послідовності конденсації необхідні як деполімеризація (розкриття кільця), так і наявність мономерів, які знаходяться в розчині у рівновазі з олігомерними видами сполук, що утворені деполімеризацією.

Швидкість полімеризації (розкриття кільця) і реакцій утворення мономерів залежить від рН середовища. У процесі полімеризації, де рН нижче, ніж 2, величина конденсації пропорційна концентрації $[H]^+$. Оскільки розчинність силіцію(IV) оксиду є низькою, утворення і агрегація первинних частинок силіцію(IV) оксиду відбувається спільно із дозріванням золь-гелю, що не сприяє збільшенню розміру частинок. Таким чином, гелеві утворення, що утворюються у цих умовах, складаються з надзвичайно малих за розміром первинних частинок.

За умови значення рН середовища між 2 і 6 величина конденсації пропорційна концентрації OH^- іонів. Конденсація відбувається як між

зарядженими частинками, так й зарядженими і нейтральними частинками. Внаслідок цього величина димеризації є низькою, проте поодинокі форми димерів реагують переважно з мономерами для утворення тримерів, які, в свою чергу, реагують з мономерами для утворення тетрамерів. Циклізація відбувається внаслідок схожості кінцевих ланок ланцюжків полімерів і значного зменшення розподілу мономерів. Подальше зростання розмірів ланцюжків відбувається за умови додавання речовин з більш низькою молекулярною масою до більш висококонденсованих полімерів для формування ланцюгів або гелів. Здатність до розчинення силіцію(IV) оксиду в цьому діапазоні рН є низькою і частинки золю припиняють ріст, коли досягають 2 – 4 нм в діаметрі.

Вище значення рН = 7 полімеризація відбувається так само, як і в діапазоні рН від 2 до 6. Однак, у цьому діапазоні рН конденсовані фрагменти гелю, які є іонізованими, взаємно відштовхуються. Зростання відбувається головним чином за допомогою додавання мономерів до більш висококонденсованих частинок, яке перебігає значно інтенсивніше, ніж за агрегування частинок. Внаслідок більшої розчинності силіцію(IV) оксиду і більшу залежність розмірів частинок від розчинності при рН більше ніж 7, частинки зростають у габаритах за рахунок маленьких частинок, що розчиняються і рекристалізуються у більш великі. Зростання припиняється, коли різниця в розчинності між малими і великими частинками стає непомітною. Цей процес називається «дозрівання Оствальда». Окрім цього, розмір частинок залежить від температури: збільшення температури сприяє отриманню великих частинок. Вплив рН середовища на процеси розчинення та гелеутворення представлено на рис. 1.6.

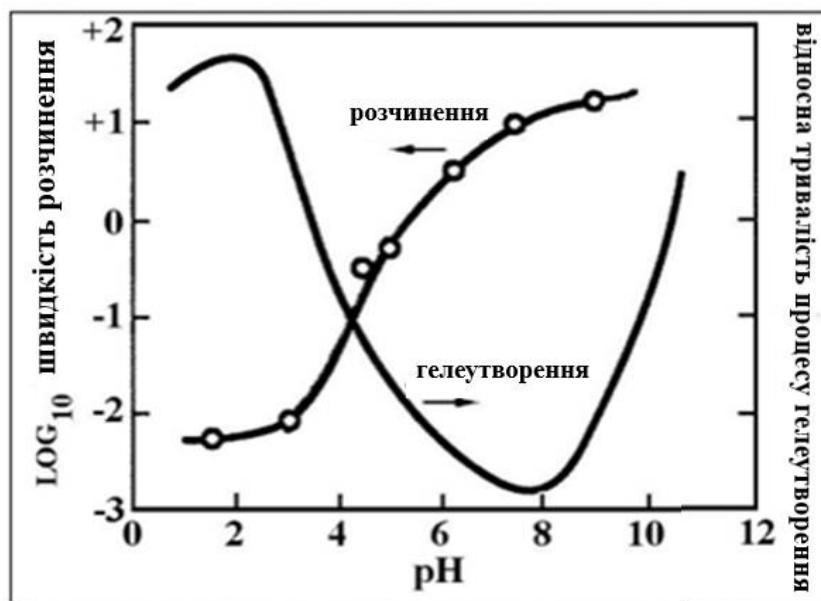


Рис. 1.6. Швидкість розчинення і відносна тривалість гелеутворення в залежності від рН [4]

Як і у випадку гідролізу, конденсація може відбуватися без каталізатора, проте, його використання для органосилоксанів вельми корисно. До того ж, використовуються аналогічні типи каталізаторів, що мають кислотні або лужні властивості. Отже, реакції конденсації бувають кислотного або лужного характеру. Окрім цього встановлено, що за лужних умов тривалість гелеутворення більша, ніж за кислотних умов.

Загально відомо, що механізм конденсації за кислотним типом включає протонування гідрофільних силанольних груп. Протонування силанолу приводить до більшої електрофільності силіцію і, таким чином, сприйнятливості до нуклеофільних атак. Чим більша лужність гідрофільних силанольних матеріалів, тим більша ймовірність протонування. З цієї причини реакції конденсації можуть відбуватись між нейтральними фрагментами і протонованим силанолом, розташованим на мономерах, кінцевих групах ланцюгів тощо. Найбільш широко поширений є механізм каталітичних реакцій конденсації, що включає в себе атаки нуклеофільного депротонованого силанолу на нейтральну кремнієву кислоту (рис. 1.7).



Рис. 1.7. Нуклеофільні атаки для формування силоксанових зв'язків [4]

До того ж, загальновідомо, що механізм конденсації, який каталізується лугом, включає пента- або гексакоординований силіцій проміжних або перехідних станів, що схожі до механізму типу SN_2 .

Отже, золь-гель полімеризація включає в себе три стадії:

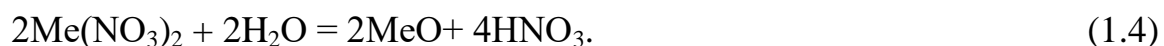
- 1) полімеризація мономерів з метою отримання частинок;
- 2) зростання частинок;
- 3) з'єднання частинок в ланцюги з наступним утворенням полімерної структури, яка утворюється в усьому рідкому середовищі, поступово перетворюючись в структуру гелю.

У рамках контексту цих стадій, багато факторів впливають на кінцевий продукт, такі як: рН, температура і час реакції, концентрація реагентів, тип і концентрація каталізатора, молярне відношення $H_2O/Me(R)$, температура і час витримки. Однак, в загальному можна зазначити, що, наприклад, золь-гель порошки силіцію(IV) оксиду, за умов кислотного каталізу, мають лінійні або випадково розгалужені структури, які є складної структури і формують додаткові гілки, що і приводить до гелеутворення. З іншого боку, частинки силіцію(IV) оксиду, отримані в присутності каталізатору, є більш розгалуженими та утворюють дискретні кластери.

1.3 Гідротермальний метод синтезу

Гідротермальний метод, на відміну від золь-гель технології, з точки зору основних параметрів керування (тиск і температура), є більш раціональним і ефективним. При проведенні процесу гідротермальної обробки за

підвищених температур, які перевищують 100 °С, відбувається підвищення тиску насиченої пари над розчином до значень понад 0,1 МПа (1 атм). За підвищеного тиску процесу швидко розвивається процес переходу солей металів в ультрадисперсні оксиди металів [6], оминаючи стадію перетворення солей у відповідні гідроксиди металів, що показано реакцією:



При такому синтезі характер рідкої фази в новоутвореній суспензії буде залежати від типу аніона солі металу, що використовується. Як правило ці аніони по закінченню гідролізу необхідно вилучати із суспензії, оскільки, осідаючи на поверхню одержуваних частинок, вони забруднюють їх та погіршують їх властивості.

Гідротермальний метод дозволяє отримувати частинки неорганічних сполук розміром від 10 нм з високим ступенем монодисперсності. При цьому в реакційне середовище можуть додаватись кислоти або луки для уникнення зміни рН розчинів в процесі синтезу, а також пероксид водню – для гальмування гідролізу. За рахунок цього відбувається отримання менших за розміром частинок. При отриманні частинок гідротермальним способом знайдено, що за більшої тривалості гідротермальної обробки отримуються частинки MeO більших розмірів. Те ж саме стосується й температури: за умови перебігу процесу за більш високих температур отримуються більш великі розміри частинок твердої фази.

У той же час, слід відмітити, що гідротермальний синтез є складним в апаратурному оформленні та досить енерговитратним процесом. Більш того, до матеріалів, з яких виготовляються реактори та автоклави, висуваються жорсткі вимоги: вони повинні бути хімічно інертними в кислих і лужних середовищах за підвищених температур та тисках.

Основними параметрами гідротермального синтезу, що визначають як кінетику процесів, які перебігають, так і властивості продуктів, що утворюються, є початкове значення рН середовища, тривалість

і температура синтезу, значення тиску в системі. Синтез здійснюється в автоклавах, що являють собою герметичні сталеві циліндри, що здатні витримувати високі температури і тиск впродовж тривалого часу.

Для отримання неорганічних матеріалів зазвичай використовуються або реакції високотемпературного гідролізу різних сполук безпосередньо в автоклаві, або гідротермальна обробка продуктів реакцій, що отримані при кімнатній температурі (при цьому відбувається різке збільшення швидкості кристалізації багатьох аморфних фаз). У першому випадку в автоклав завантажується водний розчин солей-прекурсорів, у другому – суспензія продуктів реакції в рідкому середовищі, що одержані за звичайних умов.

Перевагами методу гідротермального синтезу є можливість синтезу кристалічних речовин, у тому числі нестабільних, в діапазоні температури плавлення, а також можливість отримання великих кристалів високої якості.

Проведення гідротермального синтезу можливо як за температури і тиску нижче критичної точки для даного розчинника, вище якої зникають відмінності між рідиною і паром, так і в надкритичних умовах. Розчинність багатьох оксидів в гідротермальних розчинах солей значно вище, ніж в чистій воді; відповідні солі отримали назву мінералізатори. Існує також споріднена гідротермальному методу група сольвотермальних методів синтезу, які засновані на використанні органічних розчинників і сверхкритичного CO_2 .

Одним з найбільш відомих неорганічних матеріалів, синтезованих гідротермальним методом, є синтетичні цеоліти. Необхідною умовою для їх отримання є присутність в розчині поверхнево-активних речовин (ПАР), що позитивним чином впливають на морфологічну еволюцію оксидних сполук в гідротермальних розчинах. Вибір умов синтезу і типу ПАР дозволяє цілеспрямовано отримувати пористі матеріали із заданим розміром отвору пори, регульованим в досить широкому діапазоні [6].

1.4 Інші методи

Окрім класичного хімічного осадження використовують різні варіації змішування реагентів та вихідних умов, результатом яких є отримання нерозчинних сполук, до таких відносяться комплексонатна гомогенізація та спалювання нітрат-органічних прекурсорів.

Метод комплексонатної гомогенізації є одним з найбільш ефективних і простих методів одержання однорідних сумішей прекурсорів. За умови використання прийому гомогенізації компонентів на молекулярному рівні, тобто в розчинах, дуже важливим є вибір хімічного реагенту, що дозволяє перебувати в розчинному стані всім металевим складовим. Для металів з яскраво-вираженими катіоноутворюючими функціями це можуть бути розчини нітратів відповідних металів.

Найпоширенішим способом у цьому випадку є застосування комплексоутворювачів різної природи (як неорганічних, так і органічних). Значну популярність набуло використання поліядерних комплексонатів. Для хімічної гомогенізації з використанням поліядерних комплексонатів найбільш перспективними є високодентатні комплекси, які широко застосовуються в практичній хімії – чотириосновна етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТК) та п'ятиосновна диетилентриамінпентаоцтова кислота (ДТПК). Саме утворення поліядерних гетерометалевих комплексонатів, тобто координаційних сполук, у яких катіони декількох різних по хімічній природі металів зв'язані між собою полідентатними лігандами, лежить в основі методу комплексонатної гомогенізації. Внаслідок поліядерного комплексоутворення при концентруванні розчинів гетерометалевих комплексонатів виключаються процеси розшарування та селективної кристалізації, а при повному зневоднюванні розчини перетворюються в склообразні тверді продукти, у яких всі катіони розподілені рівномірно. Під час прожарювання цих одержаних прекурсорів, що являють собою поліядерні гетерометалеві

комплексонати, рівномірний розподіл катіонів зберігається і відбувається утворення оксидних матеріалів з високооднорідним розподілом катіонів.

Метод спалювання нітрат-органічних прекурсорів заснований на термообробці сумішей необхідних вихідних компонентів, взятих у легко-відбудовній формі, та «пального», що зазвичай використовують як органічні сполуки, які легко окиснюються та не вносять забруднень в продукт, одержується, (гліцин, цитратна кислота, сечовина та ін.). У процесі спалювання відбувається виділення великої кількості газоподібних продуктів, які розпушують вихідні компоненти, дозволяючи отримати оксиди в дрібнодисперсному стані. Серед цих методів найбільшу популярність набули гліцин-нітратний метод і метод Печині [7].

У гліцин-нітратному методі роль органічного палива відіграє гліцин (амінооцтова кислота), що виступає в ролі бідентантного ліганду, з яким більшість дво- і тривалентних d-металів здатні утворювати порівняно стійкі комплекси. Гліцин, крім того, що є паливом, також взаємодіє з іонами металів у розчині, включаючи їх у свою структуру, що підвищує розчинність нітратів і запобігає випадінню осадів при випарюванні води. Він також сприяє одночасному формуванню оксидів металів у єдиному температурному інтервалі, у результаті чого реакція формування складного оксиду перебігає в області температур розпаду реакційної суміші. Через малі розміри частинок оксидів час спільної дифузії швидко скорочується. Такому ефекту також сприяє висока температура в зоні реакції.

На початку 90-х рр. ХХ ст. Печині запропонував використовувати для синтезу неорганічних речовин метод, що включає попередню стадію взаємодії вихідних компонентів у розчині. Як і у гліцин-нітратному методі, вихідними речовинами для синтезу складного оксиду слугують нітрати металів, водні розчини яких змішують із розчином органічної речовини, що повинна задовольняти двом умовам: 1) утворювати комплексні сполуки з обраними металами; 2) виконувати роль органічного «палива». Цим вимогам добре задовольняють цитратна кислота, тартратна кислота, гліцин. Таким чином,

гліцин-нітратний метод є фактично окремим випадком методу Печині, у якому в класичному випадку використовується цитратна кислота.

Синтез Печині також має два різновиди. У першому випадку в розчині нітратів додають цитратну кислоту, ретельно перемішують розчин до повного розчинення кислоти, потім випарюють розчин. Далі, як і в гліцин-нітратному способі, відбувається прожарювання суміші з утворенням попелу, який випалюють за більш високих температур із проміжним перетиранням попелу, у результаті чого формується ультрадисперсний порошок складного оксиду.

У другому випадку в розчин нітратів металів, окрім цитратної кислоти, вводять етиленгліколь. Розчин повільно випаровують до утворення гумоподібного прекурсору, який потім проходить термічну обробку. У ході синтезу металеві іони та цитратна кислота утворюють хелатні комплекси. Хелати мають вільні гідроксидні групи, за рахунок яких відбувається поліетерифікація хелатів з багатоатомним спиртом – етиленгліколем. Внаслідок цього досягається рівномірний розподіл іонів різних металів у гумоподібному прекурсорі, при спалюванні якого за наступної термообробки утворюється однофазний високодисперсний оксидний продукт складної будови. Замість цитратної кислоти можна використовувати будь-яке інше органічне «паливо», що здатне утворювати комплекси з металами.

Переваги методу Печині полягають у тому, що він дозволяє приготувати матеріали складного типу, забезпечує високу однорідність через змішування вихідних компонентів на молекулярному рівні в розчині, дозволяє контролювати стехіометрію в синтезованих зразках, а також не вимагає високої температури для реалізації процесу. Методом Печині зазвичай одержують оксидні матеріали складної структури з розміром частинок в діапазоні сотень нанометрів [7].

Метод спалювання має безліч різновидів. Під час приготування багатокомпонентних сумішей (особливо сумішей різних за хімічною природою реагентів) можуть виникати труднощі з утриманням їх в розчинному стані. Існують різні способи переведення всіх або декількох

компонентів таких сумішей у комплексні сполуки з наступним сушінням і спалюванням отриманих напівпродуктів. У літературі описане застосування солей карбонових кислот з метою одержання оксидних матеріалів, що привело до створення нового напрямку синтезу – карбоксилатної технології, яка є на цей час актуальною та перспективною.

Запитання для самоконтролю знань

1. Приведіть основні стадії неорганічного синтезу.
2. Наведіть особливості хімічного осадження з розчинів.
3. Охарактеризуйте умови утворення твердої фази при використанні хімічного осадження.
4. Які параметри процесу впливають на остаточний розмір частинок твердої фази у хімічному осадженні з розчинів?
5. Наведіть види старіння осадів.
6. Як одержати осади із заданими властивостями?
7. Як визначити основний параметр хімічного осадження?
8. Надайте визначення золю та гелю.
9. Наведіть переваги золь-гель методів у порівнянні з іншими методами одержання неорганічних матеріалів.
10. Надайте визначення гідротермального синтезу.
11. Охарактеризуйте особливість гідротермальної обробки розчинів.
12. опишіть сутність гідротермального синтезу неорганічних речовин.
13. Охарактеризуйте основні принципи комплексонової гомогенізації та методу спалювання нітраг-органічних прекурсорів.

2 ТЕХНОЛОГІЯ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗУ

Методи синтезу функціональних матеріалів з газової фази за сучасною класифікацією можна поділити на фізичні (PVD – physical vapor deposition) та хімічні (CVD – chemical vapor deposition). Фізичні методи засновані на випаровуванні матеріалу за певної температури в інертному середовищі або у вакуумі з наступною конденсацією на холодній поверхні або біля неї. Цей метод вважається найпростішим через його високу продуктивність. Випаровування у вакуумі відбувається більш повільно, ніж в інертній атмосфері, за рахунок того, що атоми речовини, які випаровуються в інертному агенті, швидше втрачають свою кінетичну енергію через зіткнення з атомами інертного газу та більш швидше утворюють кластери [1].

