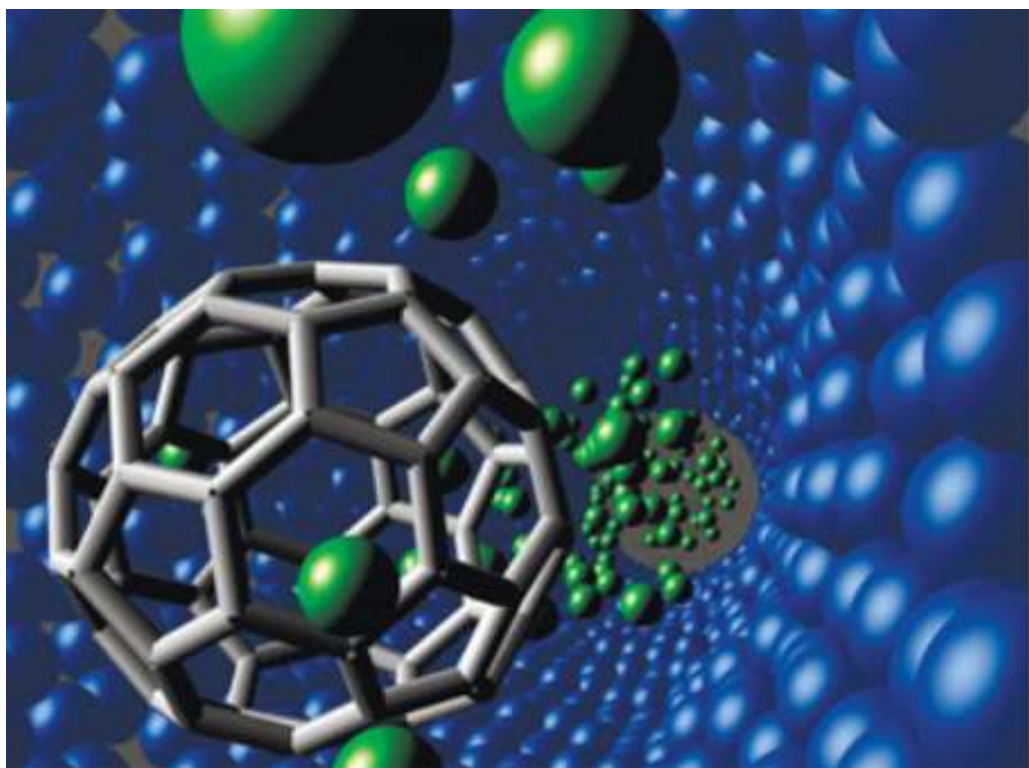


Міністерство освіти і науки України
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького

Навчально-науковий інститут природничих наук

НАНОСТРУКТУРНІ СИСТЕМИ І МАТЕРІАЛИ

Навчально-методичний посібник
для студентів спеціальності 7.04010101 – Хімія



Черкаси – 2015

УДК 620.3
ББК 24.4 я 73-1
Л64

Литвин В.А. Наноструктурні системи і матеріали. Навчально-методичний посібник для студентів спеціальності 7.04010101 – Хімія / В. А. Литвин – Черкаси: ЧНУ, 2015. – 86 с.

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету *Т.В. Солодовнік*;

доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри якості, стандартизації та органічної хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *Б.П. Мінаєв*.

Навчально-методичний посібник містить програму курсу «Наноструктурні системи і матеріали», вказівки до самостійного вивчення програмного матеріалу, плани семінарських та лабораторних занять. До кожного лабораторного заняття дано короткі теоретичні відомості, методичні вказівки до виконання робіт та основні правила техніки безпеки. Посібник містить додатки, що повинно полегшувати студентам здійснювати пошук необхідних довідкових даних, подані правила роботи з деяким традиційним приладдям та список літератури, який повинен забезпечити глибоке самостійне вивчення курсу.

УДК 620.3
ББК 24.4 я 73-1

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 6 від 12.04.2015 р.)

Зміст

Програма навчальної дисципліни	4
Організація самостійної роботи по вивченню курсу (методичні вказівки)	9
Індивідуальні завдання	13
Питання до модульних робіт	14
Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії	17
Порядок оформлення звітів про лабораторні роботи	18
Плани семінарських занять	19
Лабораторна робота № 1. Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок золота	22
Лабораторна робота № 2. Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок срібла	28
Лабораторна робота № 3. Визначення зарядових характеристик наночастинок срібла	34
Лабораторна робота № 4. Потенціометричне дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла	37
Лабораторна робота № 5. Синтез та властивості нікель-карбонового нанокompозиту	42
Лабораторна робота № 6. Спектрофотометричне дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла	46
Лабораторна робота № 7. Рентгенівський аналіз нанопорошків	50
Лабораторна робота № 8. Синтез та властивості магнітної рідини	57
Лабораторна робота № 9. Моделювання оптичних властивостей наночастинок благородних металів з використанням програми MiePlot v4.2.03	63
Лабораторна робота № 10. Визначення густини нанодисперсних порошкових матеріалів пікнометричним методом	68
Лабораторна робота № 11. Експрес-визначення заряду частинок нанодисперсних систем	70
Лабораторна робота № 12. Вольтамперометричне дослідження нанодисперсних систем	73
Додатки	
Додаток 1. Підготовка до роботи і правила роботи з фотоелектроколориметром КФК-2	78
Додаток 2. Підготовка до роботи і правила роботи із спектрофотометром СФ-26	79
Додаток 3. Підготовка до роботи і порядок зважування на торсійних терезах	81
Додаток 4. Завдання до лабораторної роботи № 7	83
Література	85

ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ

1. Вступ до нанохімії. Базові терміни та поняття

Положення нанооб'єктів на шкалі розмірів. Визначення понять: нанохімія, нанотехнологія, наноструктура, наносистема, наноматеріали. Закон Мура. Критерії визначення наноматеріалів: критичний розмір та функціональні властивості. Особливості поведінки об'єктів наносвіту. Основні етапи розвитку нанотехнологій. «Там внизу – багато місця» – Р. Фейнман. «Машини творення» Е. Дрекслера. Асемблери і дизасемблери. Роль радянських вчених у становленні нанохімії та нанотехнології. Міждисциплінарність. Об'єкти нанохімії: кластери, наночастинки, квантові точки, фулерени, карбонові нанотрубки, нанонитки та нанодротинки, наноплівки, об'ємні наноструктури (цеоліти), супрамолекулярні структури. Кукурбітурил. Класифікація нанооб'єктів за геометричною ознакою: 0-, 1-, 2- і 3-х вимірні. Нанотехнології всередині та навколо нас. Ефект лотоса. Унікальні властивості лапок гекона. Приклади використання нанотехнологій. Розвиток нанонауки у світі та в Україні.

2. Квантові уявлення в нанохімії

Корпускулярно-хвильовий дуалізм нанооб'єктів. Квантові межі точності вимірювань. Принцип невизначеності. Ймовірнісний характер поведінка квантових об'єктів. Квантово-розмірні ефекти. Тунельний ефект, квантування рівнів енергії. Потенціальна яма. Квантові точки, квантові дротинки. Области застосування квантових об'єктів.

3. Фізико-хімічні властивості наноматеріалів

Основні фізичні властивості наноматеріалів. Причини зміни фізичних властивостей наноматеріалів, квантово-механічні ефекти. Температура плавлення. Зв'язок між температурою плавлення наночастинки та її розміром. Формула В. Томсона. Зміна температури плавлення частинок зі зміною їх радіусу. Параметри кристалічної ґратки. Зміна міжатомних відстаней та параметрів кристалічної ґратки при переході від масивних кристалів до наночастинок. Причини зменшення параметрів ґратки наночастинок. Теплоємність. Основна причина зміни термодинамічних характеристик нанокристалів порівняно з масивною речовиною. Температура Дебая. Залежність температури Дебая від пружних сталей речовини; значення температури Дебая для різних речовин. Залежність молярної теплоємності від середнього радіусу частинок і температури Дебая. Механічні, магнітні та оптичні властивості наноматеріалів. Явище поверхневого плазмонного резонансу. Поверхневий плазмонний поляритон. Гігантське комбінаційне розсіювання світла.

4. Способи одержання наночастинок та наноматеріалів

Основні принципи хімічної технології одержання наночастинок та наноматеріалів. Основні способи одержання наночастинок і наноматеріалів: диспергаційні та конденсаційні методи. Механізми стабілізації наночастинок.

Диспергаційні методи. Механохімічний синтез. Одержання наноматеріалів механічною дією різних середовищ: кавітаційно-гідродинамічний спосіб, вібраційний спосіб, подрібнення ультразвуком, спосіб ударної хвилі або детонаційний синтез.

Конденсаційні методи. Хімічні методи одержання наночастинок та наноматеріалів: осадження, відновлення, гідролізу. Синтез у двофазних водно-органічних системах. Метод Брюста-Шифріна. Використання принципово нових відновлюючих агентів: фулеренів, гумінових речовин і т.д.

Матричний (темплатний) синтез наночастинок та наноматеріалів. Одержання наночастинок металів у міцелах, дендримерах, у порах цеолітів.

Золь-гель метод та його основні технологічні процеси. Аерогелі. Ксерогелі.

Термічне розкладання і відновлення. Кріохімічний синтез. Метод лазерної абляції. Осадження із газової фази: CVD та PVD методи. Плазмохімічний метод синтезу. Електрохімічний метод одержання наночастинок та його різновиди. Біохімічні методи одержання наноматеріалів. Синтез у плівках Ленгмюра-Блоджетт та адсорбційних шарах.

5. Нанотехнології

Літографія. Характеристика основних етапів нанолітографії: підготовка поверхні, нанесення резисту, суміщення, експонування, проявлення, травлення. Класифікація методів літографії. Скануюча тунельна і атомно-силова мікроскопія. Оптична нанолітографія. Електронно-променева нанолітографія. Іонно-променева нанолітографія. Механічна дія скануючим зондовим мікроскопом. Наноокисдування. Нанолітографія без застосування випромінювання (друкарська нанолітографія). Метод гарячого тиснення. Полімеризація резисту.

Епітаксія. Гетероепітаксія, гомоепітаксія, ендоепітаксія. Молекулярно-пучкова епітаксія. Установка та технологія молекулярно-пучкової епітаксії. Газофазна епітаксія. Осадження металоорганічних сполук з газоподібної фази. Рідкофазна епітаксія.

Самозбирання та самоорганізація в нанотехнологіях.

6. Методи дослідження нанорозмірних об'єктів

Оптичний мікроскоп, його конструкція та роздільна здатність. Конфокальна мікроскопія. Зв'язок граничної роздільної здатності

мікроскопу з довжиною хвилі світла, що освітлює об'єкт. Ультрафіолетова мікроскопія (280-300 нм). Електронна оптика. Електронний мікроскоп. Скануючий електронний мікроскоп. Скануюча зондова мікроскопія. Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ). Схема роботи СТМ. Два варіанти конструкції СТМ в залежності від режиму сканування зразків: режим сталої висоти і режим сталого струму. П'єзоэффект. Головні недоліки СТМ. Атомно-силовий мікроскоп (АСМ), принцип дії АСМ та його можливості. Кантилевери та їх типи. Різновиди АСМ: магнітно-силовий мікроскоп (МСМ), електро-силовий мікроскоп (ЕСМ), скануючий тепловий мікроскоп, скануючий фрикційний мікроскоп, магніторезонансний мікроскоп, атомно-силовий акустичний мікроскоп. Скануючий оптичний мікроскоп ближнього поля. Принцип роботи оптичного скануючого мікроскопу. Нанотерези – будова та принцип дії.

Рентгено-дифракційні методи дослідження наноструктурних систем. Рентгенівські трубки і процес формування у них рентгенівського випромінювання. Умова виникнення дифракції рентгенівських променів Вульфа-Брегга. Схема фокусування рентгенівських променів Брегга-Брентано. Якісний та кількісний рентгено-дифракційний аналіз. Визначення параметрів кристалічної ґратки. Розширення дифракційних максимумів на дифрактограмах нанорозмірних систем. Формула Шеррера.

Явище розсіювання світла наночастинками. Рівняння Релея. Ультрамікроскопія для визначення розмірів частинок. Турбідиметрія та нефелометрія у дослідженні нанорозмірних систем.

7. Карбонові наноматеріали

Особлива роль Карбону у наносвіті. Основні фізико-хімічні властивості Карбону, карбоновий зв'язок, гібридизація. Алотропні форми Карбону: графіт, алмаз. Карбін, графен, аморфний карбон, фулерени, нанотрубки.

Графен. Історія відкриття графену. Методи одержання. Фізико-хімічні властивості графену: електричні, механічні, теплопровідні властивості. Застосування графену.

Фулерени. Історія відкриття фулеренів, зв'язок з астрофізичними дослідженнями. Структура фулеренів C_{60} і C_{70} : геометрія, тип зв'язків, формула Ейлера. Інші кластери Карбону. Методи синтезу та очистки фулеренів. Основні фізико-хімічні властивості фулеренів. Сполуки на основі фулеренів: фулероїди, фулерити, фулериди, інтеркальовані та ендоедральні структури. Галогенування фулеренів. Властивості хлоропохідних фулерену. Оксиди фулерена. Фулерени з частинками металу всередині. Области застосування фулеренів.

Карбонові нанотрубки. Структура одностінних нанотрубок, індекси хіральності, основні типи хіральності. Ахіральні нанотрубки. Структура багатощарових нанотрубок: трубки типу «російська

матрьошка», «рулон», «пап'є-маше». Дефекти в структурі нанотрубок і їх вплив на геометрію та провідність нанотрубок.

Одержання карбонових нанотрубок: електродугове розпилення графіту, лазерне розпилення графіту, метод хімічного осадження з пари. Методи очистки та розкриття нанотрубок: хімічні, фізико-хімічні та механічні.

Основні механічні, електричні та магнітні властивості нанотрубок. Застосування нанотрубок. Інші карбонові наноструктури, карбонові наноцибулини. Нанотрубки інших матеріалів: дисульфід вольфраму, хризотил.

8. Неорганічні наноматеріали

Віскери. Унікальні властивості. Приклади. Застосування віскерів.

Магнітні наноматеріали. Феромагнітні, парамагнітні, діамагнітні матеріали. Магнітні наноматеріали. Феромагнітні рідини. Властивості магнітних рідин. Способи одержання магнітних рідин. Области застосування магнітних рідин.

