DOI: 10.17117/na.2015.03.145

Поступило в редакцию: 17.03.2015

<http://ucom.ru/doc/na.2015.03.145.pdf>

Ильтуганов А.Я., Газизова А.Ф., Боева М.К.
Фазовые равновесия при синтезе
нанодисперсного оксида цинка

Ittuganov A.Y., Gazizova A.F., Boeva M.K.
Phase equilibria in the synthesis of nanosized zinc oxide

Оксид цинка, благодаря уникальным свойствам находит широкое применение, а изучение свойств его ультрадисперсного состояния, полученного с использованием различных методов, обещают открыть новые перспективы его применения

Ключевые слова: оксид цинка, фазовые равновесия, наноразмер

Zinc oxide, due to its unique properties are widely used, and the study of its properties of ultradispersed state, obtained using different methods, promise to open new opportunities for its application

Key words: zinc oxide, phase equilibria, nanosize

Ильтуганов Александр Яковлевич

Магистр, аспирант

*Башкирский государственный университет
г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

Ittuganov Alexander Yakovlevich

Master, Postgraduate

*Bashkir state university
Ufa, Zaki Validi, st. 32*

Газизова Альфия Фагимовна

Магистр, Студент

*Башкирский государственный университет
г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

Gazizova Alfiya Fagimovna

Master, Student

*Bashkir state university
Ufa, Zaki Validi, st. 32*

Боева Майсара Каримовна

Доктор химических наук, профессор

*Башкирский государственный университет
г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32*

Boeva Maysara Karimovna

Doctor of Chemical Sciences, Professor

*Bashkir state university
Ufa, Zaki Validi, st. 32*

Возрастающий интерес к оксиду цинка обусловлен с возможностью его применения в газовых сенсорах, при получении катализаторов, оптических излучателей, пьезоэлектрических преобразователей, полупроводников и т.п. [1].

Для нанoeлектроники наноразмерные частицы оксида цинка, также являются важным материалом.

Наноразмерные частицы оксида цинка имеют сложную внутреннюю структуру и характеризуются сильными взаимодействиями с соседними структурами, используя эти свойства можно создавать новые материалы с принципиально новыми физическими и химическими свойствами [1].

Оксид цинка, благодаря уникальным свойствам находит широкое применение, а изучение свойств его ультрадисперсного состояния, полученного с ис-

пользованием различных методов, обещают открыть новые перспективы его применения.

В настоящее время для получения ультрадисперсного оксида цинка используют различные методы, в том числе золь-гель метод, рост на солевых матрицах, электрофореза, гидротермальный синтез, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

В настоящей работе с целью получения нанодисперсного порошка оксида цинка использовано явление комплексообразования нитрата цинка с нитратом амина – пиридина в водных растворах

Для раскрытия характера взаимодействия нитрата цинка с нитратом пиридина в водных растворах изучалась растворимость при температурах 25 и 500С методом сечений. Сущность данного метода широко раскрыта в химической литературе [2-3]. Преимуществом его является то, что все элементы равновесий вплоть до состава твердых фаз могут быть определены путем измерения физического свойства только одной жидкой фазы. При полной количественной характеристике диаграммы состояния тройной водно-солевой системы вышеназванным методом полностью отпадают все операции по отделению твердой фазы от жидкой, а также связанные с этим трудности – выбор и проведение аналитических исследований компонентов.

Метод сечения позволяет в избранном интервале температур исследовать какое-либо физическое свойство жидкой фазы искусственно приготовленных смесей компонентов. Смесей компонентов составляют таким образом, чтобы они располагались по строго определенным направлениям концентрационного треугольника состава системы. Направления сечений выбирают так, чтобы они равномерно рассекали отдельные фазовые поля треугольной диаграммы.