Хімічні методи засновані на термічному розкладанні різних солей за певної температури з утворенням цільових продуктів. Схема обох методів зображено на рис. 2.1.

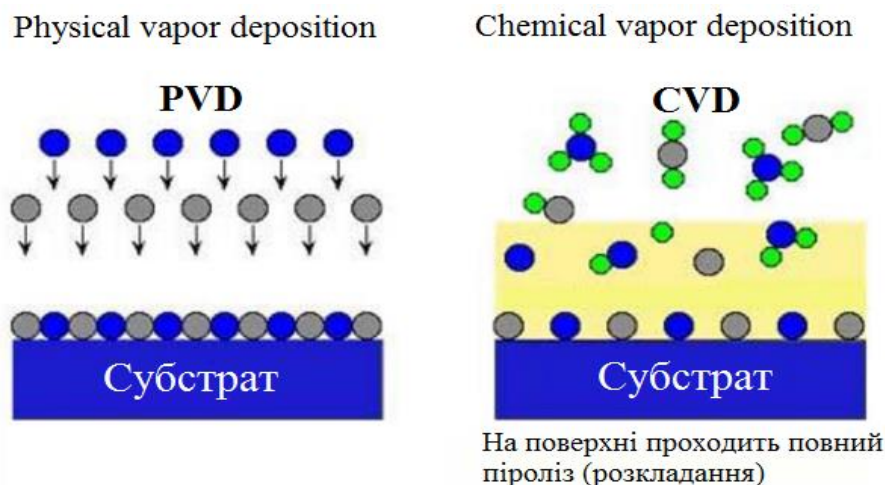


Рис. 2.1. Газофазний синтез

2.1 Метод PVD

Устаткування, що призначено для синтезу неорганічних функціональних матеріалів фізичним методом, розрізняються способом

введення реактантів, що випаровуються; способом підводу енергетичного носія для випаровування; реакційним середовищем; організацією процесу конденсації; методом відбирання порошку, що одержується. На рис. 2.2 та 2.3 відображено два способи проведення PVD-методу. У першому способі випаровування вихідного матеріалу – міді відбувається шляхом його нагріву, як результат утворюються атоми купруму, які транспортуються та осаджуються на трубку, що охолоджується всередині рідким азотом. Другий спосіб передбачає випаровування матеріалу за рахунок електродугового розряду в плазмі. Далі матеріал осаджується на спеціально попередньо підготовлену пластину – субстрат.

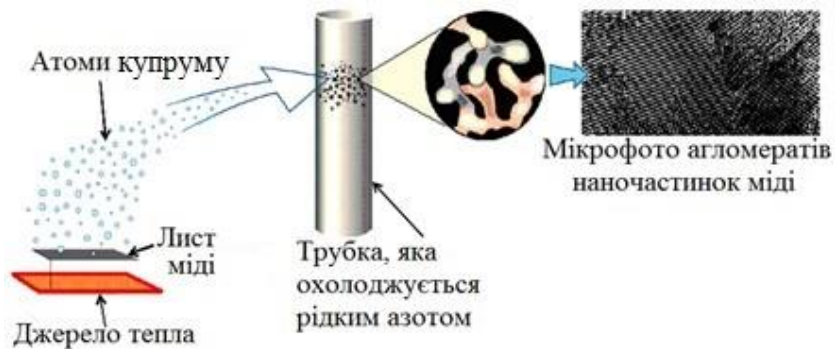


Рис. 2.2. Отримання покриття з купруму PVD-методом [1]

PVD-метод дозволяє отримувати частинки розміром від 2 нм та вище. Він найчастіше використовується у наукових цілях – для отримання невеликих кількостей порошків або надтонких плівок.

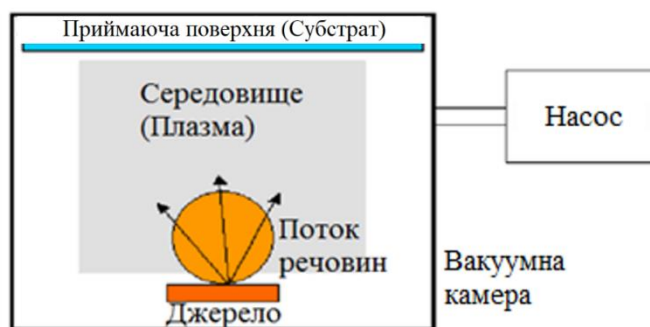


Рис. 2.3. Отримання неорганічних матеріалів PVD-методом електродуговим розрядом в плазмі [1]

2.2 Метод CVD

Одним з перспективних методів, що характеризується великою розмаїтістю в реалізації та потенційними областями застосування, є метод CVD – хімічне осадження з газової фази. Основними перевагами, у порівнянні з іншими методами синтезу неорганічних матеріалів, є можливість отримання цих матеріалів та покриттів за менших енергетичних витрат, що не вимагають спеціальних умов режимів (наприклад, високого вакууму, розчинів електролітів, розплавів тощо). Також, використання даного методу дозволяє оптимізувати властивості одержуваного матеріалу за рахунок розмаїття вихідних реагентів – прекурсорів. Окрім цього, газофазний синтез неорганічних матеріалів позбавлений специфічних недоліків інших методів, що викликано особливостями використання газової фази. Важливою перевагою є також простота і надійність методу. Класична реалізація методу CVD показано на рис. 2.4.

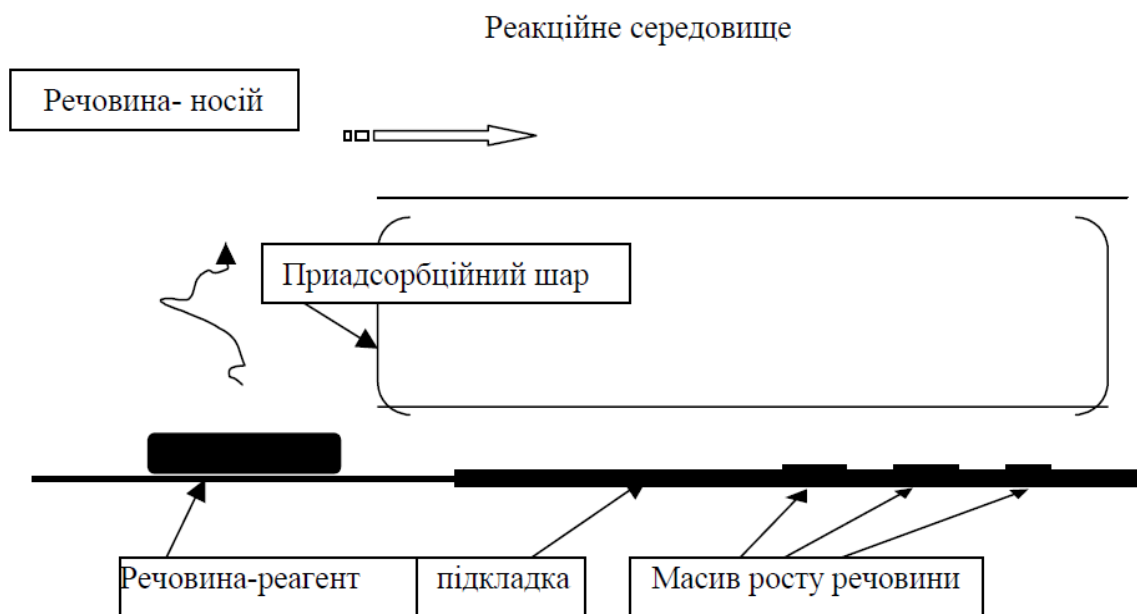


Рис. 2.4. Схема класичного методу CVD

Метод CVD застосовують для отримання сучасних покриттів, плівок та порошків внаслідок хімічного розкладання вихідних реагентів з наступним осадженням продуктів в реакційному середовищі.

На початку метод CVD використовували для отримання покриттів і з тугоплавких металів шляхом їх розкладання. Це і зумовило так звану класичну схему методу CVD, який складається з наступних компонентів і етапів процесу [8]:

1. Препаратори – використовують такі реагенти, що спроможні переходити в газову фазу та здатні до стійкого існування у неї на шляху до підкладки-субстрату;

2. Реакційне середовище – простір, в який транспортується реагент, де й відбувається його розкладання;

3. Речовина-носій – зазвичай інертна до вихідних реактантів та продуктів розкладання речовина. Носій забезпечує транспортування прекурсору (вихідних реактантів) в реакційне середовище та відведення продуктів із нього назовні;

4. Підкладка або субстрат – матеріал, на якому відбувається хімічна реакція та синтезуються продукти із реакційного середовища.

Основні процеси методу CVD представлено на рис. 2.5.

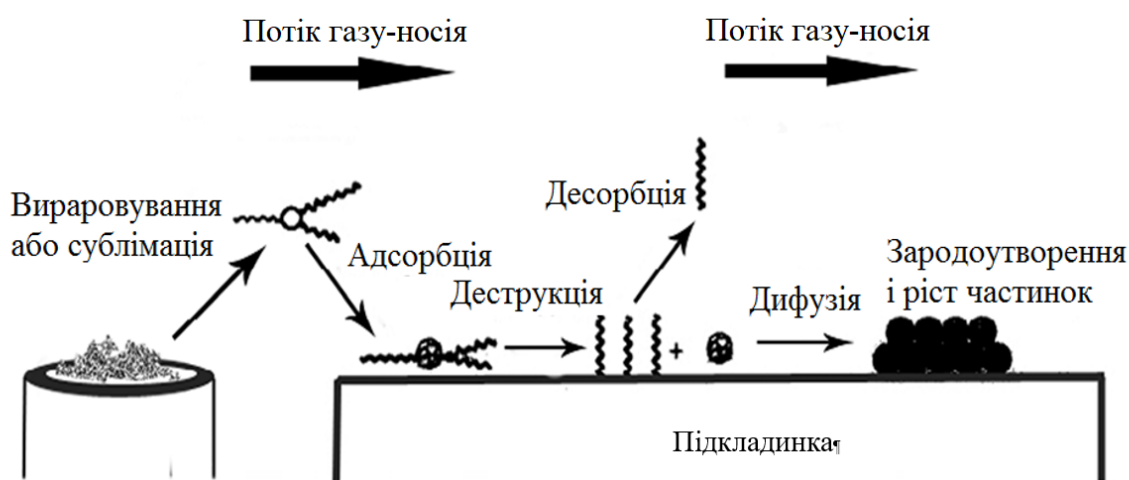


Рис. 2.5. Схема хімічного парофазного осадження (CVD метод) [8]

Останнім часом було розроблено багато модифікацій методу CVD, які відрізняються умовами проведення синтезу, устаткуванням та типом прекурсору. У зв'язку з цим CVD поділяють: за тиском (атмосферні, низького тиску і вакуумні); аерозольністю; за інжекцією рідини; плазменністю. Наведені параметри дозволяють утворюють ряд специфічних CVD-методів. Розглянемо більш детально. Отже, методи CVD розрізняються [9]:

1) за тиском в ході процесу:

- атмосферний CVD (процес проходить за атмосферного тиску);
- CVD низького тиску (знижений тиск зменшує ймовірність небажаних реакцій в газовій фазі);
- вакуумний (CVD-процес проходить за дуже низького тиску, зазвичай нижче 10^{-6} Па.

2) за фізичними характеристиками пара:

- аерозольний CVD (процес в якому прекурсори транспортуються до підкладки за допомогою рідкофазного аерозолі);
- з прямою інжекцією рідини (прекурсор подається у вигляді рідкої фази через систему інжектору).

3) плазмові методи:

- CVD, який активується мікрохвильової плазмою;
- непрямий плазмовий CVD, що активується плазмою (підкладка знаходиться не в області розрядки плазми).

Існує також ряд специфічних методів організації процесу осадження з газової фази, такі як CVD з гарячою ниткою, каталітичний або термічний CVD. Найбільш популярним на сьогоднішній день серед специфічних є метод парофазної епітаксії (англ. Vapor phase epitaxy). Цей метод в основному використовують для осадження монокристалічних плівок з газової фази на підкладку. Інший метод, що також широко використовується, це аерозольний CVD метод. Він дозволяє отримувати пористі порошки неорганічних речовин в широкому діапазоні. Окрім цього, перспективним у плані отримання кристалічних порошоків високого ступеня кристалічності

є металорганічний CVD, у якому як вихідні реагенти використовують металоорганічні сполуки. Розглянемо їх більш детально.

Як вже було зазначено найбільш популярним, а також особливим методом CVD є метод газофазної епітаксії. На рис. 2.6 наведено приклади синтезу вуглецевих нанотрубок та нанодротів силіцію цим методом. У випадку синтезу вуглецевої нанотрубки остання росте на частинці каталізатору, у другому випадку (дротів силіцію) – для синтезу нанодроту з силіцію використовують як каталізатор наночастинки золота. У цьому випадку їх вносять в атмосферу сілана (SiH_4), де сілан розкладається на Si та H_2 . Рідкий силіцій «скочується» під наночастинку золота та кристалізується там. Нанодріт силіцію зростає доки подається сілан у реакційне середовище. Діаметр каталізатору (наночастинка золота) визначає діаметри одержуваних нанодротів.

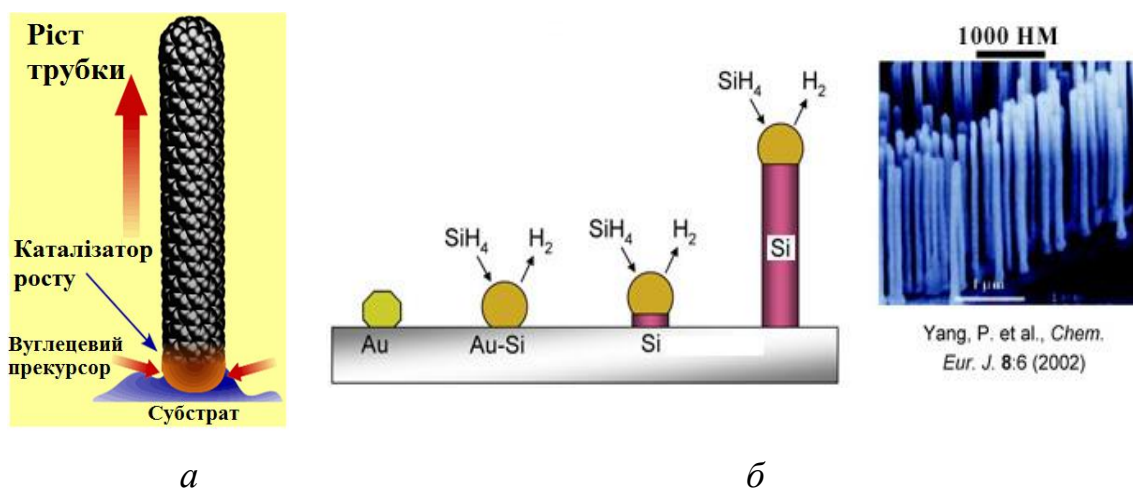


Рис. 2.6. Отримання дротів методом пароговазової епітаксії

Також дуже цікавим є одержання неорганічних матеріалів аерозольним методом CVD, який дозволяє отримувати частинки сферичної форми у вигляді щільної або пористої оболонки. Таке різноманіття досягається шляхом зміни певних умов синтезу: природи прекурсорів, їх концентрації, температури, тиску тощо. На рис. 2.7 зображено схема аерозольного CVD методу та продукти, які отримуються за допомогою цього методу.

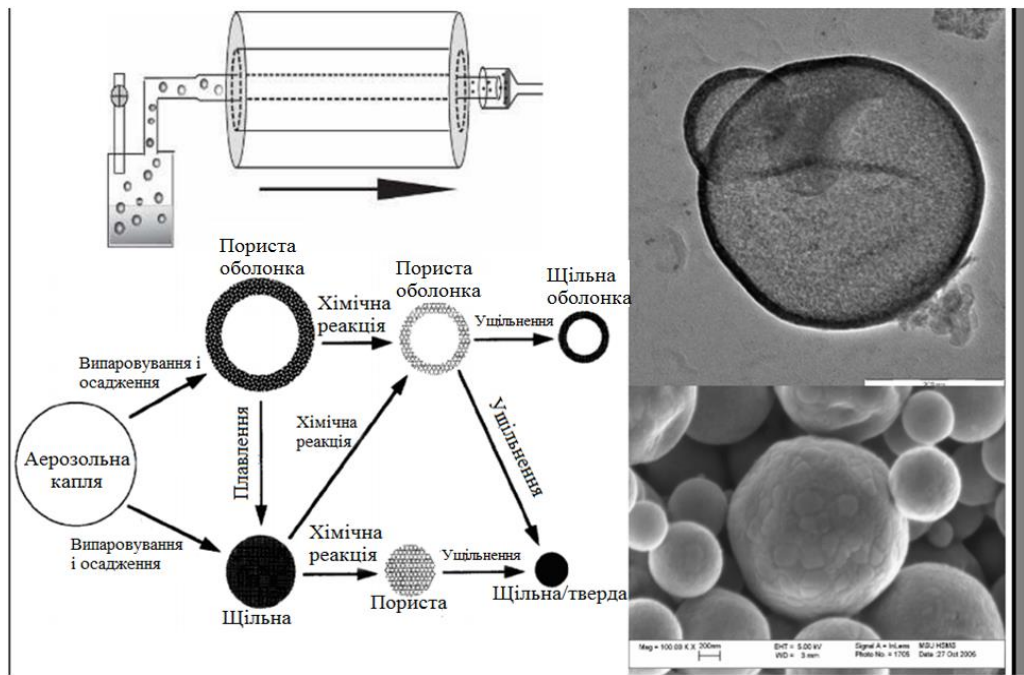


Рис. 2.7. Аерозольний CVD метод

Найбільш поширеним з точки зору отримання кристалічних речовин є CVD метод, який використовує металоорганічні реагенти. У цьому випадку синтез проводять у реакторі спеціальної конструкції (рис. 2.8), що містить випаровувач та інжектор (через який вводять вихідні реагенти, а також кисень разом з газом-носієм).