Манганіти. Явище гігантського магнетоопору. Ефект «колосального магнетоопору».

Високотемпературні надпровідники. Ефект Мейснера.

Фотонні кристали. Механізм формування фононної зони структури. Оптичні особливості фотонних кристалів. Класифікація фотонних кристалів. 1D-, 2D- і 3D-фотонні кристали. Приклади природних фотонних кристалів. Методи створення фотонних кристалів. Застосування фотонних кристалів – світловоди, фотонно-кристалічні світловоди, підвищення ефективності ламп розжарювання, фотонні напівпровідники, лазери.

Біокераміки.

9. Застосування наноматеріалів: реальність та перспективи

Нанотехнології в медицині. Нанобіосенсиори, їх застосування в діагностиці захворювань. Сенсиори пероксиду водню. Сенсиори рН. Експрес-аналізатори. Квантові точки, їх роль у діагностиці. Лабораторії на чіпі. Нанобіотехнології для направленого транспорту речовин. Використання штучних мембран в якості біофільтрів. Адресна доставка ліків. Роль нанокapsул та наносфер в терапії раку, гепатиту, ВІЛ. Нанотехнології в боротьбі з онкологічними захворюваннями. Нанороботи для ремонту пошкоджених клітин. Створення біосумісних поверхонь контакту, імплантів та штучних органів. Використання нанотехнологій та наноматеріалів для покращення хірургічного та стоматологічного інструментарію. Безпечність наноматеріалів.

MEMS і NEMS. Поняття мікроелектромеханічних систем. Компоненти MEMS. Наноелектромеханічні системи. Механопам'ять. Механоелектричні квантові вимикачі. Спінтроніка. Наноактюатори. Проекти наноактюаторів. Наносенсиори як практичне застосування

MEMS – технологій. Молекулярний сортуючий ротор. Проекти: «Розумний пил», «Електронний ніс», «Електронний язик», «Відеоокуляри». Нанопотоніка.

Застосування наноматеріалів у промисловості: конструкційні матеріали з підвищеними механічними властивостями; конструкційні та жаростійкі матеріали із наноструктурованих легованих нітридних керамік для виготовлення двигунів внутрішнього згорання, газових турбін, ріжучих пластин; вогнестійка кераміка із наноматеріалів для металургійного виробництва; наноалмази та нанопорошки як багатофункціональні присадки в абразивні суспензії та пасти для процесів електромагнітної абразивної обробки металів. Інтенсифікація процесу спікання промислових порошоків алюмінію, нікелю, заліза. Нанопорошки як компоненти в гідродинамічних пластифікаторах, компоненти припоїв. Використання нанопорошків металів нанорозмірного алмазу в композиційних матеріалах, які містять пластмаси (резину, кераміку) для покращення їх характеристик: підвищення зносостійкості, зниження коефіцієнту тертя, збільшення граничних навантажень. Використання наноматеріалів для створення захисних, декоративних та зносостійких композиційних покриттів.

Наноенергетика. Застосування наноматеріалів у водневій енергетиці. Масова і об'ємна ємності – як характеристики методу зберігання водню. Паливні елементи та пристрої для зберігання енергії.

Нанокаталіз. Реакції, каналізовані нанокластерами – окиснення CO, тримеризація ацетилену при кімнатній температурі. Розклад озону, окиснення SO₂, утворення H₂O₂. Залежність каталітичних властивостей від розмірів та форми кластера. Каталіз одиночними атомами на підкладинці. Частота оборотів та число оборотів каталізатора. Фотокаталіз.

Застосування нанопорошків металів у сільському господарстві: рослинництві, тваринництві, рибальстві, фармацевтичній, парфумерній, косметичній та харчовій промисловості.

Наноматеріали та охорона навколишнього середовища. Наноматеріали в каталітичних процесах. Переробка промислових відходів. Світло- та теплопоглинальні матеріали, поглиначі електромагнітного випромінювання, засоби радіаційної та біологічної безпеки. Екологічні проблеми при виробництві та застосування наноматеріалів. Заміна виробництв, пов'язаних з великим об'ємом відходів, на «зелені» технології. Наносенсори в екологічному моніторингу. Особливості впливу наночастинок на живі організми. Нанобіотехнології в контролі якості харчових продуктів.

Нанотехнології в освоєнні космосу. Нанотехнології в транспортній промисловості. Нанотехнології в електроніці і комп'ютерній техніці. Перспективи нанотехнології у військовій справі. Нанокомп'ютери і проблема штучного інтелекту.

Організація самостійної роботи по вивченню курсу (методичні вказівки)

1. Питання, що виносяться на самостійне опрацювання є складовими тем відповідних лекцій, а тому вивчати цей матеріал потрібно в тій послідовності, в якій він входить в тематику лекцій. Бажано при конспектуванні лекцій в зошитах залишити відповідне місце для занотування самостійно опрацьованого матеріалу.

Якщо матеріал, що виноситься на самостійне опрацювання складний і не все зрозуміло, необхідно звертатись за роз'ясненням до викладача на консультаціях.

При бажанні більш глибоко і ширше ознайомитись з матеріалом відповідного питання необхідно звертатись до літературних джерел, які є як на кафедрі, так і в бібліотеці.

2. Звітуватись про засвоєння матеріалу, що виноситься на самостійне опрацювання необхідно систематично в дні і години визначені відповідним графіком контролю.

3. Виконання лабораторних занять потребують добрих знань теоретичного матеріалу і методики їх виконання. Перш ніж приступити до вивчення методики виконання необхідно самостійно опанувати теоретичний матеріал, що знаходиться на відповідних сторінках вказаних літературних джерел. Після цього скориставшись методрозробками до лабораторних робіт та відповідними практикумами, на які є посилання в методрозробках, необхідно вивчити методику виконання роботи, звернувши особливу увагу на техніку безпеки.

4. До виконання лабораторних занять студенти допускаються лише при виконанні вище вказаних вимог.

Виконавши роботу, студент готує звіт і захищає його перед викладачем, виявляючи знання теорії, методики і практичного значення проведеної роботи.

Після позитивної відповіді, відповідного оформлення роботи та достовірності отриманих результатів, студенту виставляється відповідна кількість балів. Якщо ці вимоги не виконуються і студент за дану роботу не отримує відповідної кількості балів, то він може це зробити вдруге в дні додаткових занять чи під час консультацій викладачів.

До значної частини робіт студенти повинні розв'язати відповідну кількість задач і теж прозвітуватись про їх виконання викладачу. Номери задач і літературні джерела вказані в планах практичних занять.

5. Контрольні заходи будуть здійснюватись у відповідності з часом планування вивчення цього курсу.

Лекційний курс

№	Теми лекцій	Питання для самостійного опрацювання	Кількість годин	Література	Форма контролю
1.	Вступ до нанохімії. Базові терміни та поняття	1. Історичні етапи становлення нанонауки. 2. Розвиток нанонауки у світі та в Україні.	4	[1] С. 12-18, 39-82	Співбесіда
2.	Квантові уявлення в нанохімії	1. Використання ефекту тунелювання в різних сучасних напівпровідникових приладах. 2. Напрямки використання квантових нано-структур.	4	[1] С. 67-74	Контрольна робота
3.	Способи одержання наночастинок та наноматеріалів	1. Одержання наноматеріалів механічною дією різних середовищ: кавітаційно-гідродинамічний спосіб, вібраційний спосіб, подрібнення ультразвуком, спосіб ударної хвилі або детонаційний синтез.	2	[1] С. 102-103	Контрольна робота
4.	Нанотехнології	1. Самозбирання та самоорганізація в нанотехнологіях.	2	[1] С. 154-157	Контрольна робота
5.	Методи дослідження нанорозмірних об'єктів	1. Кількісні оптичні методи дослідження колоїдних систем: ультрамікроскопія, нефелометрія, фотоколориметрія. 2. Різновиди АСМ: магнітно-силовий мікроскоп, електросиловий мікроскоп, скануючий тепловий мікроскоп, скануючий фрикційний мікроскоп, магніто-резонансний мікроскоп, атомно-силовий акустичний мікроскоп. 3. Нанотерези – будова та принцип дії.	4	[1] С. 183-185	Контрольна робота
6.	Карбонові наноматеріали	1. Застосування карбонових наноструктур: графену, фулеренів, нанотрубок. 2. Нанотрубки інших матеріалів: дисульфиду вольфраму, хризотилу.	4	[1] С. 193-195, 209-210, 232-240	Контрольна робота
7.	Неорганічні наноматеріали	1. Нанокераміки: одержання, властивості і застосування. 2. Нанокompозити: структура, властивості, застосування.	4	[1] С. 259-267	Контрольна робота

		3.Пористі наноструктури. Методи одержання та можливості практичного використання.			
8.	Застосування наноматеріалів: реальність та перспективи	1. Застосування наноматеріалів у медицині. 2. Наноматеріали в каталізі. 3. Наноенергетика. 4. Мікро- і наноелектро-механічні системи і технології на їх основі.	6	[2] С. 128-133	Співбе-сіда
Всього:			30		

Лабораторні заняття

№	Теми лабораторних занять	Практичні заняття (год)	Самостійні роботи (год)	Література	Форма контролю
1.	Вступ у нанохімію. Базові терміни та поняття. Квантові уявлення в нанохімії	4	3	Конспект лекцій, [1] С. 9-74	к/р
2.	Фізико-хімічні властивості наноструктурних систем	4	3	Конспект лекцій, [1] С. 75-92	к/р
3.	Способи одержання наноструктурованих матеріалів. Нанотехнології	4	3	Конспект лекцій, [1] С. 93-159	к/р
4.	Методи дослідження нанорозмірних об'єктів	4	3	Конспект лекцій, [1] С. 160-186	к/р
5.	Карбонові наноматеріали	4	3	Конспект лекцій, [1] С. 187-232	к/р
6.	Застосування наночастинок і наноматеріалів	4	3	[1] С. 9-51	к/р
7.	Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок золота	4	3	методрозробка до л.р. № 1	Залік
8.	Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок срібла	4	3	методрозробка до л.р. № 2	Залік
9.	Визначення зарядових характеристик наночастинок срібла	4	3	методрозробка до л.р. № 3	Залік
10.	Потенціометричне дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла	4	3	методрозробка до л.р. № 4	Залік
11.	Синтез та властивості нікель-карбонowego нанокompозиту	4	3	методрозробка до л.р. № 5	Залік
12.	Спектрофотометричне дослідження кінетики процесу	4	3	методрозробка до л.р. № 6	Залік

	формування наночастинок срібла				
13	Рентгенівський аналіз нанопорошків	4	3	методрозробка до л.р. № 7	Залік
14	Синтез та властивості магнітної рідини	4	3	методрозробка до л.р. № 8	Залік
15	Моделювання оптичних властивостей наночастинок благородних металів з використанням програми MiePlot v4.2.03	4	3	методрозробка до л.р. № 9	Залік
16	Визначення густини нанодисперсних порошкових матеріалів пікнометричним методом	4	3	методрозробка до л.р. № 10	Залік
17	Експрес-визначення заряду частинок нанодисперсних систем	4	3	методрозробка до л.р. № 11	Залік
18	Вольтамперометричне дослідження нанодисперсних систем	4	3	методрозробка до л.р. № 12	Залік
Всього		72	54		

Індивідуальні завдання (16 год)

Виконання індивідуального завдання передбачає написання реферату на одну із нижченаведених тем та підготовку відповідної презентації.

1. Перспективи медичного застосування наноматеріалів і нанотехнологій
2. Перспективи застосування нанотехнологій у сільському господарстві
3. Перспективи застосування нанотехнологій у транспорті
4. Використання наноматеріалів для захисту оточуючого середовища
5. Наноелектроніка як один із напрямків застосування нанотехнологій
6. Наноенергетика. Можливості використання нанотехнологій для створення паливних елементів та пристроїв для зберігання енергії
7. Наноелектромеханічні системи: наномашини та нанопристрої
8. Застосування наноматеріалів у промисловості
9. Застосування наноструктур в хімії та хімічній технології
10. Застосування наноматеріалів у каталізі
11. Наносенсори
12. Мікро- і наноелектромеханічні системи і технології на їх основі
13. Нанотехнології в освоєнні космосу
14. Нанотехнології в побуті
15. Перспективи нанотехнології у військовій справі
16. Нанокomp'ютери і проблема штучного інтелекту
17. Самоорганізація нанорозмірних структур в природі та техніці
18. Перспективи розвитку нанотехнології в Україні та світі
19. Безпечність наноматеріалів
20. Механосинтез і нанофабрика
21. Наноактюатори
22. Спінтроніка
23. Перспективи використання карбонових нанотрубок та фулеренів у техніці, біології та медицині
24. Нанотехнології та безсмертя
25. Нейроелектричні інтерфейси
26. Використання ефекту тунелювання в різних сучасних напівпровідникових приладах

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО МОДУЛЬНИХ РОБІТ

Модульна контрольна робота № 1

1. Історичні етапи становлення нанонауки. Її зв'язок з іншими галузями.
2. Місце наноструктур на розмірній шкалі речовинних утворень. Об'єкти нанохімії. Класифікація наноматеріалів та наносистем.
3. Корпускулярно-хвильовий дуалізм нанооб'єктів. Квантові межі точності вимірювань. Хвильова функція і ймовірнісний характер поведінки квантових об'єктів.
4. Квантово-розмірні ефекти (тунелювання, хвильові властивості частинок і квантування рівнів енергії)
5. Квантові наноструктури. Їх класифікація. Основні принципи виготовлення квантових наноструктур. Области застосування.
6. Розмірні ефекти в наносистемах. Особливі властивості речовини в нанометровому діапазоні розмірів. Причини їх виникнення.
7. Оптичні властивості металічних наночастинок. Явище плазмонного резонансу. Поверхневий плазмонний поляритон. Гігантське комбінаційне розсіювання світла.
8. Вплив дисперсності на температуру фазових перетворень. Рівняння Гіббса-Томсона.
9. Вплив розміру частинок на параметри кристалічної ґратки. Можливі пояснення даного явища.
10. Вплив дисперсності на приріст енергії Гіббса, зміну хімічного потенціалу та розчинність твердого тіла.
11. Вплив дисперсності на механічні та магнітні властивості наноматеріалів.
12. Вплив дисперсності на теплоємність. Температура Дебая.
13. Одержання наноструктур за принципом «top down» та «bottom-up». Їх різновиди. Приклади застосування.
14. Конденсаційні та диспергаційні методи одержання наноматеріалів. Їх різновиди. Приклади застосування.
15. Причини низької стійкості речовин у нанокристалічному стані. Технології стабілізації форми і розмірів нанокристалітів.
16. Одержання наноматеріалів механічною дією різних середовищ: кавітаційно-гідродинамічний спосіб, вібраційний спосіб, подрібнення ультразвуком, спосіб ударної хвилі або детонаційний синтез.
17. Диспергаційні методи одержання наночастинок та наноматеріалів. Вити та конструкція млинів, які використовують для механічного диспергування матеріалів
18. Хімічні методи одержання наночастинок та наноматеріалів: осадження, відновлення, гідролізу.