По данным о величине физического свойства и содержанию одного из компонентов строятся графики, связывающие эти две переменные величины. Поскольку сечения по треугольнику состава проводятся так, что они проходят через два или несколько полей фазовых равновесий, то на графиках получают некоторую систему взаимопересекающихся линий, число которых равно числу полей, рассекаемых избранными сечениями. Каждому виду равновесия на графике соответствует определенная функциональная линия, а точки пересечения, этих линий однозначно указывают на состав границ полей фазовых переходов.

Из различных свойств, применяемых при исследовании жидких фаз, удачным следует считать показатель преломления.

Использование этого свойства очень удобно, так как не требует больших количеств жидкой фазы. Сама операция проста. Кроме того, показатель преломления жидких водно-солевых растворов является очень чувствительным свойством. Увеличение содержания соли в ненасыщенном растворе на 5-10 масс % приводит к изменению величины показателю преломления среднем на 2-3 единицы во втором десятичном знаке. Это обеспечивает четкость результатов при графическом изображении экспериментальных данных.

Для определения состава и сосуществующих с ними равновесных твердых фаз, были приготовлены смеси веществ по 15-ти сечениям и проводились по двум направлениям: пять сечений имели направление из вершины треугольника состава системы, отвечающей азотнокислому пиридину на сторону его, соответствующую двойной системе азотнокислый цинк – вода. Содержание азотнокислого цинка в его водных растворах было: 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; мас. %. Четыре сечения, отвечающие 15,0; 30,0; 45,0; 60,0; мас. % содержанию нитрата пиридина исходили из точки кристаллогидрата азотнокислого цинка на сторону нитрата пиридина. Приготовленные смеси компонентов системы термостатировались в течение длительного времени (72 часа) при температурах 50° и 25° С. Навески периодически встряхивали для ускорения установления равновесия в системе. Затем на термостатированном рефрактометре определяли показатель преломления отобранной жидкой фазы. На рефрактометре постоянно поддерживалась температура 50°С. Об установлении равновесия в гетерогенных смесях судили по сохранению значений показателя преломления жидкой фазы, отобранной через различные промежутки времени. По полученным данным строили графики функциональной зависимости показателя преломления жидкой фазы от его состава.

На рис 1 представлена диаграмма состояния тройной водно-солевой системы нитрат цинка – нитрат пиридина – вода.

Рис. 1. Изотермы растворимости системы нитрат цинка – нитрат пиридина – вода

Как показали экспериментальные данные, система относится к системам с химическим взаимодействием исходных солевых компонентов. Об этом свидетельствуют обнаруженные поля кристаллизации в соответствующей системе.

ме – наряду с полями кристаллизации исходных солевых компонентов обнаружено поле кристаллизации продукта взаимодействия нитрата цинка с нитратом пиридина при исследованных температур. Графо-аналитический метод позволил определить состав обнаруженного в системе нового соединения как $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Am} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как 1:1:4, что дополнительно подтвержден результатами химического анализа, которые представлены в табл.1.

Таблица 1. Состав соединения, полученный графо-аналитическим методом, подтвержден результатами химического анализа

Формулы соединений	Вычислено теоретически, масс. %			Найдено практически, мас. %		
	Me_2^+	NO_3^-	H_2O	Me_2^+	NO_3^-	H_2O
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16,05	45,92	17,78	15,98	45,20	16,85

Поля кристаллизации всех твердых фаз в системе развиты хорошо. Соединение нами выделено препаративно и идентифицировано методами рентгенофазового, ИК спектроскопического, термогравиметрического анализа

На рис. 2-4 представлены рентгенограммы исходных солевых компонентов – нитрата цинка (а) – нитрата пиридина (б) и продукта взаимодействия, которые расшифрованы по базе данных (компьютера), что показывает на их индивидуальность.

Рис. 2 Рентгенограмма $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рис. 3. Рентгенограмма $C_5H_5N \cdot HNO_3$

Рис. 4. Рентгенограмма $Zn(NO_3)_2 \cdot C_5H_5N \cdot HNO_3 \cdot 2H_2O$

В таблице 2 приведены результаты термогравиметрического анализа для соединения $Zn(NO_3)_2 \cdot C_5H_5N \cdot HNO_3 \cdot 4H_2O$.