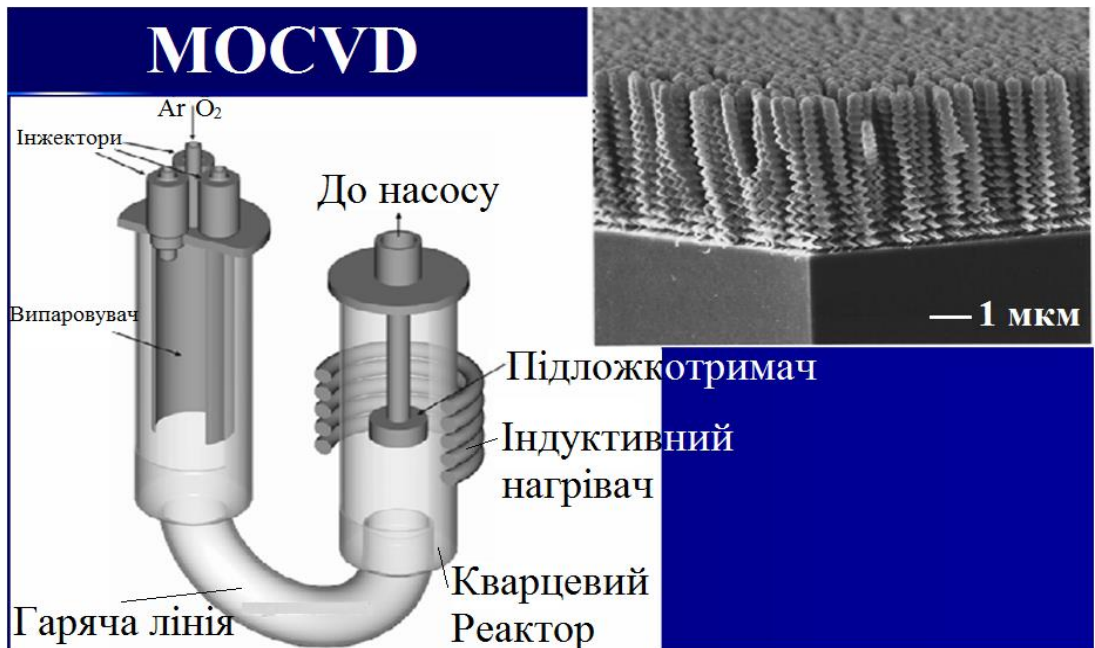
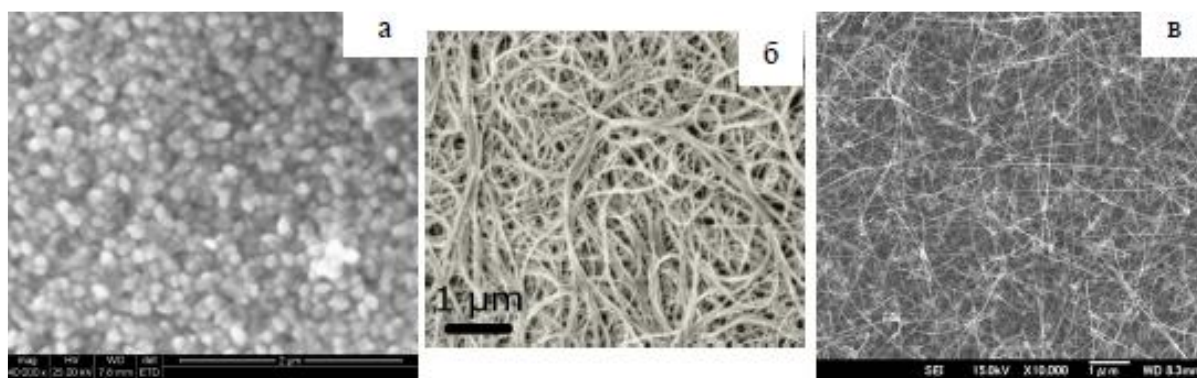


Рис. 2.8. Металоорганічний CVD метод

Вихідні реактанти транспортуються через гарячу лінію до реактору (зазвичай – кварцового), у якому відбувається власне хімічна реакція та осадження отриманих продуктів на підкладку, тобто відбувається синтез неорганічних матеріалів. Реактанти, що не прореагували, та газ-носії виводяться з реактору за допомогою насосу.

Приклади неорганічних матеріалів, що отримуються CVD методом, представлено на рис. 2.9.



а – нанокристалічний SnO₂, б – вуглецеві нанотрубки, в – проволоки силіцію

Рис. 2.9. Приклади матеріалів, одержаних CVD методом [10]

CVD метод часто використовується в індустрії напівпровідників з метою створення тонких плівок. Це – так звана широко розповсюджена універсальна техніка для покриття великих площ поверхні за короткий час. У промисловості ця техніка часто реалізується у безперервному режимі для виробництва керамічних та напівпровідникових плівок.

На рис. 2.10 та рис. 2.11 наведено вироби, на яких нанесено плівку з функціональних покриттів методом CVD.



Рис. 2.10. Деталі із функціональними покриттями нанесеними методом CVD [10]

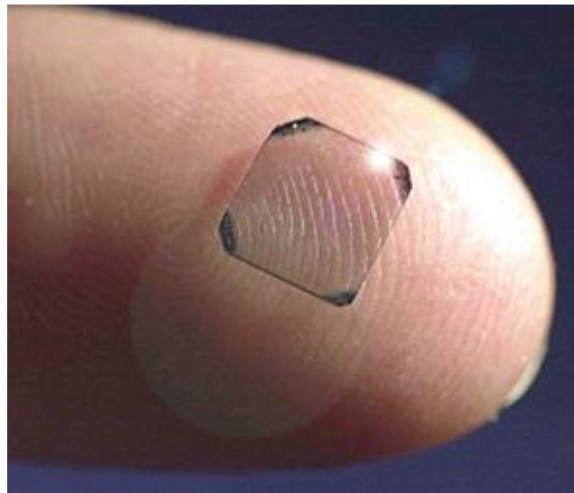


Рис. 2.11. Штучній алмаз, який синтезовано методом CVD [10]

Отже, підсумовуючи можна зазначити, що методи CVD є не тільки перспективним шляхом синтезу новітніх неорганічних матеріалів, але і добре відпрацьованими методами, що широко використовуються у промисловості.

Запитання для самоконтролю знань

1. На які типи поділяються методи синтезу з газової фази за сучасною класифікацією?
2. Опишіть сутність методу PVD та його особливості.

3. Наведіть чинники, що впливають на властивості продуктів за умови реалізації методу PVD.
4. У чому полягає метод хімічного осадження з газової фази?
5. Наведіть класичну реалізацію методу CVD.
6. Поясніть, для яких подальших застосувань використовують метод CVD?
7. На які різновиди поділяються методи CVD?
8. Наведіть хімізм методу парофазної епітаксії.
9. Надайте відповідь, у чому полягає сутність аерозольного методу CVD та які продукти за характеристикою можливо отримувати за їх допомогою.
10. Поясніть особливості продуктів, що одержуються металорганічним CVD методом.

3 ІОНООБМІННИЙ СИНТЕЗ

3.1 Теорія електролітичної дисоціації та іонна рівновага у розчинах слабких електролітів

Усі відомі хімічні речовини поділяють за здатністю у розчиненому та розплавленому стані або проводити електричний струм (електроліти: солі, кислоти, основи), або не проводити електричний струм (неелектроліти: етери, спирти, вуглеводи тощо). Теорія електролітичної дисоціації, яку висунув шведський вчений С. Арреніус в 1887 році, пояснює провідність електричного струму електролітами та неелектролітами, основні положення своєї теорії С. Арреніус сформулював у наступних тезах [11, 12, 13, 14].

1. За умови потрапляння електролітів у розчинник (розчинення) або за умови нагрівання до температури плавлення електроліту (плавлення), його молекули дисоціюють на іони – відбувається так звана електролітична дисоціація або іонізація. Під час дисоціації електроліту у цілому зберігається електронейтральність розчину, тобто сума позитивних і негативних зарядів залишається однаковою. Іоном називається атом або група атомів, що мають або позитивний, або негативний заряд за рахунок нестачі або надлишку електронів відповідно (одноатомні іони: Na^+ , H^+ , S^{2-} , Cl^- та багатоатомні іони: OH^- , NH_4^+ , H_2PO_4^- , SO_4^{2-}).

2. У дисоційованому стані в розчині або розплаві електроліту іони зберігають неупорядкований рух до тих пір, поки через розчин або розплав не починають пропускати електричний струм, який змушує іони з позитивним зарядом рухатися до катода (негативного електрода), а іони з негативним зарядом – до анода (позитивного електрода).

3. Повнота дисоціації електролітів відрізняється згідно природи (сили) електролітів, їх концентрації у розчині, типу розчинника тощо. Електролітична дисоціація є оборотним процесом, який передбачає паралельний процес асоціації (об'єднання іонів у молекули). Тому у водних

розчинах слабких електролітів відбувається встановлення динамічної хімічної рівноваги між молекулами електролітів та їх позитивними та негативними іонами. Така рівновага згідно теорії електролітичної дисоціації називається іонною рівновагою [11, 12, 13].

Оскільки дисоціація є оборотним процесом, то згідно до закону діючих мас для слабких електролітів загальною формулою – АВ, в процесі електролітичної дисоціації ($AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$) виконується наступне співвідношення, можна представити формулою:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}, \quad (3.1)$$

де $K_{\text{дис}}$ – константа дисоціації;

$[A^+]$ і $[B^-]$ – концентрація іонів катіонів та аніонів відповідно у розчині, моль/дм³;

$[AB] = \text{const} = f(T)$ – концентрація електроліту у вихідному розчині, яка є постійною за постійної температури.

Величина $K_{\text{дис}}$ називається константою електролітичної дисоціації рівноважної системи та є кількісною характеристикою зворотного процесу дисоціації речовини у розчині.

Ступенем дисоціації (α) називається відношення кількості речовини ($n_{\text{дис}}$ – кількості молекул) електроліту у розчині, що знаходяться в дисоційованому стані у ньому, до загальної кількості речовини електроліту ($n_{\text{загальн}}$ – кількості молекул), що є розчиненою у розчині:

$$\alpha = \frac{n_{\text{дис}}}{n_{\text{загальн}}}, \text{ долі або \%}, \text{ за умови помноження на } 100 \%. \quad (3.2)$$

Електроліти поділяються за своєю силою: для сильних електролітів характерним є $\alpha > 0,3$ або $\alpha > 30 \%$; для електролітів середньої сили – $0,02 < \alpha < 0,3$ або $2 \% < \alpha < 30 \%$; для слабких електролітів є характерним діапазон – $\alpha < 0,02$ або $\alpha < 2 \%$.

Чинники, що впливають на процес електролітичної дисоціації, наведено нижче [11, 12, 13, 14]:

1. Природа електроліту впливає на електролітичну дисоціацію в залежності від збільшення або зменшення довжини та зниження або збільшення енергії зв'язку між атомами або між іонами в молекулі відповідно. Чим довшою і, водночас, меншою є енергія зв'язку між іонами, тим легше відбувається дисоціація.

Природа розчинника буває полярною та неполярною, внаслідок чого змінюється діелектрична стала (ϵ) молекули розчинника. Чим є більшим значення діелектричної сталої молекули розчинника, тим є більшими константа дисоціації та ступінь дисоціації електроліту в ньому. Один й той же електроліт у різних середовищах здатен виявляти різну силу, наприклад хлоридна кислота у воді є сильним електролітом, а у бензині – слабким.

2. Значення $K_{\text{дис}}$ та α залежить від температури (T), а процес дисоціації є ендотермічним за рахунок того, що для розриву хімічних зв'язків у молекулі необхідна енергія. Тобто із збільшенням температури розчину електролітична дисоціація слабких електролітів посилюється (підвищується концентрація дисоційованих іонів у розчині) і відповідно значення $K_{\text{дис}}$ та α збільшується через збільшення значення чисельника формул 3.1, 3.2. За умови підвищення температури до 60 °C ступінь дисоціації слабких електролітів збільшується, а при подальшому підвищенні температури – зменшується.

3. Зміна концентрації вихідного розчину слабого електроліту впливає на іонну рівновагу у ньому. За умови збільшення концентрації електроліту в розчині зростає вміст недисоційованих молекул ($C(AB)$), що призводить тимчасово до зменшення значення $K_{\text{дис}}$ згідно формули 3.1. Але процес дисоціації є швидким процесом, який за умови зменшення $K_{\text{дис}}$ провокує швидке посилення дисоціації надлишку молекул AB , при якому знов встановлюється іонна рівновага у розчині, яка є зміщеною вправо при незмінній $K_{\text{дис}}$. Важливою ознакою $K_{\text{дис}}$ є той факт, що константа дисоціації залежить від температури, природи електроліту та розчинника і не залежить від концентрації розчину електроліту, та встановлюється її значення експериментальним шляхом. Термодинамічна константа дисоціації, яка

виражена через активності іонів і молекул, визначає здатність електроліту дисоціювати в розчині на іони, причому чим більшою є значення $K_{\text{дис}}$, тим повнішою є дисоціація електроліту.

Проте, дисоціації піддаються далеко не весь надлишок введених молекул електроліту (AB). Таким чином, число дисоційованих молекул електроліту збільшується меншою мірою, ніж загальна кількість молекул електроліту в розчині, через що відношення дисоційованих і недисоційованих молекул електроліту, тобто ступінь дисоціації α , знижується у більш концентрованому розчині. Отже, ступінь дисоціації α слабого електроліту залежить від концентрації електроліту в розчині ($C(AB)$) та суттєво збільшується за умови зменшення концентрації електроліту в розчині.

Зв'язок між концентрацією розчину слабого електроліту, ступенем дисоціації α та константою дисоціації $K_{\text{дис}}$ встановив німецький хімік Вільгельм Оствальд у 1888 році та названий був цей закон – закон розведення Оствальда:

$$K_{\text{дис}} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}, \quad (3.3)$$

де $K_{\text{дис}}$ – константа електролітичної дисоціації;

C – молярна концентрація електроліту, моль/дм³;

α – ступінь дисоціації, долі.

У загальному вигляді зміст цього закону можна представити так: якщо C , $a_{\text{н}}$ – концентрація і активність електроліту відповідно, а α – ступінь дисоціації, тоді рівноважні активності відповідних іонів і недисоційованих молекул електроліту мають вигляд формули:

$$a^+ = \alpha \cdot C \cdot f^+; \quad a^- = \alpha \cdot C \cdot f^-; \quad a_{\text{н}} = (1 - \alpha) \cdot C \cdot f_{\pm}. \quad (3.4)$$

Враховуючи, що константа дисоціації враховує активності іонів та може бути виражена через їх активності ($K_{\text{дис}} = \frac{a^+ \cdot a^-}{a_{\text{н}}}$), отримуємо вираз константи дисоціації слабого електроліту у вигляді формули:

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C^2 \cdot f_{\pm}^2}{C \cdot (1-\alpha) \cdot f_{\pm}} = \frac{C \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \cdot f_{\pm}. \quad (3.5)$$

Для нескінченно розведеного розчину слабкого електроліту коефіцієнт активності (f_{\pm}) можна прийняти рівним одиниці, тоді формула (3.5) набуває вигляду формули (3.3).

Таким чином, закон Оствальда дозволяє визначати константу дисоціації слабкого електроліту через значення ступеню його дисоціації (α) за заданої концентрації електроліту. Константа дисоціації є тим більшою, чим є більшим ступінь дисоціації і навпаки, що робить $K_{\text{дис}}$ величиною такою, що є мірою сили електроліту. Як і значення будь-якої константи рівноваги, значення $K_{\text{дис}}$ залежить від температури, тому і сила електроліту змінюється зі зміною температури. Якщо подати формулу (3.3) відносно α отримуємо вираз, що описується формулою:

$$\alpha = \frac{K_{\text{дис}} \cdot \left(\sqrt{1 + \left(4 \cdot \frac{C}{K_{\text{дис}}} \right)} - 1 \right)}{C \cdot 2} \quad (3.6)$$

Формула (3.6) дозволяє розрахувати ступінь дисоціації через відоме значення константи дисоціації слабкого електроліту для його різних концентрацій за незмінної температури.

У випадку слабких електролітів [11, 12, 13, 14] значення α є незначним порівняно з одиницею, тому якщо значення $\alpha \rightarrow 0$ закон Оствальда можна записати спрощеною формулою:

$$K_{\text{дис}} = C \cdot \alpha^2 \quad (3.7)$$

Звідки ступінь дисоціації можна представити наступним виразом:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (3.8)$$

Отже, за умови збільшення концентрації електроліту (C) ступінь дисоціації α зменшується, інакше кажучи – розведення електроліту приводить до зростання ступеня дисоціації.

На ступінь дисоціації також впливає введення однойменних іонів у розчин. Через збільшення концентрації одного з іонів посилюється зворотна реакція – асоціації іонів, внаслідок чого утворюються недисоційовані молекули (AB) і ступінь дисоціації таким чином зменшується. Метод введення

у розчин однойменних іонів використовують в аналітичній хімії з метою пригнічення процесу дисоціації.

Класична (арреніусівська) теорія електролітичної дисоціації «працює» тільки у розчинах слабких електролітів. У розчинах сильних електролітів присутні лише дисоційовані іони, процес дисоціації яких є необоротним і ступінь дисоціації α при цьому дорівнює 1. Натомість, експериментальним шляхом виявлено, що у концентрованих розчинах сильних електролітів ступінь дисоціації $\alpha < 1$. Зменшення α пояснюється тим, що за умови повної дисоціації сильних електролітів утворюється велика кількість іонів, між якими у розчині починає діяти закон Кулона. Кожен іон, який є центральним, внаслідок електростатичної взаємодії утворює навколо себе іонну сферу (оточення), з іонів протилежного заряду, що й є однією з основних причин зниження рухливості іонів під дією електричного струму, що формально зменшує ступінь дисоціації [11, 12, 13, 14].

3.2 Основні закономірності іонообмінного синтезу

У загальному вигляді реакцію іонного обміну між електролітами можна представити рівнянням:



Для забезпечення перебігу реакції з утворенням продуктів реакції необхідно, щоб один з них був відведених із зони реакції у вигляді осаду (слабко розчинної речовини) або газоподібної речовини [11, 15, 16]. Оскільки всі електроліти є добре розчинними сполуками, то за звичайних умов у розчині вкрай важко здійснити таку реакцію з отриманням окремої фази продукту. Тому в реакцію вводять як проміжний реагент – іоніт. При цьому елементарний акт іонообмінної реакції є актом подвійного обміну іонів між іонітом, який містить рухомий іон A^+ (катіоніт) або X^- (аніоніт), та розчином електроліту BY , що описується рівняннями:



де R, R' – ланка полімерного ланцюга іоніта;

A, B – катіони;

X, Y – аніони.