19. Матричний (темплатний) синтез наночастинок та наноматеріалів. Одержання наночастинок металів у міцелах, дендримерах, у порах цеолітів.
20. Золь-гель технологія одержання наноматеріалів. Аерогелі. Ксерогелі.
21. Кріохімічний синтез наночастинок. Технологія реалізації методу.
22. Метод лазерної абляції для одержання наночастинок.
23. Електрохімічний метод одержання наночастинок. Різновиди способу електролітичного осадження.
24. Диспергаційно-конденсаційні методи одержання наноматеріалів. Осадження із газової фази: CVD та PVD методи.
25. Плазмохімічний метод синтезу наноматеріалів: технологічна реалізація, можливості та недоліки методу.
26. Біохімічні методи одержання наноматеріалів
27. Синтез у плівках Ленгмюра-Блоджетт та адсорбційних шарах. Переваги та недоліки методу.
28. Метод термічного розкладу та відновлення для одержання наноструктур.
29. Оптична нанолітографія: загальна схема технологічного процесу.
30. Електронно-променева та іонно-променева нанолітографія.
31. Безмасочна нанолітографія (дія потоком заряджених частинок, механічна дія, просторове обмеження хімічної дії)
32. Друкарська нанолітографія та методи її реалізації (метод гарячого тиснення, полімеризація резисту).
33. Метод епітаксії в технології наноматеріалів. Молекулярно-пучкова епітаксія.
34. Метод епітаксії в технології наноматеріалів. Газофазна та рідкофазна епітаксія.

Модульна контрольна робота № 2

1. Мікроскопічні методи дослідження нанооб'єктів. Типи мікроскопів та їх можливості.
2. Електронна мікроскопія як метод дослідження наноматеріалів. Просвічуюча електронна мікроскопія: принцип дії, можливості та обмеження методу.
3. Електронна мікроскопія як метод дослідження наноматеріалів. Скануюча електронна мікроскопія: принцип дії, можливості та обмеження методу.
4. Скануюча зондова мікроскопія, як метод дослідження наноматеріалів.
5. Атомно-силовий мікроскоп: принцип дії, режими сканування та можливості.
6. Скануючий тунельний мікроскоп: принцип дії, режими сканування та можливості.
7. Нанотерези. Конструкція та межі зважування.

8. Скануючий оптичний мікроскоп ближнього поля: принцип дії та можливості.
9. Кількісні оптичні методи дослідження колоїдних систем: ультрамікроскопія, нефелометрія, фотоколориметрія
10. Використання методу дифракції рентгенівських променів для дослідження наноб'єктів. Можливості та обмеження методу.
11. Самоорганізація нанорозмірних структур в природі та техніці.
12. Особлива роль Карбону у наносвіті. Основні алотропні форми Карбону (алмаз, графіт, карбін). Їх характеристика.
13. Наноалмази: синтез, властивості, застосування.
14. Графен: методи синтезу, властивості, застосування
15. Фулерени: структура, властивості, методи одержання та області застосування.
16. Карбонові нанотрубки: структура, властивості, методи одержання та області застосування.
17. Наноструктури на основі неорганічних сполук. Віскери.
18. Наноструктури на основі неорганічних сполук. Манганіти. Явища «гігантського» і «колосального» магнетоопору.
19. Наноструктури на основі неорганічних сполук. Високотемпературні надпровідники.
20. Наноструктури на основі неорганічних сполук. Фотонні кристали.
21. Магнітні наноматеріали. Феромагнітні рідини: властивості, способи одержання та застосування.
22. Нанокераміки. Одержання, властивості і застосування. Нанокompозити.
23. Супрамолекулярні структури на основі органічних сполук. Кукурбітурили. Можливості практичного застосування.

Правила техніки безпеки при роботі в лабораторії

1. Забороняється працювати в лабораторії одному, оскільки в разі нещасного випадку нікому надати допомогу потерпілому і ліквідувати наслідки.
2. Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися чистоти, тиші, порядку і правил техніки безпеки. Поспішність і неохайність ведуть до тяжких наслідків.
3. Кожний працюючий повинен знати, де знаходяться в лабораторії засоби протипожежного захисту та аптечка, яка містить все необхідне для надання першої допомоги.
4. Категорично забороняється в лабораторії їсти, пити воду, палити.
5. Не можна приступати до виконання лабораторних робіт, доки не засвоєна вся техніка її виконання.
6. Всі досліди проводять лише в чистому посуді. Після кожного експерименту посуд відразу ж необхідно помити.
7. Під час роботи необхідно слідкувати за тим, щоб речовини не потрапляли на руки та обличчя, оскільки деякі з них (кислоти, луги та ін.) викликають руйнування шкіри та слизових оболонок.
8. Категорично забороняється брати речовини руками і пробувати їх на смак. Нюхати речовини можна лише обережно направляючи на себе газу чи пару легкими рухами рук. Не нахилитись над посудом і не вдихати на повні груди.
9. Банки, склянки та інший посуд для зберігання реактивів повинен мати етикетки з назвою речовини.
10. Після закінчення роботи потрібно закрити крани з водою і вимкнути електроприлади.
11. Всі відходи виливають у банки для зливання, а дорогоцінні реактиви в спеціально призначений посуд.
12. В лабораторії повинні бути засоби протипожежного захисту: ящик з просіяним піском, совок для нього, протипожежна ковдра, заряджений вогнегасник.
13. На доступному місці в лабораторії повинні знаходитись медикаменти для надання першої допомоги: перманганат калію, борна кислота, питна сода, спиртовий розчин йоду, вата, бинт, пластир, мазь для опіків.

Порядок оформлення звітів про лабораторні роботи

1. Звіт про роботу виконується в окремому робочому зошиті.
2. При оформленні звіту вказується:
 - тема роботи;
 - мета роботи;
 - перелік обладнання та реактивів;
 - короткий опис проведення експерименту;
 - схема приладів, за допомогою яких виконується робота;
 - зовнішні умови – температура та тиск (в разі необхідності).
3. Результати дослідження і розрахунки (рівняння повинні бути наведені в загальному вигляді, а також із представленими експериментальними даними). Результати дослідів і розрахунки повинні бути зведені у відповідні таблиці.
4. Графічна обробка експериментальних даних (графіки повинні виконуватись лише на міліметровому папері, або за допомогою комп'ютера в середовищі Excel). На вісь ординат наноситься функція, а на вісь абсцис – аргумент із зазначенням одиниць вимірювання. На осях наноситься десяткова шкала, відповідно до вибраного масштабу. Одиниці масштабу повинні бути вибрані відповідно до точності отриманих експериментальних даних. За експериментальними точками проводиться опосередкована крива. На листку де виконаний графік повинен бути зазначений номер роботи, назва графіку, об'єкт вимірювання.
5. На підставі виконаної роботи зробити висновки.

ПЛАНІ СЕМІНАРСЬКИХ ЗАНЯТЬ

Семінарське заняття № 1-2

**Тема: Вступ до нанохімії. Базові терміни та поняття.
Квантові уявлення в нанохімії**

1. Нанообласть речовинних об'єктів. Критерії визначення наноматеріалів: критичний розмір і функціональні властивості. Основні поняття.
2. Історичні етапи становлення нанонауки. Її зв'язок з іншими науками.
3. Об'єкти нанохімії. Класифікація наноматеріалів та наносистем.
4. Наноефекти в природі. Приклади унікальних властивостей деяких наночастинок.
5. Корпускулярно-хвильовий дуалізм нанооб'єктів. Квантові межі точності вимірювань. Хвильова функція і ймовірнісний характер поведінки квантових об'єктів.
6. Квантово-розмірні ефекти (тунелювання, хвильові властивості частинок і квантування рівнів енергії).
7. Квантові наноструктури. Їх класифікація. Основні принципи виготовлення квантових наноструктур. Области застосування.

Домашнє завдання:

- 1) вивчити теоретичний матеріал з [1], С. 9-75.
- 2) розв'язати задачі з [2] № 1.1, 1.8, 1.15, 1.24, 1.43, 1.53, 1.67.

Семінарське заняття № 3-4

Тема: Фізико-хімічні властивості наноструктурних систем

1. Фізичні причини специфіки наноматеріалів.
2. Вплив дисперсності на приріст енергії Гіббса.
3. Вплив дисперсності на величину хімічного потенціалу. Рівняння Кельвіна.
4. Вплив дисперсності на розчинність твердого тіла.
5. Вплив дисперсності на температуру фазових перетворень.
6. Вплив дисперсності на теплоємність.
7. Вплив дисперсності на електродний потенціал.
8. Вплив дисперсності на параметри кристалічної ґратки.
9. Вплив дисперсності на механічні та магнітні властивості наноматеріалів.
10. Оптичні властивості наночастинок металів.

Домашнє завдання:

- 1) вивчити теоретичний матеріал з [1], С. 75-93.
- 2) розв'язати задачі з [2] № 4.1, 4.5, 4.9, 4.11, 4.19, 4.20, 4.24, 4.31.

Семінарське заняття № 5-6

Тема: Способи одержання наноструктурованих матеріалів. Нанотехнології

1. Основні принципи та способи хімічної технології одержання наночастинок та наноматеріалів.
2. Диспергаційні методи одержання наночастинок та наноматеріалів. Їх характеристика.
3. Конденсаційні методи одержання наноматеріалів:
 - а) Хімічні методи синтезу;
 - б) Матричний (темплатний) синтез наночастинок;
 - в) Золь-гель метод;
 - г) Термічне розкладання і відновлення;
 - д) Кріохімічний синтез;
 - е) Метод лазерної абляції;
 - ж) Осадження із газової фази;
 - з) Плазмохімічний метод;
 - и) Синтез у плівках Ленгмюр-Блоджетт;
 - к) Біохімічні методи одержання наноматеріалів;
 - л) Електрохімічні методи одержання наноматеріалів.
4. Нанолітографія.
5. Епітаксія.
6. Самозбирання та самоструктурування.

Домашнє завдання:

- 1) вивчити теоретичний матеріал з [1], С. 93-157.

Семінарське заняття № 7-8

Тема: Методи дослідження нанорозмірних об'єктів

1. Оптична мікроскопія.
2. Електронна мікроскопія.
3. Скануюча зондова мікроскопія.
4. Скануючий оптичний мікроскоп ближнього поля.
5. Нанотерези.
6. Рентгенодифрактометричний метод дослідження наносистем.
7. Кількісні оптичні методи дослідження колоїдних систем: ультрамікроскопія, нефелометрія, фотоколориметрія.

Домашнє завдання:

- 1) вивчити теоретичний матеріал з [1], С. 160-187.
- 2) розв'язати задачі з [2] № 9.1, 9.13, 9.17, 9.23, 9.27, 9.30, 9.40.

Семінарське заняття № 9-10

Тема: Карбонові наноматеріали

1. Особлива роль Карбону у наносвіті. Основні алотропні форми Карбону (алмаз, графіт, карбін). Їх характеристика.
2. Наноалмази. Методи синтезу. Застосування.
3. Графен.
4. Фулерени: структура, властивості, методи одержання і застосування.
5. Карбонові нанотрубки: структура, властивості, методи одержання і застосування.

Домашнє завдання:

- 1) вивчити теоретичний матеріал з [1], С. 187-232.
- 2) розв'язати задачі з [2] № 3.2 (б), 3.6, 3.7, 3.12, 3.16, 3.35, 3.40, 3.46, 3.49.

Лабораторна робота № 1

Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок золота

I. МЕТА РОБОТИ:

1. Познайтись із конденсаційним методом синтезу наночастинок золота.
2. Вивчити оптичні властивості водних розчинів наночастинок золота.
3. Дослідити властивості наночастинок золота як електролітного сенсору.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Вивчити принцип будови спектрофотометра і правила роботи на ньому.
3. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] (с. 88-134).
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. 0,001 М розчин HAuCl_4 ; | 7. кювети з товщиною оптичного шару 1 см; |
| 2. 1% розчин цитрату натрію; | 8. хімічні стакани на 50 мл (2 шт.) і 100 мл (1 шт.); |
| 3. натрій хлорид; | 9. піпетки на 1, 5 і 10 мл; |
| 4. сахароза; | 10. пробірки (4 шт.). |
| 5. електроплитка; | |
| 6. спектрофотометр СФ-26; | |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

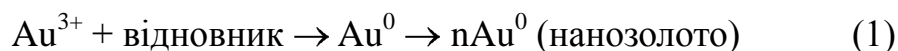
Методи одержання металічних наночастинок доволі різноманітні. Їх можна розділити на дві групи: диспергаційні («знизу-вверх») та конденсаційні методи («зверху-вниз»). У методах першої групи утворення нанорозмірних частинок відбувається шляхом подрібнення макрофази речовини, а в методах другої – шляхом конденсації речовини, що спочатку знаходилась у атомарно-дисперсному стані.

Конденсаційні методи в свою чергу поділяються на фізичні і хімічні. Формування наночастинок у цих методах здійснюється через ряд перехідних станів з утворенням проміжних ансамблів, що приводить до виникнення зародка нової фази, його наступного росту і появи фізичної поверхні розмежування фаз. При цьому важливо забезпечити високу

швидкість утворення зародків нової фази і малу швидкість їхнього росту. Конденсаційні методи надають значно ширші можливості для регулювання структури, складу та розмірного розподілу наночастинок, тому переважна більшість досліджень в цій галузі присвячена саме цим методам.