Таблица 2. Данные термогравиметрического анализа соединения нитрата цинка с нитратом пиридина

Температура, 1° С	Изменение массы образца, масс. %	Эффекты
60,0	1,0	-
70,0	2,5	Эндозффект
75,0	3,0	-
85,0	5,0	-
95,0	7,8	-
105,0	11,2	-
112,0	15,9	-
122,0	20,6	-
130,0	25,8	-
140,0	31,0	-
144,0	43,5	Эндозффект
158,0	56,5	-
170,0	71,6	Экзоэффект
180,0	73,3	-
189,0	74,0	Экзоэффект
200,0	78,8	-
253,0	84,0	-
270,0	88,0	-

Как видно из таблицы плавление кристаллогидрата происходит при температуре 70°С и сопровождается эндотермическим эффектом. Потеря массы начинается около 80 °С и удаление первой молекулы воды происходит в пределах 80-85°С, второй 90-100°С и 3-4 молекул воды соответствует 100-110°С, 110-120°С. В пределах температур 120-140°С наблюдается выгорание углерода в виде CO₂ и азота до NO₂ и бурное разложение, сопровождающееся интенсивной потерей массы происходит при 150-200°С. На термогравиграмме появляется не очень сильновыраженный экзотермический эффект. Конечным продуктом обжига является оксид цинка и его формирование завершается при температуре 200°С.

Характер дегидратации указывает на более прочную связь 3х молекул воды и что первая молекула воды относительно является слабосвязанной. Все это также подтверждаются данными ИК спектроскопии, валентные колебания воды в области 3600-3115 см⁻¹ состоят из максимумов и подмаксимумов, что указывает на разную природу воды в составе соединения и дополнительно это подтверждается расщеплением деформационных колебаний воды, соответствующих 1637, 1618 см⁻¹. Об образовании ковалентной связи Me-ONO₂ можно судить по колебаниям в области 1544-1311 см⁻¹, которые также расщеплены. Мерой ковалентности является относительно большая разность колебаний =1544-1311=233 см⁻¹, это свидетельствует на образование относительно прочной ковалентной связи Me-ONO₂.

Исследования фазовых равновесий в указанных системах позволили нам синтезировать нанодисперсный оксид цинка из водных нитратных растворов с

использованием в качестве комплексообразователя нитрата пиридина. Об этом свидетельствуют результаты измерения размеров частиц оксида цинка на анализаторе SALD-2201. Гранулометрический состав размеров частиц в случае синтеза с нитратом пиридина получились относительно мелкие – 60 нм. Нами также были получены оксиды цинка при разложении нитрата цинка, гидроксида цинка. Как показали экспериментальные данные, частицы размером ~220 нм составляющих 5,5 % получены из нитрата цинка и более крупные частицы (1200 нм) ZnO получены из гидроксида цинка.

Таким образом, синтез нанодисперсного порошка ZnO возможно осуществлять из водных нитратных растворов с использованием явления комплексообразования нитратов металлов с нитратами аминов, в том числе с нитратом пиридина. Настоящий метод синтеза является универсальным и позволяет получать оксидные материалы любого состава.

Список литературы:

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 416 с.
2. Н.И. Никурашина, Р.В. Мерцлин // Метод сечений. Саратов: Саратов. Ун-т. 1968.
3. Е.Ф. Журавлев, А.Д. Шевелева // Изучение растворимости в водно-солевых системах графоаналитическим методом сечений. Ж. неорг. химии. 1960. №11. С. 2630-2637.

© 2015, Ильтуганов А.Я., Газизова А.Ф., Боева М.К.
Фазовые равновесия при синтезе нанодисперсного
оксида цинка

© 2015, Iltuganov A.Y., Gazizova A.F., Boeva M.K.
Phase equilibria in the synthesis of nanosized zinc
oxide