З метою проведення іоннообмінного синтезу згідно реакції, що виражена рівнянням (3.9), необхідно арифметично додати до реакцій, що виражені рівнянням (3.10) і (3.11) наступні стадії:



Якщо скласти відповідні частини рівнянь (3.10) та (3.11), а також рівнянь (3.12) та (3.13), то отримуємо рівняння (3.9). Таким чином, проведен іонообмінний синтез електролітів AY і BX, а іоніт повертається на початок наступного синтезу [11, 15, 16].

Іонообмінний синтез є універсальним методом проведення реакцій подвійного іонного обміну та має ряд особливостей (рис. 3.1):

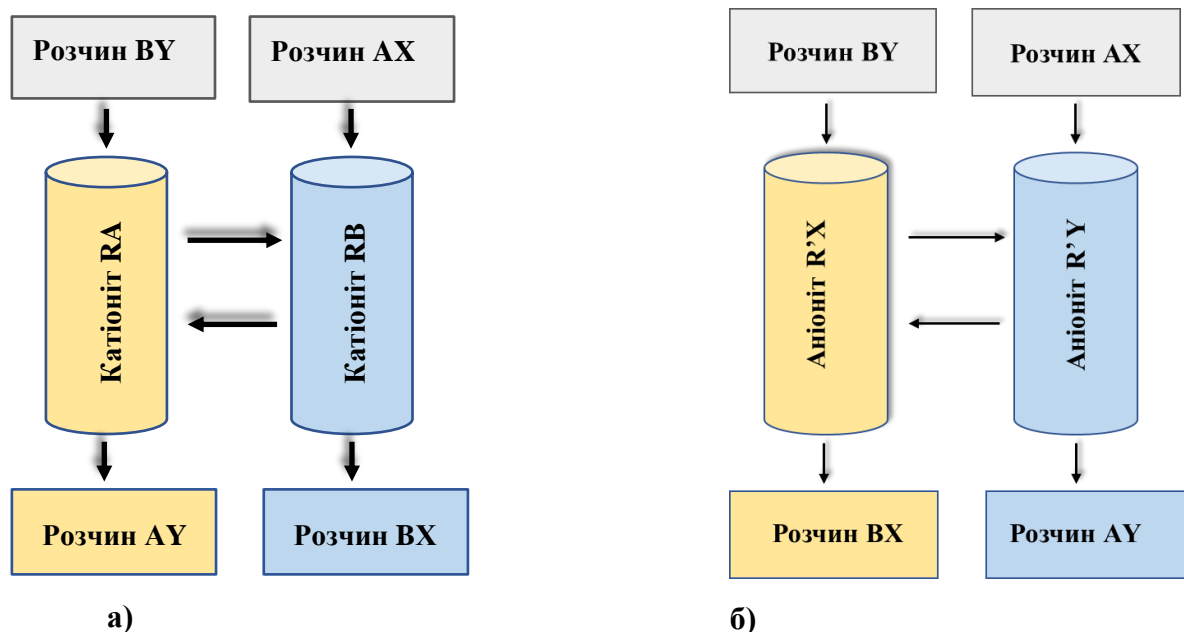


Рис. 3.1. Схема іоннообмінного синтезу за реакцією $AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$ в колонах з катіонітом (а) та аніонітом (б) [1]

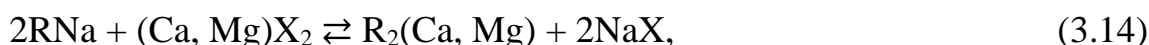
1) реакція іонного обміну відбувається внаслідок утворення проміжної сполуки із фазою іоніту, що надає можливість розділяти і виводити з реакційного середовища одного з продуктів за рахунок зв'язування іншого з твердим іонітом;

2) умови проведення реакції не пов'язані зі властивостями вихідних речовин, необхідне лише, щоб вони були електролітами;

3) іонообмінний синтез здатен провести реакцію кількісно, через відому об'ємну ємність, тобто концентрацію (мг-екв/г, мг-екв/см³) рухомих, здатних до обміну іонів;

4) проведення однієї й той же реакції може бути реалізовано за допомогою як катіоніту, так й аніоніту.

Прикладом подвійного іонного обміну може слугувати процес пом'якшення води іонообмінною смолою, що описується рівнянням:

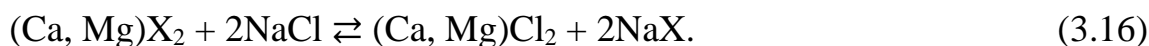


де X – аніони, що містяться у воді.

Регенерація проводиться розчином NaCl:



Якщо скласти відповідні частини реакцій отримуємо сумарну реакцію:



Тобто видно, що відбувається іонообмінний синтез з утворенням солі натрію з вихідних реагентів – солей лужноземельних металів та натрію хлориду. Такі властивості іонообмінного синтезу забезпечують задіяння його в технологіях концентрування цінних або навпаки токсичних речовин та в іонообмінній хроматографії [11, 15, 16].

3.3 Характеристика та властивості іонітів

Іоніти (іонообмінні смоли – полімерні органічні сполуки) – це тверді речовини, що здатні поглинати з розчину електроліту позитивно або негативно заряджені іони в обмін на еквівалентну кількість інших іонів, що мають заряд

того ж знаку. З точки зору хімічної дії іоніти є поліелектролітами, в яких на матриці (полімерний агрегат) зафіксовані функціональні іони певного заряду (позитивного або негативного), які здатні до електролітичної дисоціації. Функціональні групи (фіксовані іони) можуть мати кислотний або основний характер (знак заряду фіксованих іонів відповідно позитивний або негативний), який компенсується за рахунок заряду рухомих іонів протилежного знаку (протиіонів), що вільно переміщаються в порах іоніту. Іоніти поділяють на катіоніти і аніоніти, катіоніт є матриця з рухомими катіонами, а аніоніт – з рухомими аніонами.

Іоніти, мають у своєму складі тільки кислотні або тільки основні функціональні групи називаються монополярними. За наявності у складі іонітів одночасно кислотних та основних функціональних груп, іоніти називають біполярними або амфолітами.

Таким чином, іоніти (іонообмінні смоли) складаються з розгалуженої полімерної матриці та функціональних груп (фіксованих іонів) (рис. 3.2).

За полімерну основу приймають ланку полімерного ланцюга (R), що, найчастіше, є сополімерами стиролу і дивінілбензолу з акриловою кислотою та вінілпіридином. Використовують і неорганічні речовини для синтезу матриці іонітів – оксиди і гідроксиди багатовалентних металів, солі поліфосфорних кислот та солі гетерополікислот. Неорганічні іоніти є термічно- та хімічно стійкими, що дозволяє використовувати їх в розплавах. Як функціональні групи (фіксовані іони) виступають $-H^+$, $-Na^+$, $-OH^-$, $-SO_4^{2-}$, $-Cl^-$, $-SO_3^{2-}$; $-COO^-$ тощо. Розподіл функціональних іонів в об'ємі є однорідним, що дозволяє розглядати іоніти як гомогенний матеріал. Іоніти гідрофільні, тому добре поглинають рідину (набухають) з збільшенням свого об'єму.

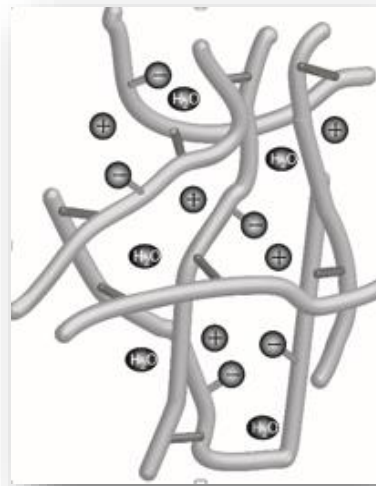


Рис. 3.2. Загальний вигляд структури іонітів [2]

Товарний вигляд іонітів є різноманітним та має вигляд:

- зерен (гранул) сферичної або неправильної форми розміром від 0,3 мм до 2 мм;
- дрібнозернистих (паудекс-іоніти) іонітів розміром гранул менш ніж 0,1 мм;
- формованих листів площею біля 1 м² і товщиною від 0,1 мм до 1 мм, що називають іонообмінними мембранами;
- полімерних волокон і тканин;
- рідких іонітів (розчини карбонових та алкілфосфорних кислот – катіоніти, розчини амінів – аніоніти). Кількість атомів карбону в молекулах таких рідких іонітів складає від 10 до 20 штук;
- суспензії іонітів, що є диспергованою дрібнодисперсною фазою іоніту в керосині з додаванням алкіламіну.

Основні характеристики іонітів можна поділити на декілька категорій, які наведено нижче.

1. Обмінна ємність – сумарна кількість фіксованих іонів (мг-екв), що припадає на одиницю маси або об'єму сухої смоли.

Повна обмінна ємність (ПОЄ) – концентрація (мг-екв/г, мг-екв/см³) рухомих, здатних до обміну іонів, що міститься в іоніті.

Статична обмінна ємність (СОЄ) – це ємність іоніту у стані рівноваги в конкретних робочих умовах.

Динамічна обмінна ємність (ДОЄ) – ємність іоніту до моменту «проскакування» іонів, що вилучаються з розчину, у фільтрат.

2. Коефіцієнт набухання іонітів / осмотична стабільність іонітів.

Процес набухання у воді пов'язаний з осмотичним проникненням води з розбавленого розчину в концентрований і лімітується з обмеженим розтягуванням трьохвимірного каркасу матриці іоніту. Набухання залежить від типу функціональної групи, типу зшивки іоніту, ємності іонообмінної смоли та концентрації розчину, в якому відбувається іонний обмін.

3. Механічна, термічна та хімічна стабільність, від чого залежить строк ефективної експлуатації іонітів.

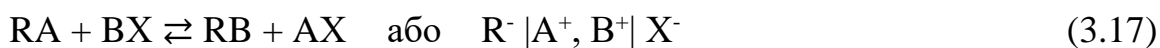
Механічна міцність гранул іонітів визначається долею гранул, що зберегли форму і розмір після довготривалої обробки протягом декількох годин в шаровому млині.

Механізм термічного розкладу іонітів пов'язаний з розриванням хімічного зв'язку та відщепленням функціональної групи, а також з руйнуванням полімерного каркасу.

Хімічна міцність іонітів передбачає їх стійкість до зміни хімічного складу та складу матриці. Іоніти є стійкими до дії більшості кислот, солей та основаній, що робить можливим процес їх регенерації.

3.4 Загальні закономірності іонного обміну

Розглянемо реакцію іонного обміну однозарядних іонів загального вигляду, що представлено рівнянням:



За умови, що в рівноважній системі іон X^- не приймає участі в реакції, можна записати наступну схему рівняння:



До того ж, якщо доля іону A^+ в катіоніті та доля іону B^+ у розчині більше, ніж у рівноважній системі, перебігає пряма реакція і навпаки. Коефіцієнт розподілу електроліту в системі є відношенням еквівалентних долей певного іону в фазах іоніту і розчину і його значення залежить від розмірності, в яких вимірюється концентрація.

Для системи, що описується рівнянням (3.17), ці відношення мають наступний вигляд:

$$K_A = \frac{E_A}{E_0} : \frac{C_A}{C_0}, \quad (3.19)$$

$$K_B = \frac{E_B}{E_0} : \frac{C_B}{C_0}, \quad (3.20)$$

де E_0 – повна ємність іоніту;

C_0 – загальна концентрація розчину.

Відношення значення K_B до значення K_A ($K_{A,B}$) має назву – коефіцієнту рівноваги або коефіцієнту розділення. Повну ємність іоніту та загальну концентрацію розчину можна записати наступним чином у вигляді наступних формул:

$$E_A + E_B = E_0, \quad (3.21)$$

$$C_A + C_B = C_0. \quad (3.22)$$

Враховуючи формули (3.17) і (3.18) коефіцієнт рівноваги буде мати наступний вигляд у вигляді формули:

$$K_{A,B} = \frac{E_B}{E_0 - E_B} : \frac{C_B}{C_0 - C_B}. \quad (3.23)$$

Для розрахунків іонообмінного синтезу необхідно рівняння, яке б поєднувало кінцевий (рівноважний) міжфазовий розподіл іонів з вихідним складом іоніту та розчину. Зміна складу фаз характеризується ступенем перетворення для іоніту (α) і розчину (β). Припустимо, що вихідний іоніт містить E_0 г-екв/кг іону A^+ , а вихідний розчин – C_0 г-екв/дм³ іону B^+ , тоді у рівноважному стані іоніт містить E_A іону A^+ та E_B іону B^+ , причому $E_A + E_B = E_0$. У такому випадку концентрація цих іонів у розчині

дорівнює C_A і C_B і також справедливим є вираз: $C_A + C_B = C_0$. Тоді ступінь перетворення в іоніті та у розчині відповідно має вигляд формул:

$$\alpha = \frac{E_B}{E_0} = \frac{E_0 - E_A}{E_0}, \quad (3.24)$$

$$\beta = \frac{C_A}{C_0} = \frac{C_0 - C_B}{C_0}. \quad (3.25)$$

За умови введення в систему G (кг) іоніту і V (дм³) розчину, у стані рівноваги між фазами виконується рівняння:

$$G \cdot E_0 \cdot \alpha = V \cdot C_0 \cdot \beta. \quad (3.26)$$

З останнього виразу витікає:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{V \cdot C_0}{G \cdot E_0} = \gamma, \quad (3.27)$$

де γ – еквівалентне відношення кількості електроліту у розчині та в іоніті.

Якщо $\gamma = 1$, то кількості електроліту у розчині та в іоніті є рівними ($\alpha = \beta$); якщо $\gamma > 1$ або $\gamma < 1$, то в системі присутній надлишок електроліту в розчині ($\alpha > \beta$) або надлишок іоніту ($\alpha < \beta$) відповідно. Якщо в розрахунках не враховувати концентраційні коефіцієнти активності іонів і молекул, тоді розрахунки будуть неточними, але це не призводить до суттєвої похибки оцінювання рівноважного розподілу іонів.

3.5 Типи систем іонообмінного синтезу

1. Системи іонообмінного синтезу без реакцій, що зміщують рівновагу (тип I). До систем першого типу відносяться системи, що включають сильно-іонізовані іоніти (катіони H^+ та катіони лужних металів; аніони OH^- та аніони одноосновних сильних кислот). Такі системи застосовують для іонообмінного синтезу сильних кислот з їх солей з використанням сильно-кислотного іоніту (рівняння 3.28), для синтезу солей з інших солей або кислот (рівняння 3.29); для синтезу лугів з солей (рівняння 3.30) та для процесу регенерації іонітів, процесу пом'якшення та знесолення води вірними є рівняння:





Для розрахунків іонообмінної рівноваги використовують наведену наступну формулу 3.31:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = K_{A,B} \cdot \frac{1-\beta}{\beta}. \quad (3.31)$$

Значення коефіцієнта $K_{A,B}$ має сталі значення лише в області співмірного вмісту іонів A^+ та B^+ і за умови низьких концентрацій розчину (до 1 г-екв/дм³).

2. Системи нейтралізації (тип II). До систем другого типу відносяться іонообмінні реакції між катіонами в Н-формі та розчинами лугів, а також між аніонами в ОН-формі та розчинами кислот. У порівнянні з реакціями нейтралізації між мономірними електролітами, реакції нейтралізації з використанням іоніту як реагенту дозволяють вилучати з розчину кислоти та луги без утворення еквівалентної кількості відповідної солі.

У реакції нейтралізації утворення води ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$) є єдиною реакцією, що здатне зсунути іонну рівновагу (тип II А). Системи, у яких присутня малодисоційована сполука у розчині відносяться до типу II В, а якщо малодисоційована сполука знаходиться у фазі іоніту – II С. Оскільки у розчині таких систем міститься один електроліт (кислота або основа), розподіл електроліту між фазами виражається за допомогою залежності α від концентрації електроліту у розчині (C_{AOH} або C_{HX}).

Реакції між сильноіонізованим іонітом і сильною основою або сильною кислотою (тип II А) зсувається у бік утворення єдиної в цій системі малодисоційованої сполуки – води. Розглянемо для прикладу реакцію з сильною основою:



Тоді рівновага процесу описується рівнянням:

$$\frac{E_{A^+}}{E_{H^+}} = K_{H,A} \cdot \frac{C_{A^+}}{C_{H^+}}. \quad (3.33)$$

Враховуючи рівняння іонного добутку води згідно рівняння:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = K_w = 10^{-14}, \quad (3.34)$$

а також той факт, що концентрація OH^- дорівнює $C_{A_{OH}}$ або C_{A^+} можна записати формулу, що це характеризує концентрацію протонів:

$$C_{H^+} = \frac{10^{-14}}{C_{A^+}}. \quad (3.35)$$

Константа $K_{H,A}$ практично дорівнює одиниці, тому з попереднього рівняння випливає наступне:

$$C_{A_{OH}} = 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{10^{14} \cdot C_{A_{OH}}^2}{1 + 10^{14} \cdot C_{A_{OH}}^2}. \quad (3.36)$$

Реакції між сильноіонізованим іонітом і слабкою основою або слабкоюкислотою (тип II B) мають дві малодисоційовані сполуки, що конкурують між собою під час зв'язування іонів H^+ та OH^- – вода і слабка основа або слабка кислота. При цьому іоніти RA або $R'X$ є солями, що утворені кислотою або основою різної сили відповідно. Реакція взаємодії іоніту з водою в такому випадку є реакцією гідролізу, тому для розрахунку таких систем окрім формул 3.33 та 3.34 використовують рівняння 3.37, що відповідає дисоціації основи або кислоти:

$$K_b = \frac{C_{A^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{[A_{OH}]}} \quad (3.37)$$

де $C_{[A_{OH}]}$ – концентрація недисоційованих молекул основи.