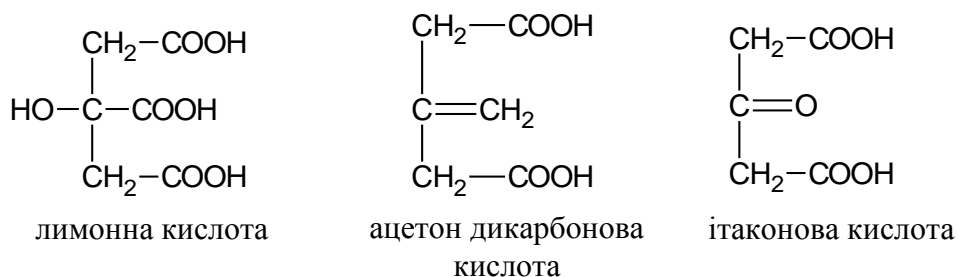
Найбільшого поширення завдяки хорошій відтворюваності та високій продуктивності набули хімічні методи синтезу, які базуються на тому, що речовина, яка утворює наночастинок, з'являється в результаті хімічної реакції. Це численні реакції відновлення, осадження, гідролізу.

Для хімічного синтезу наночастинок золота зазвичай застосовують реакцію окиснення-відновлення:



В ролі вихідної речовини використовують гідроген тетрахлораурат(III) – HAuCl_4 . Відновниками можуть бути самі різноманітні реагенти: водень і гідрогенвмісні сполуки (наприклад, тетрагідроборати), фосфор, плюмбум(II) хлорид, натрій цитрат, гідразин, спирти, етиленгліколь, крохмаль, глюкоза, аскорбінова кислота та інші. Відновлення проводять в присутності стабілізуючих органічних речовин – лігандів, які можуть також надати наночастинкам здатність до біорозпізнавання, транспортування і каталізу.

В даній лабораторній роботі для синтезу наночастинок золота використовується цитратний метод. Відмінною особливістю цього методу є те, що цитрат-аніон одночасно виступає в ролі стабілізатора і відновника, тому концентрація цього іона відіграє критичну роль: її зміна одночасно впливає на швидкість відновлення і на процеси росту частинок. Крім того, в результаті реакції утворюються продукти окиснення цитрат-аніону – 1,3-ацетондикарбонова та ітаконова кислоти, які також можуть адсорбуватися на поверхні наночастинок і контролювати їх ріст:



Присутність цих кислот в розчині може викликати необхідність додаткової очистки золю.

Під час синтезу колір реакційної суміші змінюється. Початкове слабо жовте забарвлення іона AuCl_4^- – зникає, розчин стає темно синім, потім фіолетовим і врешті рубіново-червоним (наночастинки Au). Зміна кольору розчину вказує на структурні перетворення, які відбуваються в системі.

В темно-синьому розчині формуються великі, але рихлі агрегати з наночастинок золота. По мірі протікання процесу агрегати із наночастинок золота збільшуються у розмірі, і, при досягненні деякого критичного розміру система стає нестабільною і починає фрагментуватися. До цього часу концентрація AuCl_4^- іонів вичерпується, і цитрат-іони стають домінуючими. Цитрат-аніони покривають наночастинок, надаючи їм негативний заряд, який викликає сильний відштовхувальний ефект, що сприяє розколюванню структури і утворенню дрібних сферичних наночастинок золота, що приводить до появи червоно-рубінового забарвлення розчину.

Характерною рисою металічних наночастинок є сильна і специфічна взаємодія з електромагнітним випромінюванням. Оптичні властивості наночастинок золота сильно залежать як від їх індивідуальних характеристик (розміру, форми та складу, наявності та структури адсорбційних шарів), так і від їх оточення.

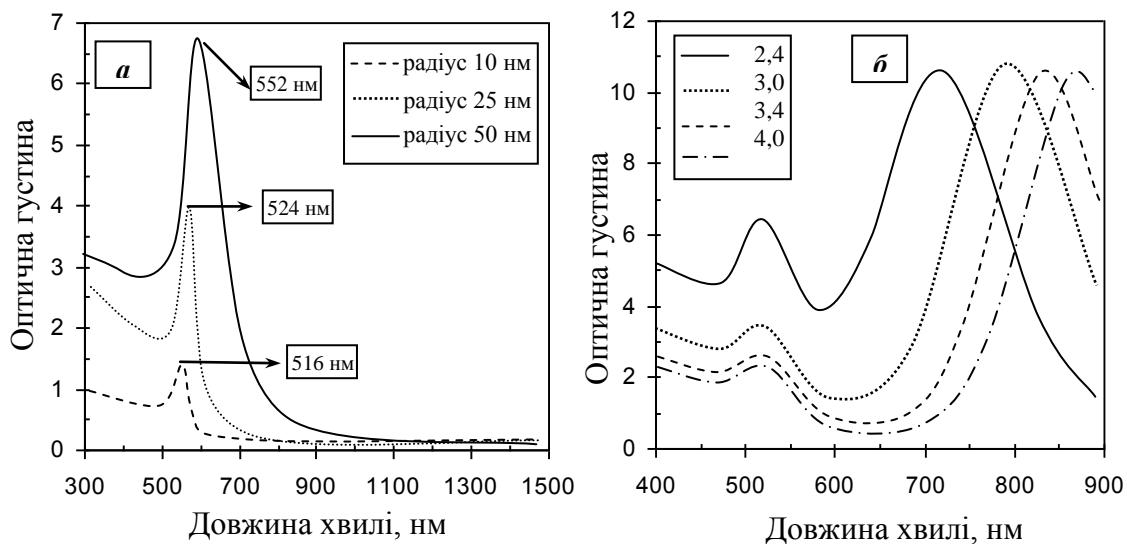


Рис. 3. (а) Спектри поглинання сферичних наночастинок золота; (б) спектри поглинання нанострижнів золота в залежності від їх розмірних факторів (відношення довжини до ширини)

Характерною особливістю спектрів поглинання наночастинок золота є присутність інтенсивної та широкої смуги у видимій області спектру. Цю смугу називають смугою поверхневого плазмонного резонансу (ППР). Виникнення смуги ППР – це результат взаємодії падаючого на поверхню наночастинок світла з електронами провідності металу. Згідно теорії електронного газу, електрони внутрішніх оболонок локалізовані поблизу атомного ядра, а електрони зовнішніх валентних оболонок можуть вільно переміщуватися всередині металічної частинки і обумовлюють, зокрема, високу електропровідність металів. Під дією змінного електричного поля світлового променя рухомі електрони провідності зміщуються (рис. 4). Якщо розмір частинки набагато менший за довжину хвилі падаючого світла, то переміщення електронів приводить до виникнення диполу, який коливається з частотою

збуджуючого електричного поля. Якщо частота коливань падаючого світла співпадає з власною частотою коливань електронів провідності поблизу поверхні частинки, то спостерігається резонансне поглинання і розсіювання світла, яке називається поверхневим плазмонним резонансом. Диполь, що коливається поблизу поверхні при зміщенні електронів провідності, зазвичай називають поверхневим плазмоном.

Плазмонний резонанс сферичних наночастинок золота з діаметром менше 20 нм локалізований близько 520 нм, що пояснює червоне забарвлення таких золів. Зі збільшенням розміру частинок резонанс дещо зміщується в червону область і, відповідно, змінюється відтінок золю до синього (Рис. 3, а).

Для несферичних частинок різні орієнтації частинки по відношенню до падаючої світлової хвилі нерівноцінні (рис. 4, б). Наприклад, для стрижнеподібних частинок частоти ППР для коливань диполей, індукованих вздовж і впоперек осі стрижня, відрізняються, що приводить до появи в спектрі двох смуг ППР.

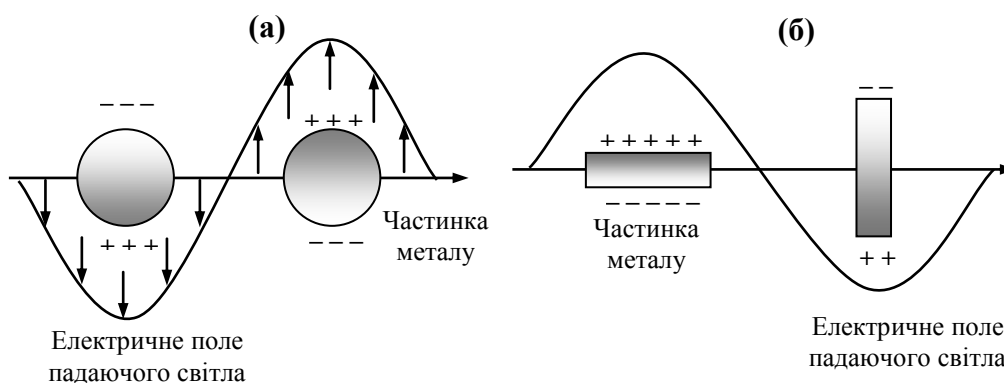


Рис. 4. Взаємодія електромагнітного випромінювання з металічними НЧ:
а – сферична частинка, б – стрижнеподібна частинка

Наприклад для нанострижнів золота поперечний плазмон дає абсорбційний пік при 520 нм, а повздовжній може з'являтися в інтервалі від 600-1000 нм, тобто в ближній інфрачервоній області (Рис. 3, б). Його положення визначається розмірними факторами нанострижня, а саме відношенням довжини до ширини.

Численні літературні дані, свідчать про доволі велику різноманітність напрямків застосування наночастинок золота. Основними з них є приготування високоефективних каталізаторів, підсилення сигналу у спектроскопії комбінаційного розсіювання, виготовлення високочутливих сенсорів для визначення широкого спектру клітинних метаболітів у біохімії, використання у пристроях запису інформації, у технології виготовлення мікросхем, для діагностики та лікування раку, тощо.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Синтез сферичних наночастинок золота

Налити 10 мл 0,001 М розчину HAuCl_4 в термостійкий стаканчик ємкістю 100 мл і додати 20 мл дистильованої води. Нагріти даний розчин на електричній плитці до кипіння. Після того як розчин почне кипіти, додати 1 мл 1%-го (0,039М) розчину натрій цитрату ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) при безперервному перемішуванні. Продовжувати кип'ятити до появи рубіново-червоного забарвлення (~10 хв). Відмітьте в зошиті зміну кольору розчину, що свідчить про протікання хімічних і структурних перетворень в системі.

Коли розчин набуде кінцевого рубіново-червоного кольору, виключіть нагрівання. Зніміть стаканчик з плитки, охолодіть розчин при кімнатній температурі і витримайте його при цій температурі ще 10-15 хв для остаточного дозрівання.

Дослід 2. Наночастинки золота як електролітний сенсор

В стаканчику розчиніть 0,5 г кристалічного натрій хлориду NaCl , зваженого на технічних терезах, в 10 мл дистильованої води, щоб приготувати 1М розчин.

В іншому стаканчику розчиніть 2 г сахарози, зваженої на технічних терезах, в 10 мл дистильованої води, щоб приготувати 1 М розчин.

В кожному із трьох пробірок помістіть по 1 мл розчину наночастинок золота отриманих в досліді 1.

За допомогою піпетки внесіть 1 мл розчину NaCl в першу пробірку. Запишіть свої спостереження, порівнюючи з вихідним розчином. Що відбулося з наночастинками в розчині?

За допомогою піпетки внесіть 1 мл розчину сахарози в другу пробірку. Запишіть свої спостереження, порівнюючи з вихідним розчином.

В третю пробірку додайте 1 мл дистильованої води і використовуйте її для порівняння.

Дослід 3. Дослідження оптичних властивостей наночастинок золота

В одну із кварцевих кювет з довжиною оптичного шляху 1 см внесіть отриманий розчин наночастинок золота, отриманий в досліді 1 (при необхідності розбавити його дистильованою водою), а в іншу – дистильовану воду.

Переконайтеся, що в обох кюветах відсутні бульбашки повітря. В протилежному випадку заповніть кювети заново. Бокові грані і дно кювет ретельно протріть фільтрувальним папером. Помістіть кювети в кюветотримач спектрофотометра. Строго дотримуючись інструкції роботи на спектрофотометрі, зніміть спектр досліджуваного розчину в діапазоні довжин хвиль 400-650 нм, з кроком 10 нм. Відмітьте положення максимуму на спектрі. Порівняйте отриманий Вами спектр з

літературними даними. За положенням максимуму на спектрі зробіть висновок про форму і (якісно) про розмір наночастинок золота, присутніх в розчині.

Зніміть спектр поглинання водного розчину наночастинок золота після дії на нього натрій хлориду, одержаного в досліді 2, в діапазоні довжин хвиль 450-650 нм з кроком 10 нм. Порівняйте його із попереднім спектром. Поясніть їх відмінність.

VII. ОБРОБКА І ПРЕДСТАВЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У звіті представити:

1. Схему реакції синтезу наночастинок золота за допомогою реакції окиснення-відновлення.
2. Запис про зміну забарвлення розчину під час синтезу і пояснення причини цієї зміни.
3. Запис про вплив (або відсутність впливу) електролітів на стійкість системи.
5. Спектр поглинання наночастинок золота.
6. Висновки про форму і розмір наночастинок в синтезованому розчині.
7. Загальні висновки до роботи.

Контрольні запитання

1. Дайте короткий опис методів синтезу наночастинок «знизу-вверх» (bottom-up) і «зверху-вниз» (top-down).
2. Якими способами можна отримувати наночастинок золота? Фізичними? Хімічними? Навести приклади.
3. Які речовини можна використовувати в ролі відновника при отриманні наночастинок золота?
4. Що таке стабілізатори? Які речовини можуть стабілізувати наночастинок золота? Для чого це потрібно? За рахунок чого відбувається процес стабілізації?
5. Три розчини наночастинок золота мають різне забарвлення: червоне, синє і фіолетове. Який розчин містить наночастинок більшого розміру?
6. Поясніть явище поверхневого плазмонного резонансу?
7. Чим відрізняється спектр поглинання сферичних наночастинок золота від стрижнеподібних? Чим це обумовлено?
8. Від чого залежить положення максимуму на спектрі поглинання наночастинок золота?
8. Назвіть можливі області застосування наночастинок золота.
9. Пояснити зміни, які спостерігаються в розчині наночастинок золота при додаванні розчину натрій хлориду.
10. Та інші.