Якщо спільно розв'язати попередньо наведені рівняння 3.33, 3.34 та 3.37, отримаємо рівняння:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = 10^{14} K_{H,A} \cdot K_b \cdot C_{[A_{OH}]}. \quad (3.38)$$

Якщо замінити вираз: $10^{14} K_{H,A} \cdot K_b = K$ (у практичних розрахунках $K = 10^{14} \cdot K_b$), то отримуємо формулу для розрахунку системи типу II B:

$$C_{[A_{OH}]} = \frac{\alpha}{(1-\alpha) \cdot K} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{K \cdot C_{[A_{OH}]}}{1 + K \cdot C_{[A_{OH}]}}. \quad (3.39)$$

Реакції між слабоіонізованим іонітом і сильною основою або сильною кислотою (тип II C) перебігають з іонітом в H^- або OH^- формі. У таких системах є дві конкуруючі (по відношенню до іонів H^+ та OH^-)

малодисоційовані сполуки: вода і Н- або ОН- форми іоніту. Рівновагу у катіонообмінній системі типу II C можна представити трьома рівняннями, перша з яких відбувається у фазі іоніту згідно рівняння:



Друге рівняння 3.34 – для фази розчину, а третє рівняння 3.33 – для міжфазної рівноваги.

Якщо прийняти, що вірними є рівняння:

$$E_{R^-} = E_{A^+} = \alpha \cdot E_0 \text{ і } E_{RH} = (1 - \alpha) \cdot E_0, \quad (3.41)$$

а також, що концентрація ОН⁻ дорівнює C_{АОН} або СА⁺, маємо формулу для розрахунку системи типу II C згідно формули:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{10^{14} \cdot \bar{K}_a \cdot K_{H,A} \cdot C_{АОН}^2}{E_0}. \quad (3.42)$$

За умови, що $10^{14} K_{H,A} \cdot \bar{K}_a = K$, спрощена формула для розрахунку системи матиме вигляд:

$$C_{АОН} = \sqrt{\frac{\alpha^2}{(1-\alpha) \cdot K}}. \quad (3.43)$$

Реакції між слабоіонізованим іонітом і слабкою основою або слабкою кислотою характерні для систем типу II D, в яких присутні також три малодисоційовані сполуки і описуються схожою формулою для типу II C:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{10^{14} \cdot \bar{K}_a \cdot K_b \cdot K_{H,A} \cdot C_{АОН}^2}{E_0}. \quad (3.44)$$

Ця формула має єдину відмінність від формули для системи типу II C, а саме: у виразі: $10^{14} \cdot K_{H,A} \cdot \bar{K}_a \cdot K_b = K$, є доданим множник K_b.

3. Системи з утворенням слабого електроліту (тип III). Системи такого типу характеризуються витисненням слабкої кислоти або слабкої основи з їх солей більш сильною кислотою або основою:

1) вихідною сіллю є електроліт у розчині, а сильною кислотою або основою є іоніт (тип III A);

2) вихідною сіллю є іоніт з протиіоном слабого електроліту (тип III B);

3) вихідною сіллю є сольова форма іоніту, що є малодисоційованим в Н- або ОН- формі (тип III C).

Принцип утворення слабкого електроліту полягає у зв'язуванні Н⁺ або ОН⁻ іонів в малодисоційовану сполуку, але не між собою, як у реакціях нейтралізації, а з іонами у фазі іоніту або розчину.

Утворення слабкого електроліту з його солі у фазі розчину (тип III A) можна описати рівнянням:



де RH – сильнокислотний катіоніт; HX – слабка кислота.

Рівноважний процес описується формулами:

$$\frac{E_{A^+}}{E_{H^+}} = \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_{H,A} \cdot \frac{C_{A^+}}{C_{H^+}} \quad \text{і} \quad K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{X^-}}{C_{[HX]}}. \quad (3.46)$$

Якщо врахувати, що $C_{[HX]} = C_{HX} = C_0 \cdot \beta$ і $C_{A^+} = C_{AX} = C_0 \cdot (1-\beta)$, тоді вірними є формули:

$$C_{H^+} = \frac{K_a \cdot \beta}{1-\beta} \quad \text{і} \quad \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{H,A} \cdot C_0 \cdot (1-\beta)^2}{K_a \cdot \beta}. \quad (3.47)$$

Утворення слабкого електроліту з сольової форми іоніту (тип III B) можна описати рівнянням:



Формули для розрахунку системи типу III B схожа з відповідною формулою для систем типу III A:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{A,B} \cdot C_0 \cdot (1-\beta)^2}{K_b \cdot \beta}, \quad (3.49)$$

$$\text{де } \alpha = \frac{E_b}{E_0} \quad \text{і} \quad \beta = \frac{C_{AOH}}{C_0} = \frac{C_0 - C_{B^+}}{C_0}. \quad (3.50)$$

Відмінність між системами типу III A та системами типу III B полягає у тому, що для систем типу III A конкуруючими парами іонів є іоніт RH і кислота HX, а для систем типу III B конкуруючими парами іонів є електроліти AOH та BOH у розчині.

Утворення малодисоційованої форми іоніту з сольової форми іоніту (тип III C) можна описати рівнянням взаємодії сольової форми слабкокислотного іоніту з розчином кислоти:



Формул для розрахунку мають вигляд:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} = \frac{K_{HA} \cdot K_a \cdot E_0 \cdot (1-\beta)}{K_a \cdot \beta}, \quad (3.52)$$

$$\text{де } \alpha = \frac{E_H}{E_0} \quad \text{і} \quad \beta = \frac{C_A}{C_0} = \frac{C_0 - C_{H^+}}{C_0}. \quad (3.53)$$

4. Системи з летючими речовинами (тип IV). У випадку, коли вихідна речовина або продукт іонообмінної реакції мають значний тиск парів над водним розчином (H_2S , HF , HCl), або легко дисоціюють з утворенням летючого компонента (H_2CO_3 , H_2SO_3 , NH_4OH), утворюється трифазна іонообмінна система. У таких системах необхідно враховувати міжфазову рівновагу іоніт/розчин і розчин/газ. Для низьких концентрацій газової фази справедливим є закон Генрі та її розподіл між фазами характеризується коефіцієнтом розподілу згідно формули:

$$K_p = C_{(p)} / C_{(r)}, \quad (3.54)$$

де $C_{(p)}$ і $C_{(r)}$ – рівноважні концентрації газу у рідкій та газовій фазах.

Відповідно формули для розрахунку таких систем наведено нижче.

Для систем з десорбцією газу справедливим є формула:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{A,B} \cdot C_0 \cdot (1-\beta)}{K_{(p)} \cdot C_{AX(r)}}. \quad (3.55)$$

Для систем з розчиненням газу справедливим є формула:

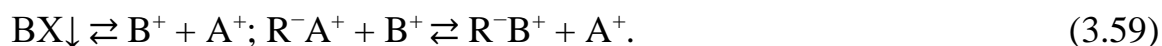
$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{A,B} \cdot K_{(p)} \cdot C_{BX(r)}}{C_A}. \quad (3.56)$$

5. Системи з важкорозчинними електролітами (тип V). Відомим є факт впливу на рівновагу іонообмінної системи утворення важкорозчинної фази (осаду), що викликає необхідність враховувати фактор розчинності згідно рівняння:

$$C_{A^+} \cdot C_{X^-} = L_{AX}, \quad (3.57)$$

де L_{AX} – добуток розчинності важкорозчинного електроліту AX .

Варто нагадати, що добуток ($C_{A^+} \cdot C_{X^-}$) не залежить від кількості утвореного осаду. Для таких систем характерними є реакції утворення осаду та його розчинення відповідно:



Відповідно формули для розрахунку таких систем наведено нижче:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{A,B} \cdot C_0 \cdot (1-\beta)^2}{L_{AX}}, \quad (3.60)$$

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_{A,B} \cdot L_{BX}}{C_A^2}. \quad (3.61)$$

б. Системи з утворенням міжіонних комплексів (тип VI). Явище утворення комплексних сполук у розчині або на поверхні іоніту використовують в іонообмінній хроматографії, зокрема, для розділення рідкоземельних металів. Відомо, що важкі метали утворюють комплекси з багатьма анонами, що можна умовно записати рівнянням як взаємодію протиіона A^{m+} з коіоном X^- :



Враховуючи значення константи нестійкості ($K_{\text{нест.}}$) та концентрації дисоційованих іонів в системі, величина n може приймати значення від 0 до максимального значення координаційного числа (N). У розчині при цьому може існувати різні проміжні комплекси з різними значеннями n .

За умови, що $0 < n < m$, комплексний іон має позитивний заряд; за умови, якщо $n \geq m$, утворюється нейтрального заряду або аніонний комплекс, що викликає повну десорбцію A^{m+} з катіоніту.

Особливе місце займають іоніти з комплексоутворюючими функціональними групами на поверхні (карбоксільні, амінокислотні тощо). У присутності конкурентних комплексних реакцій з різними аніонами у системі протиіон іоніту вступає у взаємодію переважно з утворенням більш міцних асоціатів [11].

Окремим випадком іонообмінного синтезу є реакції в електричному полі. Проходження електричного струму скрізь шар іоніту, що занурений у розбавлений розчин електроліту, забезпечується рухом протиіонів (рис. 3.3). Іон H^+ утворюється під час анодного розкладання води і починає рухатися до катоду скрізь шар іоніту, витісняючи при цьому іон Na^+ з іоніту. Іон Na^+ також продовжує рухатися до катоду. У катодній зоні відбувається концентрування луку, катіоніт поступово переходить в Н-форму. Процес можна представити сумарною реакцією гідролізу для переводу іонітів в Н- та ОН- форми згідно рівняння:



Використання електричного струму в іонообмінних процесах має прикладне значення і використовується в процесах електродіалізу з іонообмінними мембранами. Схема полягає в електродному розкладанні вихідних сполук (AX і BY) і у подальшій асоціації утворених іонів на катоді ($AX + e \rightarrow A^0 + X^-$) та на аноді ($BY - e \rightarrow B^+ + Y^0$; $B^+ + X^- \rightarrow BX$). Іонообмінна мембрана розділяє електродні (катодну та анодну) зони, але вона є проникною лише для протиіонів, що певного роду.

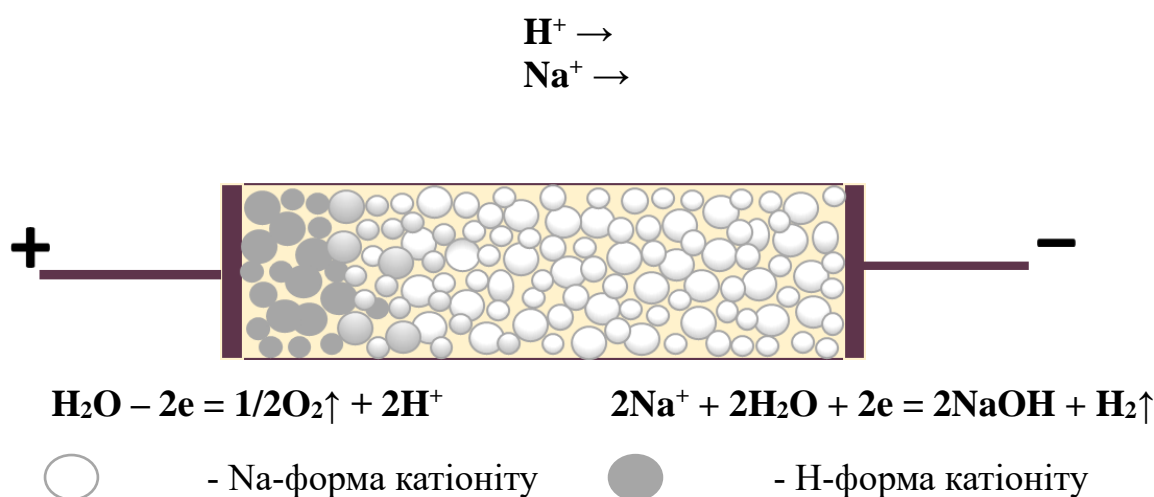


Рис. 3.3. Схема іонообмінної реакції під дією електричного струму в шарі катіоніту в Na-формі [11]

Використання іонообмінного синтезу як метода у виробництві залежить від характеру вихідних реагентів та від вимог, що висуваються до продуктів: концентрування цінного іону/групи іонів; вилучення цінного/токсичного іонів; розділення суміші іонів на фракції.

Галузі застосування іонообмінного синтезу.

1. Виробництво неорганічних речовин (кислот, основ, солей) у важко доступних районах, у тому числі із використанням електрохімічних процесів іонообмінного синтезу. Іонообмінний синтез широко використовується для виробництва: фосфатної, борної, хроматної, бром- та йодоводневих кислот та їх солей; солей амонію, нітратів, калію сульфата.

2. Галургія – вилучення та розділення солей природного походження. Особливо перспективним є розділення природних розсолів.

3. Виробництво каталізаторів і сорбентів: золі важкорозчинних оксидів сіліцію, алюмінію, феруму, які використовуються також як носії для каталізаторів.

4. Виробництво кольорових та рідкісних металів з розчинів різного походження (купрум, ніколь, кобальт, цинк тощо).

5. Органічний синтез: синтез та виділення органічних кислот і основ, амінокислот із солей.

6. Виробництво фармакологічних препаратів: виробництво антибіотиків, синтетичних сполук, вилучення та концентрування цінних компонентів з екстрактів.

Запитання для самоконтролю знань

1. Наведіть основні принципи теорії електролітичної дисоціації.
2. Надайте характеристику параметрів іонної рівноваги у розчинах слабких електролітів (константа електролітичної дисоціації рівноважної системи, ступінь дисоціації).
3. Охарактеризуйте чинники, що впливають на процес електролітичної дисоціації.

4. Охарактеризуйте основні закономірності іонообмінного синтезу.
5. Наведіть основні характеристики та властивості іонітів.
6. Наведіть характеристики основних типів та підтипів систем іоннообмінного синтезу.
7. Опишіть принцип іонообмінного синтезу в електричному полі.

4 ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН У РОЗПЛАВІ

Для приготування розплавів та роботи з ними застосовують матеріали, які за високої температури є хімічно та механічно стійкими. Вимоги до механічної міцності пояснюються властивостями деяких речовин (вода, вісмут) збільшувати об'єм або деформуватися (KNO_3) при затвердінні. Вимоги до термічної, хімічної та механічної стійкості ємностей для проведення синтезів у розплаві ґрунтуються на особливостях синтезу, а саме: природою речовини, що піддається плавленню (здатність речовини до утворення амальгам, до корозії, хімічної агресивності речовини); температурою; атмосферою, у якій відбувається процес (повітря, кисень, інертні гази, вакуум тощо). Для виготовлення посуду/приладдя для роботи з розплавами використовують багато термостійких та хімічно стійких конструкційних матеріалів [17, 18]:

1) сплави з відповідним співвідношенням масових часток металів (Mo, W, Cu, Au, Ag, Ta, Re, Pd, Pt, Ir, Rh, Ni, Al, електролітичне залізо тощо) із введенням до складу сплавів добавок для зниження крихкості (Zr_2O_3 , Cr_2O_3 тощо), а також з використанням різних методів виготовлення сплавів (випал під вакуумом тощо);

2) різні види скла (кварцове, тюрингське, пирекс, супремакс тощо), основні складові яких – SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , Al_2O_3 ;

3) вогнестійкі матеріали: форфороподібні керамічні маси (муліт, маґнію силікат, шамот, пірометричний фарфор тощо);

4) чисті оксиди: алюмінію(III) оксид; берилію(II) оксид; маґнію(II) оксид.

Під час проведення синтезу в розплаві виникає загроза забруднення розплаву речовинами / елементами, що входять до складу ємності, у який проводять реакцію у розплаві. Така ситуація провокується застосуванням високих температур за яких відбувається розчинення матеріалу посуду

в середовищі розплаву. Іноді для запобігання такого ефекту розчинення застосовують метод плавлення, який передбачає знаходження розплаву на нерозплавленій підкладинці тієї ж самій речовини, що і розплав. Це є можливим у випадку, якщо необхідна для процесу плавлення тепла енергія продукується шляхом перебігу хімічної реакції, або за рахунок теплового випромінювання, або шляхом електронного бомбардування, або ультразвукової обробки розплаву.

Також для запобігання перебігу небажаних хімічних реакцій за високих температур у розплавленому середовищі деяких речовини вводять у систему відновлювальний або інертний газ (водень, азот, аргон) або проводять процес у вакуумі. Іноді поверхню розплаву вкривають вугіллям або парафіном.

Слід звернути увагу на здатність окремих солей (KNO_3 , Na_2CO_3) за температур трохи вищих температури плавлення дисоціювати у розплаві, що може змінити хід реакції, а також на той факт, що оксигенвмісні лужні розплави є чутливими до невеликих кількостей H_2O та CO_2 . На присутність домішок у середовищі розплаву або виникнення дисоціації молекул речовини розплаву може вказувати значне зниження температури плавлення. Ефект зниження температури плавлення речовин з домішками часто використовують для ідентифікації органічних речовин: для цього речовину, яку хочуть ідентифікувати, змішують з тестовою речовиною і проводять спостереження за температурою плавлення суміші. У випадку якщо зниження температури не спостерігається – ідентичність речовини, яку визначають, з тестовою речовиною вважають доведеною. Об'єктивною температурою плавлення речовини вважають температуру, під час досягнення якої зникають останні частинки (кристалики) твердої фази і розплав утворює меніск.

Ефект однорідного затвердіння чистої речовини за конкретної температури використовують в процесах очищення від домішок, що є подібним до процесу перекристалізації з розчинів. Цей ефект використаний для створення методу «зонного плавлення», який полягає у наступному: речовину спікають або сплавляють у вигляді стрижня, поміщують у скляну

трубку і здійснюють нагрів малої ділянки трубки, але по всьому її перерізу; потім повільно пересувають зону плавлення вздовж трубки так, щоб домішки у речовини за рахунок дифузії і конвекції встигали потрапляти у наступну ділянку речовини, що піддається нагріву. Таким чином всі домішки поступово концентруються в малій кількості речовини, що пересувається з нагрівом і нарешті зупиняється у кінці стрижня речовини. Наприклад, в процесі виготовлення монокристалів кремнію або германію високого ступеня чистоти стрижень діаметром 1 см повертають навколо своєї осі та за допомогою високочастотного поля пересувають зону плавлення вздовж стрижня.