Лабораторна робота № 2

Синтез і оптичні властивості водних розчинів наночастинок срібла

I. МЕТА РОБОТИ:

1. Познайтись із хімічним методом синтезу наночастинок срібла.
2. Дослідити оптичні властивості водних розчинів наночастинок срібла.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Розрахувати розміри отриманих наночастинок та визначити коефіцієнт екстинкції.
3. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] (с. с. 34-37, 88-134, с. 175-182).
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1. 0,001 М розчин AgNO ₃ ; | 6. хімічні стакани на 50 мл (1 шт) |
| 2. кристалічний натрій
цитрат; | і 100 мл (1 шт); |
| 3. дистильована вода; | 7. піпетки на 5 і 10 мл; |
| 4. кювети з товщиною
оптичного шару 1 см; | 8. електроплитка; |
| 5. фільтрувальний папір; | 9. торсійні терези; |
| | 10. спектрофотометр СФ-26. |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Одним із методів отримання наночастинок срібла є цитратний метод. В цитратному методі отримання наночастинок срібла відновником і стабілізатором слугує цитрат-аніон, отриманий при розчиненні у воді тризаміщеної натрієвої солі лимонної кислоти. При нагріванні розчину і окисненні цитрат-аніона утворюється ацетондикарбонова та ітаконова кислоти. Ці кислоти адсорбуються на поверхні частинок і контролюють їх ріст.

Інтерес до отримання наночастинок срібла викликаний властивостями, які притаманні тільки цьому матеріалу: найбільшою інтенсивністю смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР), самим високим коефіцієнтом екстинкції, явищем гігантського комбінаційного

розсіювання світла, особливостями люмінесценції і оптичних характеристик приповерхневого шару наночастинок срібла. Значний інтерес набуває вивчення бактерицидних властивостей колоїдних розчинів (наночастинок) срібла.

Кристалічна решітка срібла, як і інших металів, побудована таким чином, що валентні електрони здатні переміщуватися по всьому об'єму речовини, чим обумовлена висока електропровідність металів. Змінне електричне поле світлового променя зміщує електрони провідності і на поверхні наночастинок утворюється диполь, який коливається з частотою поля падаючого світла. Цей диполь, що коливається поблизу поверхні наночастинок, називають поверхневим плазмоном. Виникнення поверхневого плазмону можливе, якщо величина наночастинок менша довжини хвилі падаючого світла.

Співпадання частоти коливань поверхневого плазмону і частоти коливань падаючого світла викликає резонансне поглинання і розсіювання світла, яке називається поверхневим плазмонним резонансом (ППР).

Для наночастинок срібла максимум смуги ППР спостерігається близько 400 нм. Положення, інтенсивність та форма смуги плазмонного поглинання залежать від розмірів, форми наночастинок, дисперсності та ступеня агрегації, діелектричної константи середовища, в якій знаходяться наночастинок, та присутності речовин-стабілізаторів, адсорбованих на поверхні наночастинок.

Поглинання світла речовиною розраховується за законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon Cl \quad (1)$$

де I_0 і I – інтенсивність світла до і після проходження через шар товщиною l (см) розчину речовини з концентрацією C (моль/л).

Величина $\lg(I_0/I)$ називається оптичною густиною і позначається літерою A . Величина ε – це молярним коефіцієнтом екстинкції, який рівний оптичній густині розчину концентрацією 1 моль/л і товщиною оптичного шляху 1 см.

Коефіцієнт екстинкції срібла найбільший у максимумі ППР порівняно з частинками такого ж розміру із інших матеріалів, тобто наночастинок срібла пропускають світло в цій області спектру менше будь-яких інших співмірних частинок.

При взаємодії світла з нанодротинками, нанострижнями або контактуючими ланцюжками наносфер, коли довжина частинок співмірна з довжиною хвилі падаючого світла, диполь, утворений на кінці частинки, викликає поляризацію прилеглих ділянок і утворення хвилі, що бігає від одного кінця нанодротинки або ланцюга наносфер до іншого. Точне потрапляння світла, за допомогою лазера, на один кінець дротинки викликає утворення на іншому кінці диполя, що коливається і випромінює світло з довжиною хвилі падаючого світла. Таке явище називається поверхневим плазмонним поляритоном. Це дозволяє

використовувати нанодротинки і ланцюжки наносфер в якості хвилеводів оптичних наноприладів.

Комбінаційне розсіювання світла, це розсіювання світла досліджуваною речовиною, пов'язане зі структурою його молекули. Якщо знімати спектри комбінаційного розсіювання (КР) речовин, адсорбованих на поверхні срібних наночастинок, то посилення інтенсивності смуг в спектрі в розрахунку на одну молекулу досягає 10^5 - 10^6 разів, порівняно зі спектрами, знятими без участі наночастинок срібла. Це явище отримало назву – гігантське комбінаційне розсіювання світла. За умови точного фокусування падаючого світла, можна отримати посилення комбінаційного розсіювання світла в 10^{15} разів, що дозволяє зняти спектр однієї або декількох молекул. Якщо частота падаючого електромагнітного випромінювання і частота коливань поверхневого плазмону однакові і рівні ω , то посилення інтенсивності смуги комбінаційного розсіювання пропорційно ω^4 .

Поверхневий плазмонний резонанс посилює інтенсивність спектрів флуоресценції в 10^2 - 10^4 разів при співпадінні довжини хвилі ППР і довжини хвилі збудження флуоресценції, оскільки при взаємодії електронних шарів наночастинок срібла і адсорбованих молекул полегшується перехід між основним і збудженим станом флуоресціюючої молекули і швидкість затухання флуоресценції збільшується. Молекули речовин, що знаходяться на поверхні наночастинок зазнають впливу падаючого випромінювання і поверхневого плазмонного резонансу, що збільшує можливість фотохімічних реакцій для цих речовин, фотолюмінесценції, поглинання і розсіювання світла.

Наночастинок срібла розмірами до 10 нм здатні не тільки адсорбуватися на клітинній мембрані, але і проникати всередину бактерії. Бактерицидну дію срібла пов'язують з утворенням іонів срібла (Ag^+) при окисненні металу. Наночастинок срібла мають значно вищу бактерицидну активність порівняно з масивним металом, що пояснюється великою питомою поверхнею наночастинок.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Цитратний метод отримання наночастинок срібла

В хімічний стакан об'ємом 100 мл за допомогою мірного циліндру внести 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину $AgNO_3$ і нагріти на електричній плитці до кипіння. Приготувати в іншому стакані 50 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину $Na_3C_6H_5O_7$. Отриманий розчин цитрату натрію при неперервному перемішуванні додати в киплячий розчин $AgNO_3$. Спостерігайте зміну кольору від безбарвного до жовтого, що свідчить про відновлення іонів срібла. Нагрівання продовжуйте 15 хвилин, а потім охолодіть розчин до кімнатної температури.

Дослід 2. Дослідження оптичних властивостей наночастинок срібла

Для дослідження оптичних властивостей з одержаного розчину наночастинок срібла відібрати 2,5 мл і розвести дистильованою водою в мірній колбі на 25 мл.

В одну кювету з товщиною оптичного шару 1 см налийте отриманий розбавлений розчин наночастинок срібла, а в іншу – дистильовану воду. Переконайтеся, що в обох кюветах відсутні бульбашки повітря. В протилежному випадку заповніть кювети заново. Бокові грані і дно кювет ретельно протріть фільтрувальним папером. Помістіть кювети в кюветотримач спектрофотометра. Строго дотримуючись інструкції роботи на спектрофотометрі, зніміть спектр досліджуваного розчину в області 320 – 500 нм з кроком 10 нм. Відмітьте положення максимуму на спектрі. Порівняйте отриманий Вами спектр з літературними даними. За положенням максимуму на спектрі зробіть висновок про форму наночастинок срібла, присутніх в розчині.

Дослід 3. Розрахунок розмірних характеристик наночастинок срібла

Середній розмір наночастинок можна визначити за рентгенівською дифрактограмою.

Для цього з вершини кутового рефлексу R (рис. 1) проводять вертикаль на вісь x і визначають кутове положення за шкалою 2θ . Потім визначається інтенсивність рефлексу. Для цього через зашумовану лінію фону проводиться зліва і справа від рефлексу плавна лінія, хід якої інтерполюється на ділянці під рефлексом. По вертикалі вимірюється відстань від верхньої точки рефлексу до лінії фону (рис. 1), що визначає відносну інтенсивність рефлексу (I_R). Далі вимірюється напівширина рефлексу (β), яка рівна ширині рефлексу на половині його висоти ($\frac{I_R}{2}$) (рис. 1).

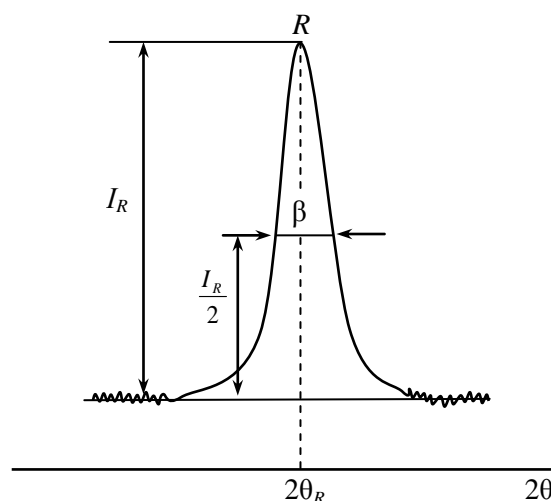


Рис. 1. Фрагмент дифрактограми з рентгенівським рефлексом R

Далі вимірюється напівширина рефлексу (β), яка рівна ширині рефлексу на половині його висоти ($\frac{I_R}{2}$) (рис. 1).

За даними дифрактограми зразку, зображеного на рис. 2, розрахувати середній діаметр наночастинок срібла, використовуючи формулу Шеррера:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}}, \quad (2)$$

де D – середній діаметр частинок (нм), λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання (нм), $\cos(\theta)$ – косинус кута, β – напівширина дифракційної лінії досліджуваного зразка (рад), β_0 – напівширина дифракційної лінії стандарту (рад). Для даного випадку $\beta_0 = 0,21^\circ$. Для переведення градусів у радіани користуються наступним співвідношенням $1\text{рад} = (1^\circ \cdot \pi) / 180^\circ$

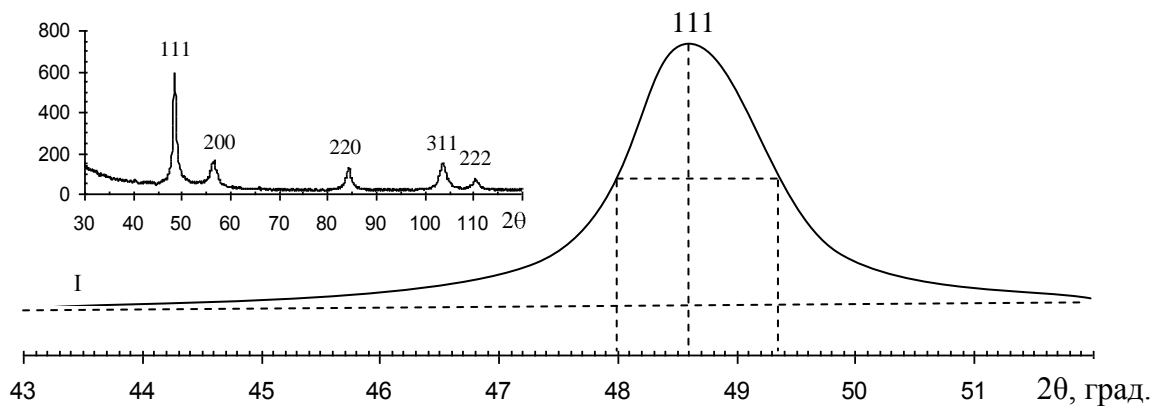


Рис. 2. Рентгенівська дифрактограма наночастинок срібла одержана з використанням залізного аноду ($\lambda_{\text{Fe}} = 0,1936$ нм)

Дослід 4. Розрахунок молярного коефіцієнту поглинання

1. Для оцінки молярного коефіцієнту поглинання срібла спочатку необхідно обчислити кількість наночастинок заданого розміру $N(\text{NP})$, яка може утворитися з початкової кількості речовини срібла за формулою:

$$N(\text{NP}) = \frac{v(\text{Ag})}{v(\text{Ag/NP})} = \frac{c(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)M(\text{Ag})}{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho} \quad (3)$$

де $N(\text{NP})$ – число наночастинок; $c(\text{AgNO}_3)$ – концентрація аргентум нітрату, використана для синтезу, моль/л; $V(\text{AgNO}_3)$ – об'єм розчину аргентум нітрату, мл; ρ – густина металу ($\rho_{\text{Ag}} = 10,5$ г/см³); r – середній радіус наночастинок (см), розрахований в Досліді 3; M – молярна маса срібла, г/моль.

2. Обчислюємо молярну концентрацію наночастинок $c(\text{NP})$ з врахуванням розведення розчину у n разів перед вимірюванням оптичної густини:

$$c(\text{NP}) = \frac{v(\text{NP}) \cdot 1000}{V \cdot n} = \frac{N(\text{NP}) \cdot 1000}{N_A \cdot V \cdot n} \quad (4)$$

де $N(\text{NP})$ – число наночастинок; N_A – число Авогадро; V – загальний об'єм розчину наночастинок срібла, мл; n – ступінь розведення.

3. Молярний коефіцієнт поглинання розраховуємо за формулою:

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{max}}}{c(\text{NP}) \cdot l} \quad (5)$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання (екстинкція), л/(моль·см); A – оптична густина; $c(\text{NP})$ – молярна концентрація наночастинок; l – товщина оптичного шляху.

Обробка і представлення результатів:

У звіті представити:

1. Методику проведення синтезу наночастинок срібла та дослідження їх властивостей.
2. Спектр поглинання наночастинок срібла.
3. Розрахунки діаметру наночастинок срібла.
4. Розрахунки молярного коефіцієнту поглинання.
5. Висновки.

Контрольні запитання

1. Чим пояснюється поява на поверхні наночастинок надлишкової поверхневої енергії?
2. Що таке стабілізатори? Які речовини можуть стабілізувати наночастинок срібла? Для чого це потрібно? За рахунок чого відбувається процес стабілізації?
3. Яке явище називають поверхневим плазмонним резонансом?
4. Що називається молярним коефіцієнтом поглинання (екстинкцією) і як розрахувати його величину, використовуючи закон Ламберта-Бера?
5. Яке явище називають гігантським комбінаційним розсіюванням світла і де воно використовується?
6. Які фізичні і хімічні явища можуть відбуватися з молекулами речовин, адсорбованих на поверхні наночастинок срібла під дією поверхневого плазмонного резонансу?
7. Як виникає поверхневий плазмонний поляритон і де можливе його застосування?
8. Чим пояснюється підвищена бактерицидна активність наночастинок срібла?
9. Які способи отримання наночастинок срібла Ви ще знаєте?
10. Пояснити методику розрахунку середнього розміру наночастинок за рентгенівською дифрактограмою.
11. Фізичний зміст молярного коефіцієнту поглинання.
12. Та інші.

Лабораторна робота № 3

Визначення зарядових характеристик наночастинок срібла

I. МЕТА РОБОТИ:

Синтезувати у водному розчині сферичні наночастинки срібла і визначити повний заряд наночастинок і густину поверхневого заряду.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Розрахувати повний заряд наночастинок і густину поверхневого заряду.
3. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] (С. 93-135).
2. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. 0,01 М розчин AgNO_3 ; | 9. електроплитка; |
| 2. танін; | 10. бюретка; |
| 3. 0,1М розчин NaOH ; | 11. мірний циліндр; |
| 4. 0,1 М розчин CuSO_4 ; | 12. колба для титрування; |
| 5. кристалічний KJ ; | 13. лійка; |
| 6. розчин крохмалю; | 14. фільтр; |
| 7. 0,1 М розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; | 15. хімічний стакан на 100 мл; |
| 8. дистильована вода; | 16. піпетки на 2 і 5 мл. |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Таніни (від фр. *tannin*) — група фенольних сполук рослинного походження, які містять велику кількість ОН-груп. Молекулярна маса танінів знаходиться в діапазоні 500-3000.

Таніни поділяються на 2 класи: 1) таніни, здатні до гідролізу – утворені багатоатомним спиртом (наприклад глюкозою), у якого гідроксильні групи частково або повністю етерифіковані галовою кислотою або похідними сполуками; 2) конденсовані (або не здатні до гідролізу) таніни – утворені конденсацією фенольних сполук, наприклад катехінів.

<p>Структурні елементи</p>	 <p>галова кислота</p>	 <p>флавон</p>
<p>Класи танінів</p>	<p>здатні до гідролізу</p>	<p>нездатні до гідролізу</p>

Водний розчин танінів має кислу реакцію, і володіє вираженими дубильними властивостями. При взаємодії з алкалоїдами, розчинами білків та солей важких металів утворює осад. Танін володіє відновними властивостями, тому його можна використовувати в ролі відновника у синтезі наночастинок срібла. Відновні властивості таніну обумовлені наявністю фенольних гідроксилів у їх структурі, які в процесі синтезу окиснюються до карбоксильних груп. Агрегативна стійкість золів срібла та золота, покритих таніном, пояснюється наявністю на їх поверхні хемосорбованих молекул таніну і продуктів його часткового окиснення, які забезпечують електростатичне відштовхування між частинками за рахунок іонізації в лужному середовищі карбоксильних та фенольних груп (рис. 1). Електростатичні сили відштовхування в суттєвій мірі залежать від поверхневого заряду частинок. Тому для одержання стабільних дисперсій наночастинок важливим є знання їх зарядових характеристик.

В даній лабораторній роботі описано прямий метод визначення повного заряду і відповідно густини поверхневого заряду наночастинок срібла та золота, покритих таніном. Метод базується на тому, що при нейтралізації негативного заряду наночастинок багатозарядними катіонами, вони кількісно переходять в осад. Тому до одержаного розчину наночастинок додавали надлишок CuSO_4 з наступним йодометричним визначенням у фільтраті кількості надлишкових Cu^{2+} іонів. На основі одержаних даних розраховували кількість іонів Cu^{2+} , які зв'язалися з танінами, хемосорбованими на поверхні наночастинок.

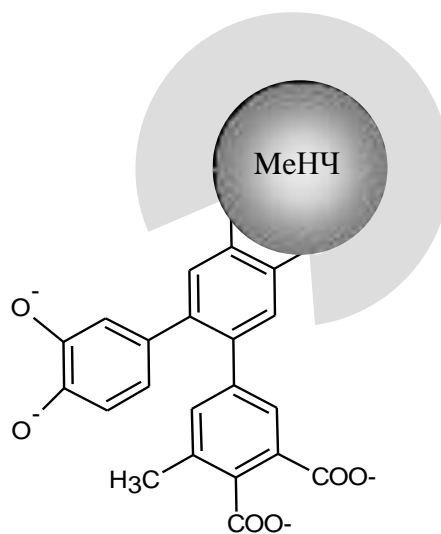


Рис. 1. Схема стабілізації наночастинок металу (MeNC) таніном

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Синтез наночастинок срібла, стабілізованих таніном

На торсійних терезах зважити 4 мг таніну і розчинити його у 50 мл дистильованої води. До отриманого розчину додати 5 мл 0,01 М розчину AgNO_3 . Після цього при інтенсивному перемішуванні внести 1 мл 0,1 М розчину NaOH . Синтез проводити при кімнатній температурі. Для закінчення реакції витримати розчин 15 хвилин.

Дослід 2. Визначення повного заряду наночастинок та густини поверхневого заряду

До отриманого розчину наночастинок срібла додати 3 мл 0,1 М розчину купрум(II) сульфату. Залишити одержаний осад для дозрівання на 15 хвилин. Потім, осад, що випав, відфільтрувати і старанно промити на фільтрі дистильованою водою.

Фільтрат перенести у конічну колбу на 100 мл, додати 0,5 г калій йодиду і 0,5 мл розчину крохмалю. Одержаний розчин титрувати 0,1 М розчином динатрій тіосульфату до зникнення синього забарвлення розчину. Об'єм витраченого робочого розчину тіосульфату позначити V_2 . Паралельно у контрольному досліді відтитрувати розчин, що містить 3 мл використаного розчину купрум(II) сульфату, 60 л дистильованої води та 0,5 г калій йодиду (об'єм V_1).

Розрахунок

При розрахунках середній діаметр наночастинок прийняти рівним 8 нм.

Кількість речовини Купруму зв'язану у складі осаду обчислюють за рівнянням:

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000} \quad (1)$$

Кількість речовини Аргентуму в складі осаду рівна початково взятій при проведенні синтезу кількості речовини цього елемента:

$$n(\text{Ag}) = \frac{V(\text{AgNO}_3) \cdot c(\text{AgNO}_3)}{1000} \quad (2)$$

Приймаючи, що форма утворених частинок сферична, і враховуючи, що кожен Cu^{2+} -йон нейтралізує два негативних заряди, рівних заряду електрона (\bar{e}), загальний заряд однієї наночастинок (z) можна обчислити за формулою:

$$z = \frac{N_A \cdot \rho \cdot \pi D^3}{3M} \cdot \frac{n(\text{Cu})}{n(\text{Me})}, \quad (3)$$

де z – заряд, зосереджений на одній частинці (\bar{e}); D – середній діаметр наночастинок (см); N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); M – молярна маса металу (г/моль); ρ – густина металу ($\rho(\text{Ag}) = 10,5$ г/см 3); $n(\text{Me})$ – кількість речовини благородного металу у складі осаду (моль); $n(\text{Cu})$ – кількість речовини Купруму зв'язаного у складі осаду (моль).

Густину поверхневого заряду σ розрахувати за формулою:

$$\sigma = \frac{zF}{N_A \cdot \pi D^2}, \quad (4)$$

де σ – густина поверхневого заряду (Кл/м 2), F – стала Фарадея (96500 Кл), D – середній діаметр наночастинок (м).

Контрольні запитання

1. Що таке таніни? Охарактеризуйте їх фізико-хімічні властивості.
2. Яку функцію виконують таніни у синтезі наночастинок?
3. Чим обумовлений значний негативний заряд поверхні однієї наночастинок?
4. Опишіть методику прямого визначення повного заряду наночастинок і густини поверхневого заряду?
5. Які існують механізми стабілізації наночастинок металів?
6. Який механізм стабілізації має місце в даній лабораторній роботі?
7. Дайте визначення поняттю «густина поверхневого заряду».
8. Які методи одержання наночастинок Вам відомі?
9. Та інші.

Лабораторна робота № 4

Потенціометричне дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла

I. МЕТА РОБОТИ:

Дослідити кінетику та механізм процесу формування наночастинок срібла потенціометричним методом.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Розрахувати константи швидкості формування наночастинок на різних стадіях процесу.
3. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал до даної лабораторної роботи.
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. алізарин кристалічний; | 7. мішалка; |
| 2. 1 М розчин NaOH; | 8. термостат; |
| 3. 0,2 М розчин AgNO ₃ ; | 9. рН-метр 340; |
| 4. дистильована вода; | 10. хімічний стакан на 100 мл; |
| 5. аргентум-оксидний
електрод порівняння; | 11. піпетки на 1, 2 і 10 мл; |
| 6. срібний індикаторний
електрод; | 12. мірний циліндр. |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Потенціометричні іон-селективні електроди (ІСЕ) є привабливими інструментами для прямого і неперервного моніторингу росту наночастинок. Оскільки вихідний сигнал ІСЕ відповідає логарифму концентрації (точніше, активності) іонів розчиненої речовини, такий прямий потенціометричний моніторинг витрати іонів металу надає додаткову інформацію про реакцію формування НЧ срібла, яка не доступна іншим методам. Срібні ІСЕ особливо корисні для отримання інформації про кінетику процесів на пізніх стадіях росту наночастинок, коли концентрація Ag⁺ іонів стає дуже низькою і зміну їх концентрації

набагато легше визначити в порівнянні з іншими методами.

Потенціометричний метод дослідження кінетики хімічних реакцій ґрунтується на одержанні та інтерпретації часової залежності величини окисно-відновного потенціалу індикаторного електрода, оборотного до частинок, які беруть участь в досліджуваній реакції. Використання цієї залежності в кінетичних дослідженнях можливе лише тоді, коли швидкість встановлення електродної рівноваги є набагато більшою за швидкість встановлення всіх інших рівноваг у системі

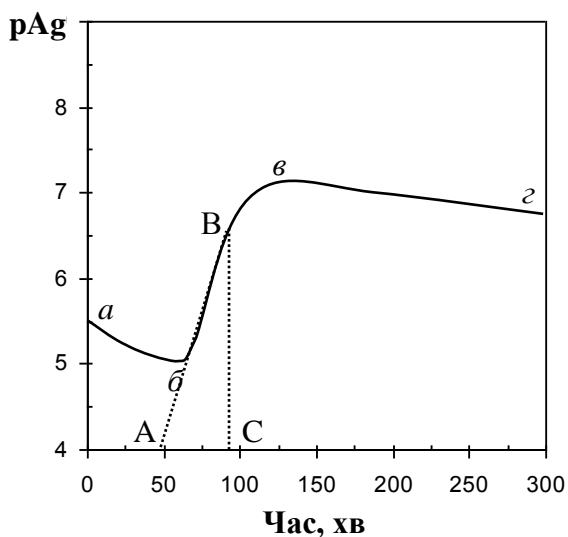


Рис. 1. Потенціометричне дослідження процесу формування наночастинок срібла

за участю потенціал-визначаючих частинок. Система Ag^+/Ag , як відомо, належить до найбільш швидких окисно-відновних систем, що й обумовлює можливість використання потенціометричного методу для дослідження процесу формування наночастинок срібла.

Потенціометрична крива $p\text{Ag}$ як функція часу в процесі формування наночастинок срібла має вигляд, зображений на рис. 1. Встановлено, що процес формування включає кілька стадій, а саме: 1) швидке формування мікрофази Ag_2O після змішування реагентів (точка *a*); 2) відновлення Ag^+ іонів на поверхні утворених гетерогенних центрів нуклеації Ag_2O (ділянка *ab*); це приводить до поступового розчинення мікрофази Ag_2O . Точка *b* відповідає повному розчиненню Ag_2O ; 3) після повного розчинення мікрофази Ag_2O ріст наночастинок відбувається за рахунок відновлення Ag^+ іонів на поверхні утворених наночастинок срібла (ділянка *бв*).

Оскільки на початковому етапі реакції (період від змішування реагентів до повного зникнення мікрофази Ag_2O) відновлення Ag^+ іонів відбувається на поверхні Ag_2O (гетерогенний процес), то швидкість реакції не залежить від концентрації Ag_2O в розчині. Таким чином, ця стадія описується кінетикою нульового порядку по Ag_2O . Тому константа швидкості утворення НЧ срібла на початковому етапі (k_0) може бути розрахована за формулою:

$$\frac{n(\text{Ag}_2\text{O})}{t} = k_0, \quad (1)$$

де $n(\text{Ag}_2\text{O})$ – це кількість речовини мікрофази Ag_2O (моль), t – час існування мікрофази Ag_2O в системі (ділянка *ab* на рис. 1) (с), k_0 – константа швидкості реакції нульового порядку (моль·с⁻¹).

Після повного розчинення мікрофази Ag_2O спостерігається лінійний ріст $p\text{Ag}$ (ділянка *бв*, рис. 1), що відповідає зменшенню концентрації Ag^+ іонів в системі. На цьому етапі відновлення Ag^+ іонів продовжується на поверхні вже існуючих наночастинок срібла.

За умови, що рівновага електрод-розчин встановлюється швидко, електродний потенціал в системі, яка містить Ag^+ іони, визначається за рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln [\text{Ag}^+], \quad (2)$$

де E – рівноважний потенціал срібного електрода; E_0 – стандартний окисно-відновний потенціал системи Ag^+/Ag^0 ; F – стала Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль); R – універсальна газова стала ($8,314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹), T – температура (К).

Визначивши з рівняння (2) логарифм рівноважної концентрації Ag^+ іонів:

$$\ln [\text{Ag}^+] = \frac{(E - E_0) \cdot F}{RT}, \quad (3)$$

і продиференціювавши одержане рівняння за часом, вважаючи сталими концентрації двох інших учасників реакції (OH^- та Ag_n^0), одержимо:

$$\frac{d \ln[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{F}{RT} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{T, \text{OH}^-, \text{Ag}_n^0} \quad (4)$$

Оскільки на ділянці *бв* (рис. 1) експериментальне значення $(\partial E / \partial t)_{T, \text{OH}^-, \text{Ag}_n^0} = \text{const}$, то можна записати:

$$\frac{d \ln[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \cdot \frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_1. \quad (5)$$

Отже, лінійна залежність потенціалу від часу матиме місце лише тоді, коли реакція проходить за першим кінетичним порядком по Ag^+ іону:

$$\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Ag}^+], \quad (6)$$

де k_1 – константа швидкості реакції першого порядку по Ag^+ іону.