4.1 Вирощування монокристалів безтигельними та тигельними методами

Монокристали використовують у приладобудівній галузі (оптичні прилади, транзистори тощо). Монокристали анізотропних речовин порівняно великих розмірів використовують також у наукових цілях для вивчення фізичних та хімічних властивостей кристалічної твердої речовини, які є неоднаковими у різних кристалографічних напрямках. Для цього необхідно отримати речовину високого ступеню чистоти у вигляді одного монокристалу, що досягають завдяки використанню розплавів або розчині [17, 18, 19].

Методи вирощування монокристалів з розплавів загалом поділяються на два типи: безтигельні та тигельні методи.

1. *Безтигельні методи.* Монокристали таких легкоплавких металів як Zn, Cd, Sn, Bi готують методом витягування, який полягає у тому, що поверхня металу нагрівається до температури вищої температури плавлення. Потім з одного боку до розплаву підносять скляну паличку або зародок монокристалу, якими торкаються розплаву. Зародок повільно рухають вгору (приблизно із швидкістю 12 мм/хв) і, таким чином, нібито витягують монокристал з розплаву (рис. 4.1).

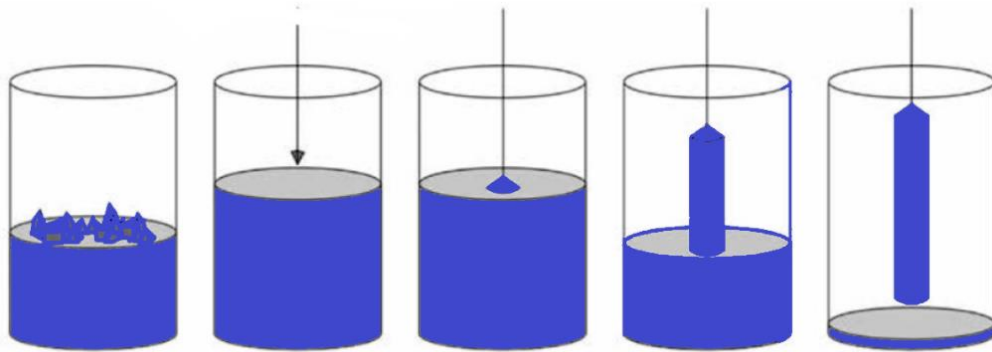
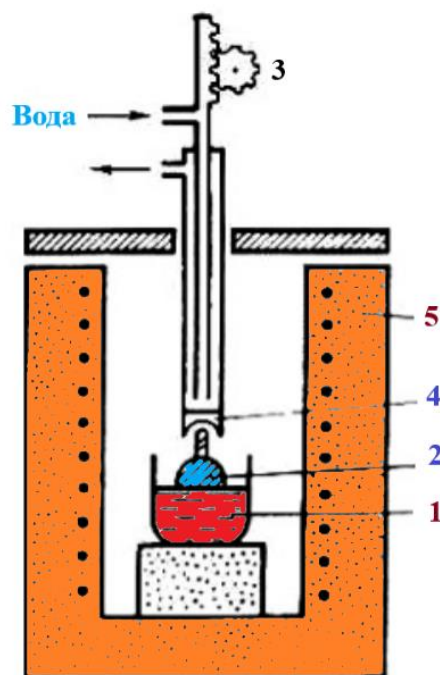


Рис. 4.1. Схематичне зображення процесу витягування кристалу [9]

Метод Чохральського передбачає розігрів розплаву до температури вищої, ніж температура плавлення речовини (рис. 4.2). У отриманий розплав (1) неглибоко занурюють попередньо нагрітий монокристалічний зародок (2) із заданою кристалографічною орієнтацією, який обертається зі швидкістю приблизно 60 об/хв задля забезпечення симетричного перемішування розплаву. Поступово знижуючи швидкість нагріву вмикають підйомний механізм (3), що поступово витягує стрижень розплаву, який утримується силами поверхневого натягу, і за умови потрапляння його на наступному етапі в зону охолодження (4) – кристалізується.

Через камеру, в якій витягують кристал, можна пропускати азот для охолодження поверхні монокристалу, але при використанні такого методу виникають дефекти у вигляді нерівномірного перерізу монокристалу та зміни в орієнтації кристалічної ґратки, тому часто для запобігання цьому використовують вакуум (метод Мейснера).



1 – гарячий розплав; 2 – монокристалічний зародок; 3 – підйомний механізм;
4 – зона охолодження; 5 – нагрівач.

Рис. 4.2. Витягування монокристалів методом Чохральського [9]

З метою одержання монокристалів солей використовують метод витягування Киропулоса (рис. 4.3), для чого сіль розплавляють і встановлюють на поверхні розплаву температуру на $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ вищою, ніж температура плавлення цієї солі. Монокристалічний зародок закріплюється у тримачі, що охолоджується за допомогою холодної води. Зародок занурюється у розплав і починається процес нарощування монокристалу. У той момент, коли кристал, що розростається, стає близьким за діаметром до діаметру тигля, тримач підіймається разом з кристалом на декілька міліметрів вгору і продовжується процес зростання монокристалу до розміру діаметра тигля. Процес повторюється у декілька етапів підйому кристалу. На боковій поверхні кристалу після кожного підйому тримача залишаються кільцеподібні позначки. За умови використання методу Киропулоса діаметр кристала обмежений лише діаметром тигля і може сягати 300 см і більше.



Рис. 4.3. Витягування монокристалів методом Киропоулоса [9]

2. *Тигельні методи.* Використання тигельного методу, який був запропонований Тамманом, дозволяє вирощувати кристали многих металів (Cu, Ag, Au, Hg, Pb, Ni, Al, Zn, Bi, Cd, Na, K) і солей (NaCl, KBr, LiF). Метод передбачає застосування направленої кристалізації розплаву. Речовина піддається нагріву цілком і потім розплав кристалізується з одного боку в контактi зі стінками тиглю (рис. 4.4). Поступове охолодження розплаву реалізують, пересуваючи тигель відносно нагрівача, або нагрівача відносно тиглю. Процес тигельного вирощування монокристалів передбачає попереднє очищення речовини, яку завантажують в тигель, та її розплавлення. За необхідності процес можуть проводити у вакуумі або в нейтральному газовому середовищі у герметичній камері. Надалі проводять охолодження розплаву із загостреного боку тиглю, саме тому, що у малій кількості розплаву є велика ймовірність початку утворення зародків кристалізації.

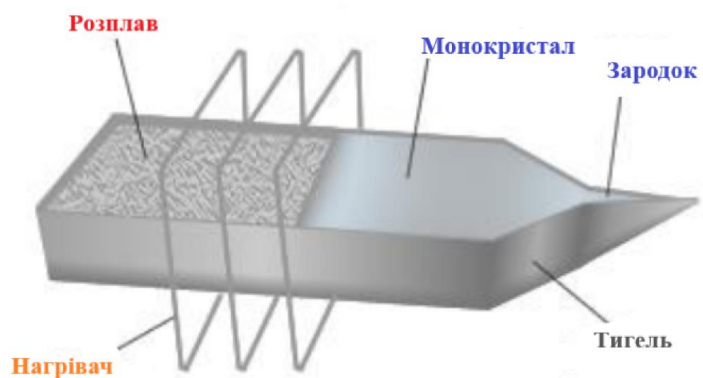
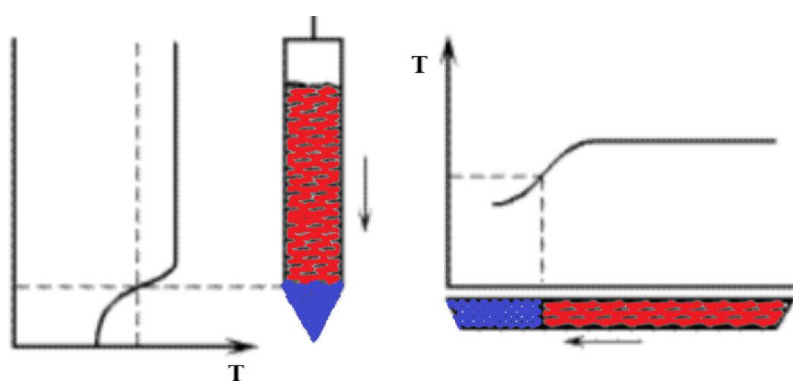


Рис. 4.4. Тигельне вирощування монокристалів [9]

Так, поступове пересування зони охолодження вздовж тигля у бік розплаву змушує розплав кристалізуватись.

Підбір матеріалу для тигелю, як згадувалося раніш, здійснюється із врахуванням природи розплаву та температурного режиму. Для плавлення багатьох металів застосовують тиглі з Al_2O_3 , BeO , MgO , для плавлення Ag або Pt , при якому потрібний високий ступінь чистоти розплаву, використовують тиглі з CaO . Деякі сульфіди, такі як CeS і ThS не вступають в реакцію з більшістю металів навіть за температури $1800\text{ }^\circ\text{C}$, внаслідок чого можуть слугувати матеріалом для виготовлення тиглів для плавлення урану.

У залежності від розташування тигля розрізняють вертикальний тигельний метод – метод Бриджмена (рис. 4.5 а) і горизонтальний метод нормальної направленої кристалізації (рис. 4.5 б).



а – метод Бриджмена;

б – метод нормальної направленої кристалізації;

Рис. 4.5. Типи тигельного вирощування кристалів [9]

У методі Стокаберга-Бриджмена використовується тигель з конічним дном. На початку процесу тигель розташовується у верхній частині камери, де відбувається плавлення речовини. Після стадії плавлення тигель поступово опускається із заданою швидкістю через діафрагму, що забезпечує різкий перепад температур між «гарячою» та «холодною» зонами печі. Потрапляючи в холодну зону, розплав піддається кристалізації.

Вирощування монокристалів з розплавів має низку переваг та недоліків. До переваг методу слід віднести його високу продуктивність, можливість отримувати монокристали високої чистоти (наприклад чисті монокристали Ge і Si вирощують зі швидкістю 10 мм/год). Недоліками використання метода є необхідність високих температур, що викликає технічні складнощі (високі енергетичні витрати, вимоги до обладнання), в тому числі і виникнення температурних градієнтів.

Запитання для самоконтролю знань

1. Опишіть особливості проведення експерименту у розплавах за високих температур.
2. Охарактеризуйте основні принципи процесу вирощування монокристалів із розплавів.
3. Опишіть характеристики безтигельних методів вирощування монокристалів (метод Чохральського, метод Киропулоуса).
4. Опишіть характеристики тигельних методів вирощування монокристалів (метод Таммана, метод Стокаберга-Бриджмена).

5 СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР

Експериментально встановлено, що за умови збільшення температури швидкість реакції, як правило, зростає.

Відповідно до рівняння Арреніуса згідно формули:

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (5.1)$$

за умови збільшення температури кількість активних зіткнень молекул збільшується, що призводить до утворення продуктів реакції. Відповідно зі зменшенням температури має зменшитися число активних зіткнень молекул і, як наслідок, швидкість реакції. Зазвичай у більшості випадків так і відбувається, адже переважна більшість хімічних реагентів при низьких (10 – 100 К) та наднизьких (0,2 – 10 К) температурах знаходяться у твердому стані. У таких умовах дифузійна рухомість є обмеженою і у відповідності до рівняння 5.1, з зниженням температури швидкості хімічних процесів зменшуються, а, наприклад, за 100 К реакції практично «заморожуються». На таких положеннях розроблені процеси консервації різноманітних хімічних, біологічних, а також харчових продуктів за низьких температур [20].

Проте близько століття тому були знайдені незвичайні процеси та реакції, швидкість яких збільшувалася не при нагріванні, а при охолодженні: взаємодія вільних радикалів, полімеризація активних мономерів тощо. Тобто у таких реакціях величина E_a із рівняння Арреніуса має від'ємний знак, що суперечить здоровому глузду.

Вказану аномалію вдалося пояснити, коли виявили, що низькотемпературне ініціювання процесу також пов'язане зі зміною його механізму та утворенням термічно нестійких молекулярних комплексів, що сприяють даному напрямку хімічного процесу.

З найбільшою ймовірністю за низької температури перебігає процес, який характеризується найменшою енергією активації. Отже, зниження

температури в подібних системах може привести одночасно до двох бажаних результатів: по-перше, завдяки зміні механізму утворення основного продукту реакції полегшується процес його накопичення через утворення низькотемпературних молекулярних комплексів, по-друге, пригнічуються побічні процеси, які характеризуються, як правило, більш високою енергією активації. На заключному етапі реалізується бажаний високоселективний хімічний процес [20 – 23].

Кріохімічна технологія твердофазних матеріалів заснована на добре збалансованому поєднанні холоду і тепла, а сам холод використовується для запобігання утворення неконтрольованих проміжних і цільових продуктів, а також свідомого управління їх властивостями. Кріохімічна технологія – це комплекс різноманітних процесів (рис. 5.1), серед яких основним є кріокристалізація, тобто заморожування солей матеріалоутворюючих компонентів, що забезпечує максимально швидке затвердіння як розчинника, так і розчинених речовин. Це дозволяє зберегти в твердій фазі високу хімічну гомогенність, притаманну для вихідного хімічного розчину.



Рис. 5.1. Процеси кріохімічної технології

Отриманий у формі кріогранул продукт дегідратується методом сублімаційного сушіння або кріоекстракції, після чого піддається термообробці для отримання хімічно однорідних дисперсних продуктів з високою реакційною здатністю і спроможністю до спікання. Ідея кріохімічної технології твердофазних матеріалів вперше була реалізована

близько тридцяти років тому. Надалі вона стала основою отримання найрізноманітніших матеріалів (рис. 5.2, 5.3).

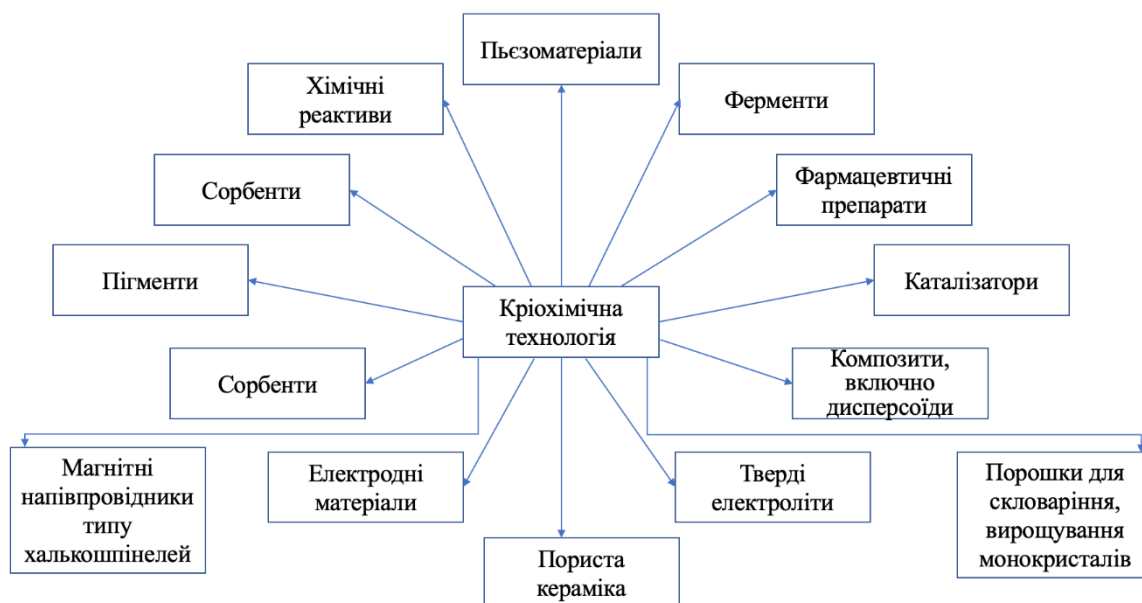


Рис. 5.2. Матеріали-продукти кріохімічної технології

ПЕРИОДИ	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ																								
	A	I	В	A	II	В	A	III	В	A	IV	В	A	V	В	A	VI	В	A	VII	В	A	VIII	B	
1	H 1,0079 Водень Гідроген																					He 4,0028 Гелій	26 55,847 Fe Ферум		
2	Li 6,941 Літій	Be 9,01218 Берилій	B 10,811 Бор	C 12,01 Вуглець Карбон	N 14,007 Азот Нітроген	O 15,999 Кисень Оксиген	F 18,998 Фтор Флуор	Ne 20,179 Неон																	
3	Na 22,990 Натрій	Mg 24,305 Магній	Al 26,982 Алюміній	Si 28,085 Кремній Силіцій	P 30,974 Фосфор	S 32,066 Сірка Сульфур	Cl 35,453 Хлор	Ar 39,948 Аргон																	
4	K 39,098 Калій	Ca 40,078 Кальцій	Sc 44,956 Скандій	Ti 47,88 Титан	V 50,942 Ванадій	Cr 51,996 Хром	Mn 54,938 Манган	Fe 55,847 Залізо Ферум	Co 58,933 Кобальт	Ni 58,69 Нікель															
5	Rb 85,468 Рубій	Sr 87,62 Стронцій	Y 88,906 Ітрій	Zr 91,224 Цирконій	Nb 92,906 Ніобій	Mo 95,94 Молибден	Tc 98,906 Технецій	Ru 101,07 Рутеній	Rh 102,91 Родій	Pd 106,42 Паладій															
6	Cs 132,91 Цезій	Ba 137,33 Барій	La 138,91 Лантан	Hf 178,49 Гафній	Ta 180,95 Тантал	W 183,85 Вольфрам	Re 186,21 Реній	Os 190,2 Осмій	Ir 192,22 Ірідій	Pt 195,09 Платина															
7	Fr (223) Францій	Ra 226,02 Радій	Ac (227) Актиній	Rf (261) Резерфордій	Db (262) Дубній	Sg (263) Саборґій	Bh (264) Борій	Hs (265) Гасій	Mt (266) Майтнерій	Uun (212) Унунілій															
	E ₂ O		EO		E ₂ O ₃		EO ₃		E ₂ O ₅		EO ₅		E ₂ O ₇		EO ₇										
	Ce 140,12 Церій	Pr 140,91 Прометій	Nd 144,24 Неодим	Pm (147) Прометій	Sm 150,36 Самарій	Eu 151,96 Європій	Gd 157,25 Гадоліній	Tb 158,93 Тербій	Dy 162,5 Диспроцій	Ho 164,93 Големій	Er 167,26 Ербій	Tm 168,93 Тулій	Yb 173,04 Йттербій	Lu 174,97 Лютецій											
	Th 232,04 Торій	Pa (231) Протактиній	U 238,03 Уран	Np (237) Нептуній	Pu (244) Плутоній	Am (243) Америцій	Cm (247) Кюріїв	Bk (247) Беркелій	Cf (251) Каліфорній	Es (254) Ейзенгайерій	Fm (258) Фермій	Md (258) Менделєєвій	No (259) Нобелій	Lr (260) Лоренцій											

Рис. 5.3. Елементи (виділені кольором) періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, оксиди яких отримували за допомогою криогенної технології [20]

Серед останніх досягнень кріотехнології слід відмітити отримання надпровідної оксидної кераміки на основі багатокомпонентних систем типу: Pb – Bi – Ca – Sr – Cu – O.

Велику роль у теперішній час має вивчення процесів кріоекстракції – видалення льоду з заморожених гранул розчину водовіднімаючими низькотемпературними рідинами (ацетон, етанол) та процесів кріоосадження – низькотемпературної обробки кріогранулята розчинами кислот, гідроксидів або солей, здатних утворювати важкорозчинні сполуки. У останньому випадку відбувається не тільки видалення льоду, але і взаємодія сольової частини кріогранул з розчином на холоді [20].

5.1 Основні закономірності процесів взаємодії реагентів за низьких температур

З метою стабілізації та дослідження різноманітних хімічних реакцій молекул, радикалів, атомів та кластерів металів використовують різноманітні варіанти низькотемпературної матричної ізоляції реагентів та технології препаративної кріохімії.

За низьких температур, як правило, хімічна взаємодія перебігає за умови пошарової чи спільної вакуумної конденсації парів реагентів чи інертного матричного компонента на охолоджувальній поверхні різних кріостатів. Під час цього можливі реакції на межі поділу фаз «газ – тверде тіло», «газ – рідина» та «тверде тіло – тверде тіло». У багатьох випадках для здійснення хімічної взаємодії між двома речовинами у плівці співконденсату потрібно попереднє утворення лабільних комплексів реагентів, що забезпечують взаємну орієнтацію при дифузійному контакті. Для дослідження структурних змін поверхні твердих матеріалів та її енергетичних перетворень успішно застосовують структурні та мікроскопічні методи, а також тонкоплівкову калориметрію і спектроскопію [21].

5.1.1 Отримання зразків на холодній поверхні

За умови необхідності низькотемпературних досліджень важливим є метод отримання зразку. У теперішній час існує два найбільш поширені у застосуванні методи. Перший – метод матричної ізоляції, що заснований на конденсації речовини, яка досліджується із 100- та 1000-кратним надлишком інертного розчинника (інертного газу чи вуглеводню).

За допомогою даного методу був виявлений та вивчений новий клас метастабільних комплексів молекул типу $Rg_n - NX$ та $H - Rg - X$ ($Rg = He, Xe, Ar$; X – електрон акцепторна група, наприклад OH, SH чи F, Cl, I), що утворюються у фотохімічних процесах. Задля їх стабілізації можна використовувати матриці інертних газів за низьких температур. Метод матричної ізоляції вдало застосовують для стабілізації і спектроскопічного дослідження радикальних і молекулярних інтермедіатів у реакціях піролізу та фотолізу. З допомогою методу можна ідентифікувати лабільні комплекси, різні ізомери і конформери та вивчати їх взаємні перетворення [21, 25, 26].

Другий метод базується на співконденсації парів реагентів на поверхні, що охолоджуються зі швидкостями, що виключають зіткнення молекул реагентів у газовій фазі (конденсації молекулярних пучків). Можливі різні варіанти даного методу: конденсація частинок одного сорту; пошарова конденсація частинок різного сорту; конденсація реакційно-здатних частинок із великим надлишком інертного компонента; співконденсація реакційно-здатних компонентів із третім активуючим чи стабілізуючим компонентом тощо [21, 26].

Загальна схема фізико-хімічних процесів, що перебігають під час конденсації атомів та молекул на поверхні, що охолоджуються, зображена на рис. 5.4. За умови формування плівкового зразка в процесі конденсації можливі ефекти акомодатії, поверхневої дифузії, тунельні взаємодії, агрегації та нуклеації. Ці процеси визначаються такими параметрами як швидкість конденсації (потік частинок, що падає на одиницю поверхні за одиницю часу)

і температура поверхні. Під час нагрівання малі частинки, що сформовані та стабілізовані на першому етапі, починають дифундувати в матриці та утворювати більш крупні частинки та агрегати. Очевидно, що процеси, що мають місце при взаємодії атомних і молекулярних потоків з поверхнею, а також при наступному нагріванні зразків, надзвичайно важливі та визначають специфіку хімічних реакцій при низьких температурах, а також контролюють морфологію поверхневих наноструктур, що формуються.

Найбільш складними для передбачення, прогнозування та опису є властивості низькотемпературних плівкових співконденсатів, які пов'язані із їх негомогенністю та нерівномірністю, що є причиною кінетичної та термодинамічної нееквівалентності реакційних частинок, що утворюються у низькотемпературних співконденсатах. Крім того, частинки, що стабілізовані за низьких температур мають надлишкову енергію, і, як правило, високу реакційну здатність при додаванні третього реакційно-здатного компоненту. У зв'язку з цим низькотемпературні співконденсати можна розглядати як хімічні системи, що акумулюють енергію [21, 26].

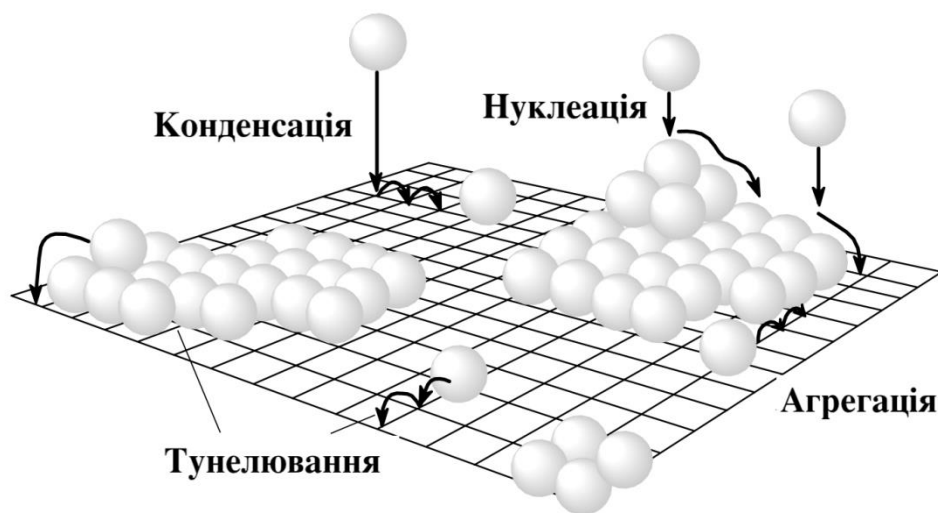


Рис. 5.4. Схема фізико-хімічних процесів, що перебігають при конденсації атомів і молекул на холодну поверхню [21]

Розмірні ефекти, що проявляються в залежності від фізичних та хімічних властивостей досліджуваних частинок від кількості утворюючих їх атомів,

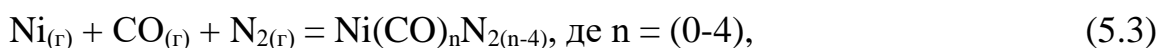
зазвичай поділяють на дві основні групи: внутрішньо розмірні ефекти, пов'язані з немонотонною зміною співвідношення між кількістю об'ємних та поверхневих атомів, і зовнішньо, зумовлені взаємодією частинок різного розміру і форми із зовнішніми електричними і магнітними полями.

5.1.2 Методи препаративної і матричної кріохімії

Раніше методи матричної та препаративної кріохімії розвивалися як два окремих методи, проте зараз тісно пов'язані і доповнюють один одного, що відкриває великі перспективи для галузі органічного та неорганічного синтезу. У препаративній кріохімії використовується низькотемпературна співконденсація одержуваних при високих температурах активних частинок із стабільним хімічним зв'язком. Наприклад [27], співконденсація парів заліза і циклопентадієну з утворенням сполуки сандвічевого типу фероцену має вигляд рівняння:



Матрична кріохімія заснована на низькотемпературній співконденсації активних частинок з надлишком інертної речовини. Наступні хімічні перетворення викликаються конденсацією додаткового реагенту або опроміненням. Цим методом [27] вдалося отримати молекули NiN_2 , PdCl_2 , XeCl_4 , $\text{Pt}(\text{CO})_4$, а також багато інших речовин із незвичним типом хімічного зв'язку і здійснювати такі реакції, як ілюструють рівняння:



Метод матричної ізоляції спочатку був створений для вивчення фізико-хімічних властивостей нестабільних активних частинок, проте останнім часом цей метод став основою так званого матричного синтезу.

5.2 Кріохімія у нанотехнологіях

При кріохімічному способі отримання нанопорошків послідовно проводять стадії формування гомогенної (розчин, екстракт) або гетерогенної (суспензія, емульсії) рідкофазної системи, її заморожування і сублімацію під вакуумом розчинника або суцільної фази у суспензіях.

Стадія заморожування або кріокристалізація є найбільш відповідальною у всьому технологічному циклі. Режим цієї стадії визначає структуру і властивості кінцевого продукту. З підвищенням швидкості заморожування розмір для структурних елементів твердої фази, які утворюються – зменшується, а рівномірність розподілення компонентів – зростає. У залежності від катіонно-аніонного складу розчиненої речовини процес кристалізації може розвиватися різними шляхами: із одночасною кристалізацією всього розчину; з утворенням кристалів льоду із частини розчинника; з частковим або повним перетворенням розчину у склоподібний матеріал тощо. Зі збільшенням швидкості охолодження розподіл частинок за розміром стає більш вузьким. Самоорганізація системи в монодисперсну структуру відбувається при досягненні швидкості заморожування 1 – 3 мм/с та при швидкості охолодження не нижче 30 – 50 К/с [28] .

Видалення із замороженого розчину кристалів розчинника методом вакуумної сублімації проводять при тиску більш низькому, ніж тиск, що відповідає потрійній точці розчинника. Це дозволяє звести до мінімуму агломерацію частинок продукту сформованих на стадії заморожування, завдяки виключенню появи в матеріалі фрагментів крапельної вологи.

Важливу роль у вакуумній сублімаційній технології грає процес десублімації пари, яка виділяється, та який перебігає паралельно зі стадією сублімації, а в деяких випадках – зі стадією заморожування. Видалення парів розчинника при десублімації збільшує рушійну силу процесу сублімаційного сушіння.

Продукти, які отримують представляє собою капілярно-пористі тіла або сферичні за формою гранули з переважаючим розміром 0,1 – 2,0 мм, утворені кристалітами розчинених речовин, слабо зв'язаними між собою «місточками» в зонах контакту. За незначного механічного впливу гранули руйнуються, і утворюється порошок, характерний розмір частинок якого по порядку величини дорівнює характерному розміру кристалітів, що сформувалися на стадії заморожування із розчинених речовин. У цих матеріалах виключно висока рівномірність розподілу компонентів поєднується з більшою питомою поверхнею 5 – 15 м²/г [28].

У залежності від призначення продукту пористі гранули піддають подальшій обробці (термічній, механічній, хімічній) чи використовують безпосередньо в швидкопротікаючих гетерогенних процесах.

Нанорозмірні матеріали, які отримуються мають широке застосування в керамічній технології при термічному розкладанні солей до оксидів, приготуванні феритів, каталізаторів, сорбентів, високотемпературних надпровідників, твердих окисників, енергонасичених матеріалів.

Якість такого роду матеріалів багато в чому забезпечується чистотою продуктів синтезу, суворою відповідністю складу вихідних розчинів, високою дисперсністю продуктів сублімаційного зневоднення, а також впорядкованістю хімічної та геометричної структури [28].

До основних технологічних фаз кріохімічних методів отримання нанопорошків солей відносяться [28]:

- приготування розчину;
- розпилювання (диспергування) розчину на окремі краплі;
- заморожування крапель в тверді гранули (кристалізація);
- видалення розчинника з гранул сублімацією, кріоекстракцією, кріоосадженням;
- десублімація розчинника.

У разі отримання оксидів, наприклад, для феритних композицій додатково проводять такі технологічні операції:

- дегідратація і термічний розклад;
- підготовка феритних композицій (подрібнення, класифікація, змішування);
- формування і спікання феритних композицій.

Принципова схема кріохімічного методу синтезу приведена на рис. 5.5.

Приготування і диспергування розчину. У результаті розчинення вихідної речовини або речовин в тому чи іншому розчиннику вдається досягти максимально можливої міри змішування компонентів в гомогенному розчині, в якому гарантована висока ступінь точності відповідності заданого складу.

Як розчинник найчастіше використовують воду, проте, можна застосовувати і інші розчинники, які легко заморожуються і сублімуються [28]. Далі отриманий розчин диспергують на окремі краплі необхідного розміру та охолоджують до повного заморожування вологи.

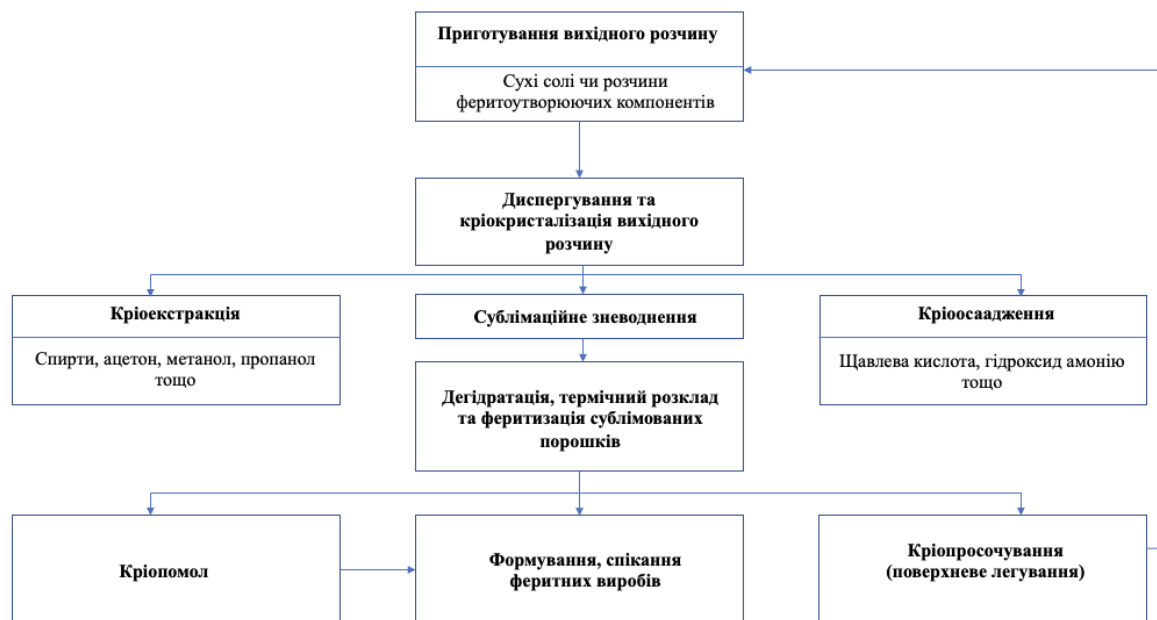


Рис. 5.5. Послідовність технологічних фаз кріохімічного синтезу неорганічних матеріалів

Заморожування рідких крапель. Даний процес забезпечують за умови безпосереднього контакту з холодоагентами або на охолоджуваних поверхнях. За умови безпосереднього контакту з холодоагентом заморожування здійснюють в об'ємі рідкого холодоагенту, наприклад, рідкого азоту або охолодженої органічної рідини (наприклад, гексан). У такому випадку отримують гранули сферичної форми.

За умови кристалізації на охолоджуваних поверхнях краплі розчину втрачають сферичну форму, набуваючи вигляду сочевицеподібних гранул. Часто процес кристалізації здійснюють в тонкій плівці, яку перед заморожуванням наносять на поверхню, що охолоджується.

Швидкість охолодження крапель розчину на стадії їх заморожування значно впливає на структуру кристалів льоду, які утворюються і продукту, що висушується. Режим заморожування особливо важливий для отримання наноструктурних елементів на наступній стадії сублімаційного зневоднення гранул. Для цього процес заморожування має протікати настільки швидко, щоб запобігти сегрегацію компонентів розчину.

Зазвичай швидкість охолодження визначають на підставі теоретичних розрахунків або ж підбирають дослідним шляхом; вона залежить від складу продукту, його теплофізичних властивостей, способу охолодження та інших важливих факторів.

Далі заморожені гранули просіюють (за необхідності) і поміщають в сублімаційну камеру, де відбувається їх сублімаційне сушіння.

Як уже зазначалося, малорозмірні фрагменти розчину (краплі, тонкі плівки) можна заморожувати також в самій камері сушіння при вакуумуванні. У цьому випадку в результаті зниження тиску відбувається інтенсивне практично адіабатне випаровування вологи. У такому випадку за рахунок відводу теплоти випаровування спостерігається самоохолодження продукту – навіть до його повного заморожування. За умови здійснення такого процесу зазвичай видаляється до 10 % вологи.

Головна мета процесу кріокристалізації полягає у збереженні високої хімічної і гранулометричної однорідності, характерної для розчину, що диспергується. Можливість збереження високої хімічної однорідності визначається різними умовами, в тому числі розміром крапель розчину, що заморожується, його температурою, фізико-хімічною природою і температурою холодоагенту. Гранулометрична однорідність продукту характеризується розмірами як самих кріогранул, так і дисперсних кристалітів, що утворюються в гетерогенній системі «сіль / вода».

Особливість кріогранулювання полягає в тому, що процес кристалізації розчину солі проводять при температурах, значно нижчих, ніж евтектичні. Таке зниження температури потрібне для збільшення швидкості заморожування з метою отримання ультрадисперсної структури кристалітів цільового продукту; з цієї ж причини намагаються зменшити розміри об'єктів заморожування (гранул, лусочок тощо). Наприклад, кріокристалізацію в розчинах сульфатів проводять за температури холодоагенту 230 – 250 К, нітратів 210 – 230 К, хлоридів 150 – 190 К [28].