Отже, константа швидкості реакції відновлення Ag^+ іонів на заключній стадії росту нанокластерів (ділянка *бв*, рис. 1) може бути знайдена за рівнянням:

$$k_1 = \frac{F}{RT} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial t} \right)_{T, \text{OH}^-, \text{Ag}_n^0} \quad (7)$$

у яке підставляється значення похідної $(\partial E / \partial t)_{T, \text{OH}^-, \text{Ag}_n^0}$, визначене графічно як кутовий коефіцієнт лінійної ділянки *бв* кривої $p\text{Ag}$ проти часу (рис. 1), враховуючи, що $\Delta E = 2,303 \cdot (RT/F) \cdot \Delta p\text{Ag}$. Таким чином:

$$k_1 = 2,303 \frac{\Delta p\text{Ag}}{\Delta t}, \quad (9)$$

де $\Delta p\text{Ag}$ – зміна $p\text{Ag}$ за певний проміжок часу Δt . Згідно рис. 1 $\Delta p\text{Ag} = \text{BC}$, а $\Delta t = \text{AC}$.

Відновлення Ag^+ -йонів з розчину і ріст нанокластерів Ag у комплексі з органічним субстратом пов'язані з подоланням енергетичного бар'єру, висота якого може бути знайдена, використовуючи рівняння Арреніуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (10)$$

Таким чином, визначивши константи швидкості реакції при двох різних температурах можна розрахувати енергію активації процесу.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Потенціометричне дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла проводять в установці, принципова схема якої наведена на рис. 2. У реакційну посудину внести 1,4 мл насиченого розчину алізарину. Додати 0,3 мл 1 М розчину лугу і додати дистильованої води до загального об'єму 70 мл. Реакційну посудину помістити у нагрітий до 30 °С водяний термостат. Протягом всього синтезу температура підтримується сталою з точністю $\pm 0,5$ °С. Накрити реакційну посудину спеціальною кришкою з отворами, в які вставити електроди та мішалку. Для реєстрації pAg в процесі синтезу використовують срібний індикаторний електрод, а як електрод порівняння аргентум(I) оксидний напівелемент. Внутрішній розчин цього напівелемента – насичений розчин Ag_2O на фоні 0,1 М розчину KNO_3 . Для вимірювань використовують рН-метр 340. Увімкнути мішалку. У реакційну суміш за допомогою спеціального дозатора (шприца) ввести 0,7 мл 0,2 М розчину $AgNO_3$. Після цього відразу ж увімкнути секундомір. Знімати значення pAg з рН-метра через кожні 2 хвилини протягом 100 хвилин. За одержаними даними побудувати кінетичну криву.

Провести аналогічний дослід, але при температурі 50°С.

За отриманими кривими, використовуючи формули (1) і (9), розрахувати константи швидкості на різних етапах процесу.



Рис. 2. Блок-схема установки для синтезу гідрозолу срібла

Обробка і представлення результатів

У звіті представити:

1. Методику потенціометричного дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла.
2. Потенціометричні криві зміни рН і рAg в процесі синтезу наночастинок срібла.
3. Розрахунки констант швидкості реакції на різних стадіях процесу.
4. Розрахунок енергії активації процесу.
5. Зробити висновки.

Контрольні запитання

1. В чому суть потенціометричного методу дослідження кінетики формування наночастинок срібла?
2. Які електроди називають іон-селективними? Типи іон-селективних електродів. Іонометрія.
3. Які електроди використовують при потенціометричному дослідженні кінетики процесу формування наночастинок срібла? Чим обумовлена необхідність використання в ролі електроду порівняння аргентум-оксидного електроду, а не стандартного хлорид-срібного електроду?
4. В чому полягає перевага потенціометричного методу дослідження кінетики формування наночастинок срібла над іншими методами?
5. Виходячи з потенціометричної кривої зміни рAg обґрунтуйте механізм формування наночастинок срібла.
6. Та інші.

Лабораторна робота № 5

Синтез та властивості нікель-карбонового нанокompозиту

I. МЕТА РОБОТИ:

Синтезувати нікель-карбоновий нанокompозит та дослідити його властивості.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] С. 263-267.
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

1. розчин синтетичних фульвокислот;
2. 1М розчин NaOH;
3. 1М розчин Ni(NO₃)₂;
4. газоподібний водень;
5. дистильована вода,
6. трубчата електропіч;
7. керамічний човник, кварцева трубка;
8. осушувач водню з концентрованою H₂SO₄;
9. напірна склянка;
10. хімічний стакан на 200 мл (1 шт);
11. піпетки на 2 і 5 мл;
12. чашка Петрі.

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

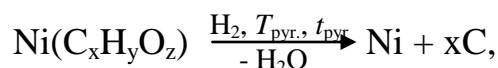
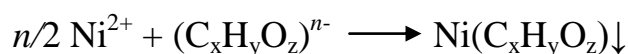
Композиційними матеріалами, або композитами, називають матеріали, отримані поєднанням двох або більше компонентів, які нерозчинні або малорозчинні один в одному і мають властивості, що сильно відрізняються. Наприклад, один компонент пластичний (зв'язувальна речовина, або матриця), а другий має високі характеристики міцності (наповнювач, або зміцнювач). Таким чином, у композиційних матеріалах кожний компонент відіграє свою специфічну роль: матриця забезпечує пластичність, зміцнювач – міцність матеріалу. Особливий клас композиційних матеріалів – нанокompозити.

Під нанокompозитами розуміють такі композитні матеріали, у яких принаймні одна із фаз представлена частинками, що мають нанорозміри хоча б в одному просторовому вимірі. На відміну від класичних композитів, у нанокompозитах важливе не стільки покращення механічних характеристик матеріалу, скільки поява нових властивостей, обумовлених розмірним ефектом. Наприклад, наночастинки металів фіксовані на інертних носіях різної природи демонструють вищу каталітичну активність, ніж мікрочастинки цих же металів. Іншим прикладом може бути поява у нанокompозиті незвичайних оптичних властивостей, обумовлених явищем поверхневого плазмонного резонансу.

Останнім часом значний інтерес викликають магнітні наночастинки в карбонових матрицях. Такі матеріали можуть бути використані у системах магнітного запису, в біології, медицині, магнітних фарбах, як модифікатори будівельних матеріалів. Крім того, метал-карбоні нанокompозити можуть використовуватися в ролі гетерогенних каталізаторів різних хімічних реакцій, зокрема реакцій гідрування і дегідрування вуглеводів, електроокиснення водню і метанолу та ін.

Серед методів одержання металічних наночастинок важлива роль належить твердофазному піролізу (термічний розклад) металорганічних прекурсорів. Зокрема, широко використовуються солі органічних кислот, солі поліакрилової кислоти, композиції на основі полівінілового спирту, металфталоціаніни тощо.

В даній роботі синтезу нікель-карбонового нанокompозиту проводили шляхом піролізу у відновній атмосфері нікель(II) фульвату, одержаного при взаємодії катіонів нікелю(II) з синтетичною фульвокислотою в лужному середовищі:



де $T_{\text{пир}}$ – температура піролізу (300-1100°C), $t_{\text{пир}}$ – час піролізу (10 хв).

Проведення піролізу фульватів металів групи Феруму у відновлюючій атмосфері H_2 дозволяє практично повністю вилучити з кінцевого продукту наявний в синтетичних фульвокислотах Оксиген, частково у вигляді CO_2 , частково у складі води. Іони перехідного металу за цих умов відновлюються до атомів металу, які формують наночастинки в оточенні просторової сітки хаотично поєднаних у жорстку структуру лінійних і циклічних карбонових блоків.

Розмір наночастинок нікелю залежить від температури синтезу і в інтервалі температур 300 – 1000 °C зростає від 9 до 52 нм (табл. 1).

Таблиця 1. Розміри наночастинок нікелю у нанокompозитах, синтезованих при різних температурах

Температура, t °C	Розмір, нм
1000	51,6
900	28,4
600	23,2
500	10,2
400	9,5
300	8,7

Структура карбонової матриці також сильно залежить від умов піролізу, зокрема, від його температури. При піролізі при відносно низьких температурах (300-800 °C) основна частина Карбону знаходиться в аморфному стані. При більш високих температурах (вище 900 °C) завдяки каталітичним властивостям нікелю, частина Карбону перетворюється в графітизовані капсули, які оточують наночастинки нікелю. При певних умовах синтезу можливе також отримання багатошарових карбонових нанотрубок з наночастинками нікелю.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У хімічний стакан на 200 мл внести розчин синтетичних фульвокислот, об'ємом 100 мл з концентрацією сухої речовини 4 г/дм^3 і додати 4 мл 1 М розчину NaOH до pH ~ 11. До одержаного лужного розчину фульвокислоти при постійному перемішуванні додати 6 мл розчину $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією солі 1 моль/дм^3 . Утворений в



Рис. 1. Схема установки для піролізу в атмосфері H_2

результаті осад промити кілька разів дистильованою водою за методом декантації, перенести у чашку Петрі і висушити при $t = 120 \text{ }^\circ\text{C}$. Синтез власне нанокompозиту нікелю проводимо в установці зображеній на рис. 1. Для цього отриманий сухий продукт перенести у попередньо зважений керамічний човник. Човник з речовиною знову зважити і розрахувати масу власне нікель(II) фульвату. Помістити човник з речовиною у кварцеву трубку (1), приєднану до джерела водню (6). Після герметизації апаратури, пропустити водень через систему. Після 5 хв зібрати в пробірку водень і перевірити його на чистоту. Якщо водень, що виходить з системи чистий включити нагрівання трубчастої електропечі (4) за допомогою ЛАТРу (3) до температури 900°C . Після досягнення цієї температури нагрівання продовжувати протягом 10 хвилин. Охолодження продукту реакції проводити не припиняючи пропускання водню. Після цього зважити човник з отриманим нанокompозитом. Розрахувати зменшення маси речовини. Для дослідження магнітних властивостей отриманого нікель-карбонowego нанокompозиту перенести його в скляну пляшечку і прикласти до стінки посудини магніт. Відмітити поведінку нанокompозиту.

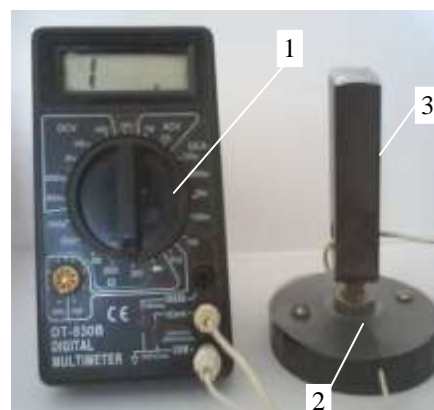


Рис.2. Прилад для тестування на електропровідність

Для дослідження електропровідних властивостей нікель-карбонового нанокompозиту використати найпростіший пробник, приєднаний до цифрового мультиметра DT-830B (рис. 2). Для цього перемикач мультиметра (1) поставити в положення 200 Ом. Потім на електрод столика (2) покласти приблизно 20 мг порошку і притиснути зверху другим дисковим електродом (3). Записати опір. Зробити висновки про електричну провідність отриманого нанокompозиту.

Обробка і представлення результатів:

У звіті представити:

1. Схему реакції одержання нікель-карбонового нанокompозиту.
2. Методику синтезу нікель-карбонового нанокompозиту.
3. Розрахунки маси одержаного нікель(II) фульвату.
3. Розрахунок зменшення маси в результаті синтезу нанокompозиту.
Пояснити за рахунок чого відбувається зменшення маси продукту.
4. Запис про магнітні та електропровідні властивості нікель-карбонового нанокompозиту.
5. Висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке нанокompозити?
2. Які методи синтезу нанокompозитів ви знаєте?
3. Чому в процесі піролізу нікель(II) фульвату не утворюється оксид нікелю?
4. Як змінюється розмір наночастинок нікелю в композиті при зміні температури? Чому?
5. Де можуть використовуватися метал-карбонові нанокompозити?

Лабораторна робота № 6

Спектрофотометричне дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла

I. МЕТА РОБОТИ:

Дослідити кінетику процесу формування наночастинок срібла методом УФ-видимої спектроскопії.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] С. 88-93, С. 185-186.
2. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

1. 0,01 М розчин AgNO_3 ;
2. танін;
3. 0,1 М розчин NaOH ;
4. дистильована вода;
5. хімічний стакан на 100 мл (2 шт);
6. мірні колби на 25 мл (6 шт);
7. мірний циліндр;
8. піпетки на 1 і 5мл;
9. торсійні терези;
10. фотокolorиметр КФК-2.

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Реакція відновлення Ag^+ іонів різними хімічними відновниками в присутності речовин-стабілізаторів широко використовується для синтезу наночастинок срібла. Особливість оптичних властивостей наночастинок благородних металів, обумовлена явищем поверхневого плазмонного резонансу, дозволяє проводити спектрофотометричне дослідження процесів їх формування.

При формуванні наночастинок благородних металів зазвичай виділяють 2 чіткі процеси: утворення ядра або нуклеація (швидкий процес) і ріст частинок (повільний процес) (рис. 1). Нуклеація супроводжується збільшенням кількості ядер, тоді як ріст пов'язаний з їх зменшенням.