Сублімація. Стадію випаровування (сублімації) вологи реалізують нижче потрібної точки на діаграмі рівноваги «розчинник – розчинена речовина». Параметри цієї точки (температура, тиск) залежать від властивостей розчинника і розчиненої речовини, а також від складу розчину.

На стадії сублімації теплоту, яка витрачається на випаровування льоду, до продукту підводять шляхом кондуктивного теплопереносу (теплопровідністю) або з використанням джерел інфрачервоного, електромагнітного та інших видів випромінювання. Питома теплота сублімації речовини приблизно дорівнює сумі її питомої теплоти плавлення і теплоти її випаровування.

Під час сублімаційного зневоднення вдається уникнути хімічних змін компонентів, звести до мінімуму втрати летких компонентів матеріалу, висушити продукт без спінювання, зберегти дисперсність складових частин

композиції матеріалу, підтримати стерильність і звести до мінімуму небажане окиснення продукту.

Видаляти розчинник із замороженого матеріалу можна також способами кріоекстракції і кріоосадження. При кріоекстракції вилучення льоду з гранул матеріалу проводиться рідкими екстрагентами (наприклад, ацетоном, метанолом, пропанолом, спиртом тощо). За цих умов температура середовища і екстрагента повинна бути нижче температури замерзання сольового розчину. У цьому випадку лімітуючою стадією процесу є зовнішня дифузія, тобто швидкість дифузії молекул води від поверхні гранул в об'єм екстрагенту.

Під час кріоосадження видалення розчинника із заморожених гранул здійснюють при температурі нижче температури плавлення цільового продукту шляхом їх обробки осаджувачами (наприклад, щавлевою кислотою, гідроксидом амонію тощо).

Необхідно відзначити, методи кріоекстракції і кріоосадження через досить вузьку область застосування не можуть конкурувати з методом сублімаційного зневоднення у вакуумі за універсальністю застосування.

Процес сублімації можна проводити в періодичному або безперервному режимі. У теперішній час в промисловості та у лабораторній практиці використовують переважно апарати і установки періодичної дії. Як правило, це пов'язано з труднощами завантаження і вивантаження продуктів з апаратів вакуумної техніки. Однак організація процесу сублімаційного сушіння у безперервному режимі має великий практичний інтерес.

Десублімація. Зазвичай зі зниженням вологості матеріалу інтенсивність пароутворення також падає. У відповідності з цим слід знижувати кількість теплоти, що підводиться, оскільки надлишок може призвести до нагрівання матеріалу і, навіть, до плавлення льоду, що може порушити режим сублімаційного сушіння.

5.3 Застосування кріохімічної технології у різних галузях промисловості

У тепершній час інтенсивний розвиток холодильної техніки зробив холод технічно і економічно доступним, а фундаментальні дослідження в області кріохімії і кріофізики відкрили перспективи створення різноманітних хіміко-технологічних процесів, з використанням низькотемпературних впливів на реакційне середовище.

Застосування низькотемпературного впливу дозволяє вирішити ряд важливих завдань, зокрема перевести атоми та молекули в електронний стан, що неможливий при звичайних температурах; реалізувати специфічний механізм взаємодії з участю молекулярних комплексів, виділити продукти реакції, термодинамічно і кінетично стабільні лише за низьких температур.

До досягнень хімії низьких температур за останні 10 років можна віднести розробку методів отримання та стабілізації атомів, малих кластерів, метастабільних комплексів та наночастинок металів, що включають від декількох одиниць до сотень і тисяч атомів металу. Такі високоенергетичні та високоактивні частинки за низьких температур можуть приймати участь у різноманітних хімічних перетвореннях, в результаті яких можуть формуватися нові гібридні матеріали з незвичайними оптичними та електронними властивостями, а також високоактивні сенсорні та каталітичні системи. Наприклад, кріоконденсати із доданими наночастинками металів можна розглядати як нові джерела та акумулятори хімічної енергії.

Великий інтерес викликало відкриття аномально високої реакційної здатності у впорядкованих системах (формальдегід, стирол тощо) за температур, що близькі до абсолютного нуля. Цим ефектом (так званим тунельним переходом) можна пояснити принципову можливість утворення складних органічних молекул в умовах космічного холоду (передбіологічна еволюція).

Умовно виділяють три напрямки використання холоду в хімії синтезу та хімічній технології [28]:

- 1) низькотемпературний вплив виступає самотійно;
- 2) холод комбінується з нагріванням;
- 3) холод комбінується з іншими екстремальними фізичними впливами.

У першому напрямку вдалось досягнути успіху, застосовуючи холод у розділенні газових сумішей, наприклад, в процесі ректифікації рідкого азоту у виробництві азоту та кисню.

Особливу цікавість викликають розмірні ефекти при низьких температурах, що зумовлені залежністю реакційної здатності кластерів та наночастинок матеріалів від кількості атомів, що їх утворюють. Фактично на прикладі подібних систем розвивається новий напрямок – кріонанохімія.

Одним із основних процесів, що використовують кріотехнологію є отримання аміаку. Вихідною сировиною для виробництва аміаку є атмосферне повітря, з якого виділяють азот, а також природний коксовий газ, який є джерелом водню. Тим чи іншим способом отримана воднева суміш, перш ніж потрапити в колону синтезу, повинна бути ретельно очищена від домішок вільного та зв'язаного кисню (O_2 , CO , H_2O , CO_2) та сірки (H_2S , RHS), які є сильними отрутами для каталізаторів. Найефективніший метод очищення заснований на пропущенні азотно-водневої суміші через рідкий азот. Домішки при цьому конденсуються, на відміну від азоту і водню. Холод також застосовується і на кінцевій стадії процесу, щоб відокремити аміак від газової суміші.

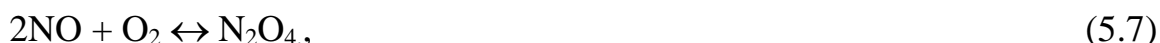
Низькотемпературна кристалізація широко застосовується для розділення ароматичних вуглеводнів, що одержуються під час процесу каталітичного риформінгу.

У наведених прикладах ефективність застосування холоду заснована скоріше на фізичних, ніж на хімічних явищах. Перші дослідження по здійсненню хімічних реакцій за низьких температур були виконані Джейсом Дьюаром, який вивчав взаємодію лужних металів, сірководню та

йодоводню з рідким киснем. На сьогоднішній день відомо порівняно мало хімічних реакцій, які відбуваються при низьких температурах мимоволі, без спеціального ініціювання. До них відносяться, в першу чергу, реакції за участю молекулярного флуору (реакція перебігає за 85 К) згідно наведеного рівняння:



Для реакції справедливим є рівняння:



для якого є характерним збільшення швидкості в інтервалі 83 – 90 К. Це пояснюється тим, що відповідальною за швидкість реакції стадією є взаємодія молекул кисню з димерами оксиду азоту $(\text{NO})_2$, які утворюються з оксиду азоту (II) з виділенням теплоти згідно рівнянь:



Згідно принципу Ле-Шательє за умови зменшення температури буде збільшуватися концентрація $(\text{NO})_2$. Якщо швидкість цього процесу більше швидкості зменшення числа зіткнень, що відбувається зі зменшенням температури, то загальний температурний коефіцієнт буде мати негативне значення, тобто формально реакція має від'ємне значення енергії активації.

Інше джерело ініціювання – наявність високої рівноважної концентрації активних частинок (атомів, радикалів), які утворюються в деяких системах при зіткненні молекул. Наприклад, високою реакційною здатністю володіє флуор, який характеризується аномально низькою енергією атомізації.

Особлива форма ініціювання пов'язана зі зміною характеру хімічного зв'язку в молекулах реагентів, при зміні їх агрегатного стану, що відбувається за зниження температури. Активація молекул за рахунок міжмолекулярної взаємодії в бінарних системах відбувається, наприклад, при утворенні молекулярних комплексів або комплексів з переносом заряду, що спостерігається в реакціях галогенування і гідрогалогенування олефінів.

Перспективними також є низькотемпературні синтези, що активуються елеткророзрядом і вибухом. Наприклад, процеси, що відбуваються в сумішах рідких азоту, кисню і броду призводять до утворення незвичайних продуктів: Br_2O_3 , N_2O_3 , $\text{BrO}_3 \cdot 3\text{NO}_2$.

Кріохімія незвичайних фізичних впливів тісно пов'язана з вивченням космічних явищ. Перспективність космічної технології пов'язана з тим, що космос дозволяє поєднувати низькотемпературний вплив з явищем невагомості. Це дозволяє усунути процеси розшарування в системах з різномірних компонентів і отримати високопористі метали з виключно рівномірним розподілом мікропор, гомогенні сплави металів, що розшаровуються в умовах земного тяжіння.

На особливу увагу заслуговує технологія сублімаційного консервування (сушіння) для збереження біологічно цінних харчових продуктів. На відміну від звичайних методів консервування продукти сублімації сушіння характеризуються швидким відновленням якості.

У біології, медицині важливою є розробка ефективних кріопротекторів, що виключають кристалізацію в біологічних рідинах (наприклад крові) при їх заморожуванні.

Тісний взаємозв'язок фізичних, хімічних і біологічних явищ дозволяє стверджувати, що застосування кріовпливу в будь-якій конкретній області може призвести до фундаментальних відкриттів.

Запитання для самоконтролю знань

1. Укажіть особливість кріохімічної технології отримання твердофазних матеріалів.
2. Зазначте відомі процеси кріохімічної технології. У чому полягає їхня особливість?
3. Назвіть відомі матеріали-продукти, які можна отримати з використанням кріохімічної технології.

4. Проаналізуйте та опишіть хімічну взаємодію реагентів за низьких температур.

5. Опишіть метод матричної ізоляції. У чому його особливість? Які речовини можна отримати при його використанні?

6. Наведіть особливості методу співконденсації парів реагентів на поверхні, що охолоджується.

7. Проаналізуйте та поясніть, що є найбільш складним для передбачення та прогнозування властивостей низькотемпературних плівкових співконденсатів.

8. Опишіть методи препаративної та матричної кріохімії та вкажіть, які речовини можна отримати з їх допомогою?

9. У чому полягає особливість застосування кріохімії у нанотехнологіях?

10. Опишіть основні технологічні фази кріохімічних методів отримання нанопорошків.

11. Наведіть галузі промисловості, де і яким чином можна застосовувати кріохімічні методи синтезу.

6 ОСОБЛИВОСТІ ПРОВЕДЕННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторний практикум виконується згідно запропонованих викладачем тем, що відповідають викладеному теоретичному матеріалу дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів» та яка може відкоригована відповідно до його наукових інтересів (тема дисертаційної роботи).

Орієнтовні теми, за якими виконуються лабораторні роботи, наведено нижче.

1. Синтез та дослідження металоксидних матеріалів, одержаних хімічним осадженням.
2. Золь-гель технологія отримання керамічних покриттів.
3. Використання CVD методу для одержання напівпровідникових матеріалів.
4. Іонообмінний синтез неорганічних речовин.
5. Розрахунок рівноваги під час іонообмінного синтезу.
6. Кріохімічний синтез неорганічних сполук.

Після виконання експериментальної частини лабораторного практикуму складається протокол, який має містити:

- титульний аркуш;
- зміст;
- стислі теоретичні відомості;
- опис експерименту, розрахунки;
- висновки;
- список використаних джерел.

Зміст має відображати конкретний поетапний план реалізації лабораторної роботи, його структуру.

Стислі теоретичні відомості мають містити основи методу, який використовується в реалізації лабораторної роботи, формули для

обчислювання результатів експерименту, необхідні схеми та реакції, які пояснюють хід роботи;

Основна частина роботи містить поетапний опис лабораторної роботи із зазначенням послідовних операцій, що виконувались, та обчислювання експериментальних даних згідно формул, що наведено в теоретичній частині;

Список використаних джерел слід розміщувати у порядку появи посилань у тексті. Кожне джерело, що включено до списку, має бути відбито у тексті протоколу лабораторної роботи.

Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення». Його готують як рукопис (шрифт Times New Roman, 14 пт, полуторний інтервал) українською мовою. З огляду на високі вимоги нормативних документів, необхідно неухильно дотримуватися порядку подання окремих видів текстового матеріалу, таблиць, формул, ілюстрацій і списку використаних літературних джерел.

Бібліографічний опис джерел складають відповідно до чинного стандарту з бібліографічного опису ДСТУ ГОСТ 7.1:2006.

7 ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАНЯТТЯ ТА САМОСТІЙНА РОБОТА

Індивідуальні заняття, що є невід'ємною складовою дисципліни «Сучасні методи синтезу і використання неорганічних матеріалів», призначені для виявлення напрямку глибокого експериментального дослідження на лабораторних заняттях в рамках PhD дисертації відповідного здобувача вищої освіти рівня PhD. На індивідуальних бесідах з такими здобувачами обговорюються тема їх дослідження, визначаються основні моменти, що дотичні із даною дисципліною як теоретичного, так й практичного характеру.

Після індивідуальних обговорень приймається вектор для експериментальних досліджень на лабораторних заняттях та для самостійного вивчення даної дисципліни.

Самостійна робота здобувачів вищої освіти рівня PhD передбачає насамперед підготовку до лекційних, лабораторних занять, що сприятимуть більш глибоким знанням та умінням.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Донцова Т. А. Інноваційні неорганічні технології : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» [Електронний ресурс] / Т. А. Донцова // КПІ ім. Ігоря Сікорського. – 2018. – Режим доступу до ресурсу: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/29858/1/Dontsova_INT.pdf.
2. Донцова Тетяна Анатоліївна. Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин: Навч. посіб. / Т. А. Донцова, І. М. Астрелін – К. : НТУУ «КПІ», 2011. – 146 с.
3. Гомогенное осаждение гидратированного оксида и его применение для получения композиционных материалов [Електронний ресурс] / П. Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2018. – №3. – С. 1 – 18. – Режим доступу до ресурсу: http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_267_Kudryavtsev.pdf_9b3d7015de.pdf
4. Recent Applications in Sol-Gel Synthesis. Chapter 1. Facile Methodology of Sol-Gel Synthesis for Metal Oxide Nanostructures [Electronic resource] / S. Thiagarajan, A. Sanmugam, D. Vikraman / Rijeka: IntechOpen 2017. Resource access mode: <https://doi.org/10.5772/intechopen.68708>
5. Мельников Б. І. Технологія тонкого неорганічного синтезу / Б. І. Мельников. – Дніпропетровськ, 2000. – 140 с.
6. Донцова Тетяна Анатоліївна. Металоксидні наноматеріали і нанокompозити екологічного призначення : монографія / Т. А. Донцова. – К. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2021. – 296 с.
7. Zanetti S. M. Preparation and characterization of nanosized SrBi₂Nb₂O₉ powder by the combustion synthesis / S. M. Zanetti, E. I. Santiago, L. O. Bulhoes. // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – P. 2812–2816.
8. Мазуренко Є. А. Хімічне осадження з газової фази, синтез функціональних матеріалів (огляд) / Є. А. Мазуренко, А. І. Герасимчук,

В. П. Овсянников. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2(№3). – С. 339–349.

9. Dontsova T. A. Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose / T. A. Dontsova, S. V. Nahirniak, I. M. Astrelin. // Journal of Nanomaterials. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID. 5942194. doi:10.1155/2019/5942194

10. Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение / В. Г. Сыркин. – М: Наука, 2000. – 496 с.

11. Вулих А. И. Ионообменный синтез / А. И. Вулих. – М: Химия, 1983. – 119 с.

12. Властивості розчинів електролітів. Протолітична теорія кислот і основ. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://сро.stu.cn.ua/Oksana/lekcii_TM_ZV_EM/80.html.

13. Електролітична дисоціація. Фармацевтична енциклопедія. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2334/elektrolitichna-disociaciya>.

14. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів. Хімія. [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:c63732c3bf9b7070c82625f128c7980998d6c700/latest/40083/index.html.

15. Кузьминчук А. Ионообменные технологии [Електронний ресурс] / Анна Кузьминчук // Блог Ecosoft. – 2018. – Режим доступу до ресурсу: <https://ecosoft.ua/blog/ionoobmennye-tekhnologii/>.

16. Позин М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк. – Л: Химия, 1985. – 384 с.

17. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии / Г. Лукс. – М: Мир, 1965. – 655 с.

18. Якимов М. А. Основы неорганического синтеза / М. А. Якимов. – Л: ЛГУ, 1978. – 135 с.

19. Металлы и полупроводники: Технологии и процессы. Модуль 1. Методы получения объемных моно- и поликристаллических материалов. Лекция 2. [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://portal.tpu.ru/SHARED/p/PANIN/learning/Metals/Tab1/Lecture2.pdf>

20. Новиков Д. В. Криохимия [Электронный ресурс] / Д. В. Новиков // Химия и химики №4. – 2008. – Режим доступа до ресурсу: http://chemistry-chemists.com/N4_2008/S/ChemistryAndChemists_4_2008-S2.html.

21. Шабатина Т. И. Реакции при низких температурах в химии наносистем / Т. И. Шабатина, Б. Г. Сергеев. // Успехи химии. – 2003. – №72 (7). – С. 643–663.

22. Moskovits M. Cryochemistry / M. Moskovits, C. Ozin. – New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1976. – 454 p.

23. Sergeev G. B. Modern Trends in Low Temperature Chemistry / G. B. Sergeev– Moscow: MSU-Press, 1994.

24. Andrews L. Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species / L. Andrews, M. Moskovits. – New York: Elsevier, 1989.

25. Третьяков Ю. Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии / Ю. Д. Третьяков. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №4. – С. 45–51.

26. Генералов М. Б. иохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов / М. Б. Генералов. – М: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 235 с.

27. Гулевич В. И. Сублимационное обезвоживание криогранул солей ферритообразующих компонентов на орбренной поверхности / В. И. Гулевич, С. М. Бражников, А. З. Волынец. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2004. – №12. – С. 24–26.

28. Гулевич В. И. Тепло- и массообмен при сублимационном обезвоживании растворов ферритообразующих солей (приминительно к криохимическому методу синтеза) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.08 «Процессы и аппараты химической технологии» / Гулевич В. И. – М, 2004. – 15 с.