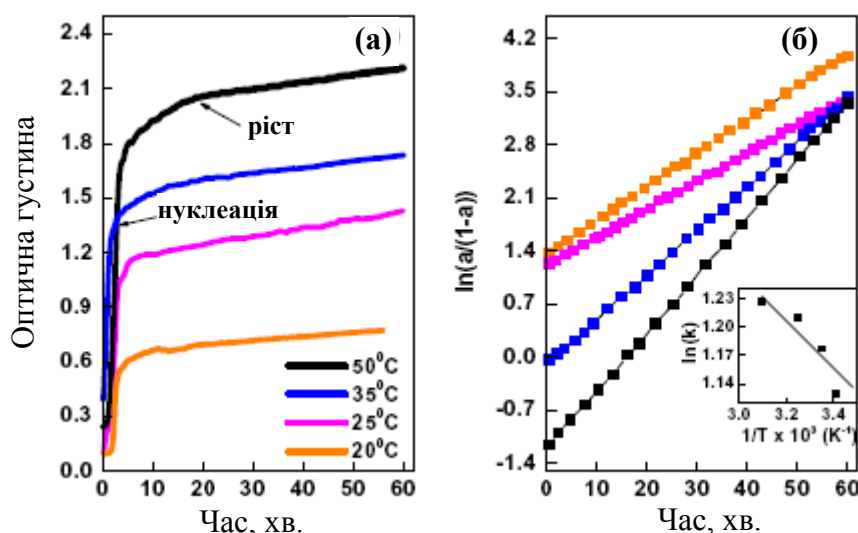


Рис. 1. (а) Вплив температури реакції на процес формування наночастинок срібла; (б) Графік автокаталітичного поглинання при різних температурах. У вставці зображено криву Арреніуса

Абсолютне значення концентрації наночастинок срібла в певний момент часу не можна визначити безпосередньо за значенням оптичної густини. Однак такі вимірювання дозволяють порівняти загальну кінетичну поведінку реакцій, вивчаючи вплив колоїдних агрегатів і концентрацій реагентів на формування наночастинок срібла.

Згідно класичної теорії кристалізації кінцевий розмір частинки залежить головним чином від співвідношення швидкостей нуклеації та росту. Повільна нуклеація приводить до малої кількості ядер, які можуть рости і досягати значних розмірів. Навпаки, якщо ж нуклеація швидка, то формується велике число ядер і кінцевий розмір частинки може бути малим. Однак на характеристики частинок можуть впливати і інші параметри, наприклад природа сурфактанту, концентрація реагента, температура, природа відновлюючого агента і т.п.

Формування наночастинок срібла шляхом відновлення Ag^+ іонів різними відновниками описується наступним законом швидкості:

$$\frac{dC_{\text{Ag}_n}}{dt} = k' C_{\text{Ag(I)}} C_{\text{сурфактант}} C_{\text{Ag}_n}, \quad (1)$$

де k – константа швидкості, $C_{\text{Ag(I)}}$ – концентрація Ag^+ іонів, C_{Ag_n} – концентрація наночастинок срібла.

Оскільки концентрація сурфактанту суттєво не змінюється протягом реакції, то рівняння (1) можна записати у вигляді:

$$\frac{dC_{\text{Ag}_n}}{dt} = k_a C_{\text{Ag(I)}} C_{\text{Ag}_n}, \quad (2)$$

де $k_a = k' C_{\text{сурфактант}}$ виміряна константа швидкості.

Після модифікації рівняння (2) можна записати у вигляді:

$$\ln\left(\frac{a}{1-a}\right) = k_a C_{\text{Ag(I)}}^0 t - \ln\left(\frac{C_{\text{Ag(I)}}^0}{nC_{\text{Ag}_n}^0}\right), \quad (3)$$

де $a = A_t/A_\infty$ (A_t – значення оптичної густини при 400 нм в момент часу t ; A_∞ – кінцеве значення оптичної густини), n – середнє число агломерації, $C_{\text{Ag(I)}}^0$ – концентрація Ag^+ іонів при $t = 0$. Для A_∞ поглинання вимірюється після 2 год від початку реакції.

Графік залежності $\ln(a/(1-a))$ від часу являє собою пряму лінію (рис. 1 б). Тангенс кута нахилу цієї прямої рівний $\text{tg}\alpha = k_a C_{\text{Ag(I)}}^0$.

Підвищення температури прискорює реакцію. Залежність константи швидкості цього процесу (k) від оберненої температури ($1/T$) виражається прямою лінією. Це вказує на те, що константи швидкості підкоряються закону Арреніуса:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

де A – передекспоненційний множник, E_a – енергія активації, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Енергія активації може бути розрахована з нахилу прямої ($\ln k$ проти $1/T$):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

На торсійних терезах зважити 40 мг таніну і розчинити його у 50 мл дистильованої води. Додати 5 мл 0,01 М розчину AgNO_3 . При перемішуванні додати 0,2 мл 0,1 М розчину NaOH . Після цього відразу ж включити секундомір! Синтез проводити при кімнатній температурі. На 1 хв, 3 хв, 5 хв, 10 хв, 15 хв, 20 хв, 30 хв, 40 хв, 60 хв, 90 хв, 120 хв відібрати проби реакційної суміші об'ємом по 1 мл і розвести дистильованою водою в мірних колбах на 25 мл. Виміряти оптичну густину відібраних проб при 400 нм і внести дані до таблиці. В ролі розчину порівняння використати дистильовану воду.

Час, хв	1 хв	3 хв	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	30 хв	40 хв	60 хв	90 хв	120 хв
Оптична густина при 400 нм											

Побудувати графік залежності оптичної густини розчину від часу ($A = f(t)$). Позначити ділянку процесу нуклеації і росту наночастинок. Побудувати графік в координатах $\ln(a/(1-a))$ – час (t). Користуючись отриманим графіком визначити константу швидкості процесу формування наночастинок срібла.

Обробка і представлення результатів:

У звіті представити:

1. Методику спектрофотометричного дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла.
2. Таблицю з експериментальними даними.
3. Графік залежності оптичної густини розчину від часу ($A = f(t)$)
4. Графік в координатах $\ln(a/(1-a))$ – час (t).
5. Розрахунки константи швидкості процесу формування наночастинок срібла.
6. Висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке нуклеація?
2. Які етапи включає гомогенний процес формування наночастинок благородних металів?
3. Як впливає співвідношення швидкостей нуклеації і росту на кінцевий розмір наночастинок?

4. Які методи дослідження кінетики процесу формування наночастинок срібла Ви знаєте?
5. Яка властивість наночастинок благородних металів дозволяє використовувати спектроскопічний метод для дослідження кінетики їх формування?
6. Поясніть явище поверхневого плазмонного резонансу?
7. Опишіть спектроскопічний метод визначення константи швидкості та енергії активації процесу формування наночастинок срібла?
8. Чому при дослідженні кінетики процесу формування наночастинок срібла вимірювання оптичної густини проводять саме при довжині хвилі 400 нм?
9. Та інші.

Лабораторна робота № 7

Рентгенівський аналіз нанопорошків

I. МЕТА РОБОТИ:

Дослідити нанокompозити на основі наночастинок металів методом рентгенівської дифракції.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] С. 175-183.
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.
4. Розв'язати задачі з [2] с. 122-127 № 9.42, 9.56.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|--|--|
| 1. порошки нанокompозитів невідомого складу; | 4. рентгенівський дифрактометр ДРОН-2; |
| 2. клей ПВА; | 5. комп'ютер; |
| 3. дистильована вода; | 6. скельце (2×2 см). |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Рентгенодифракційний аналіз – це один із дифракційних методів дослідження структури речовини. В основі даного методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній решітці.

Кристалічна решітка – це регулярне трьохвимірне розподілення атомів в просторі, які мають різну симетрію. Кристалічна решітка в заданому напрямку може розглядатися як серія паралельних площин, які знаходяться на відстані одна від одної d . Будь-яка кристалічна речовина характеризується певним набором міжплощинних відстаней d з різними орієнтаціями площин (рис. 1).

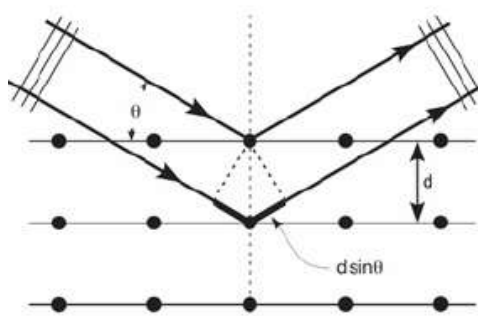


Рис. 1. Схема падіння і відбиття рентгенівського променя

Коли монохроматизований рентгенівський промінь з довжиною хвилі λ , падає на систему кристалічних площин під кутом θ , дифракція виникає тільки якщо шляхи пройдені променями, відбитими від різних кристалічних площин, відрізняються на ціле число довжин хвиль. Це явище описане законом Брегга:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta. \quad (1)$$

При зміні кута θ , умова закону Брегга задовольняється по чергову для різних систем площин в полікристалічному матеріалі, в результаті чого, на дифрактограмі досліджуваної речовини послідовно, зі зміною кута, з'являються рентгенівські рефлекси – піки (лінії дифрактограми) з явним максимумом. Координати і висота піків характеризують досліджувану речовину.

Типова дифрактограма полікристалу являє собою залежність інтенсивності відбитого рентгенівського випромінювання від подвоєного кута падіння променя на зразок (2θ). Ця залежність має вигляд кривої з максимумами, кожен з яких характеризується положенням та інтенсивністю (рис. 2).

На рис. 2 показано, як визначається положення та інтенсивність максимумів на дифрактограмі. Висота найбільшого піка береться за 100% (іноді цю висоту приймають за 1000).

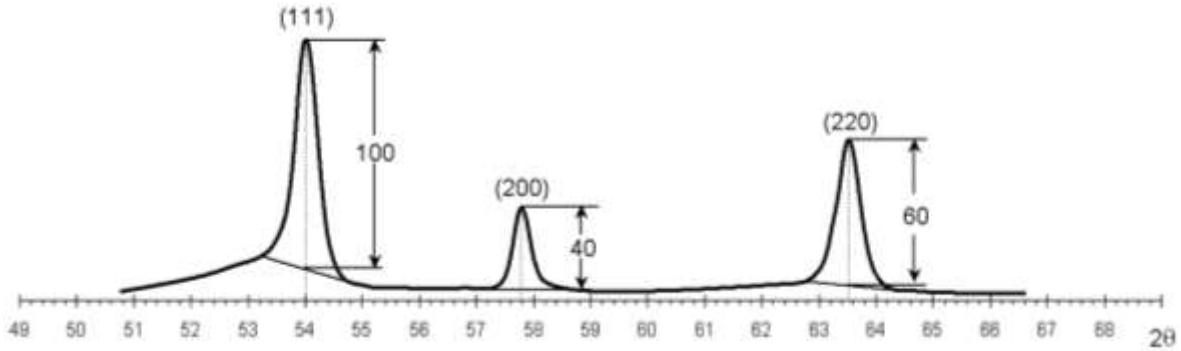


Рис.2. Визначення положення та інтенсивності максимумів на порошковій дифрактограмі

Дифракція рентгенівських променів використовується для визначення міжплощинних відстаней у кристалічному матеріалі, сталої ґратки, індексування площин кристалу, визначення розмірів блоку когерентного розсіювання, який в багатьох випадках збігається з розміром окремих кристалітів досліджуваного матеріалу, а також для ідентифікації речовин.

Міжплощинні відстані для відомої довжини хвилі рентгенівського випромінювання можуть бути обчислені за формулою Брегга:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda, \quad (1)$$

де: d – міжплощинна відстань, θ – кут падіння променя, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Кожному максимуму на дифрактограмі відповідають три індекси h , k , l , які називаються індексами Міллера (наприклад, 111, 200, 220, 311, 222) і визначають розташування даної атомної площини відносно кристалографічної системи координат. Їх відношення рівне відношенню обернених відрізків, які відсікаються цією площиною від координатних осей кристалографічної системи координат $(xyz)_k$ (рис. 3). Для визначення hkl необхідно знайти абсолютні значення відрізків x , y , z . Потім потрібно визначити їх відносні значення в одиницях лінійних параметрів ячейки кристалу (a , b , c), тобто знайти ha , kb , lc . Відношення цих обернених відрізків, виражене в цілих числах, визначає значення кристалографічних індексів

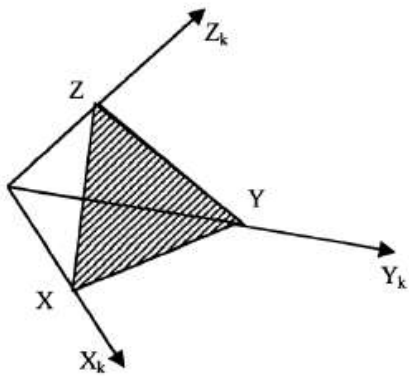


Рис. 3. Визначення hkl : $h:l:k = (x/a)^{-1} : (y/b)^{-1} : (z/c)^{-1}$

параметрів ячейки кристалу (a , b , c), тобто знайти ha , kb , lc . Відношення цих обернених відрізків, виражене в цілих числах, визначає значення кристалографічних індексів

$$\begin{aligned} (x/a)^{-1} : (y/b)^{-1} : (z/c)^{-1} = \\ (a/x) : (b/y) : (c/z) = h : k : l. \end{aligned} \quad (2)$$

Наприклад, площина (230) відсікає від осі x_k відрізок, рівний $a/2$, від осі y_k – $b/3$, і йде паралельно осі z_k .

Кожен із дифракційних максимумів на рентгенограмі відповідає відбиттю випромінювання від тої чи іншої групи вузлових

площин, що характеризуються своїм набором індексів Міллера (hkl) і міжплощинною відстанню (d).

Взаємозв'язок між цими величинами і параметрами елементарної комірки ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) встановлюється у вигляді квадратичних форм. Наприклад, для кристалів з кубічною елементарною ґраткою, у якій $a = b = c$ і $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

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

де a – стала ґратки.

Звідки можна знайти сталу ґратки (a)

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (5)$$

Характерною особливістю рентгенівських дифрактограм нанорозмірних систем є розширення дифракційних ліній порівняно з об'ємним матеріалом. Ширина дифракційних ліній визначається на половині їх висоти (рис. 4). На аналізі ширини дифракційних ліній базується рентгенографічний метод дослідження розмірів наночастинок. Для цього використовують формулу Шеррера:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}, \quad (3)$$

де D – середній діаметр частинок (нм), λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання (нм), $\cos(\theta)$ – косинус кута, при якому спостерігається максимум, β – ширина дифракційної лінії досліджуваного зразку на половині її висоти (рад). При цьому $1 \text{ рад} = (1^\circ \cdot \pi) / 180^\circ$.

Кожна кристалічна фаза має індивідуальну дифракційну картину, яка визначається положенням ліній та їх інтенсивністю. Дифрактограма суміші декількох фаз є результатом накладання дифрактограм кожної із них. Тому визначення одної фази чи суміші декількох фаз може бути проведено шляхом порівняння дифрактограм відомих сполук і досліджуваної речовини, тобто рентгенодифрактометричне визначення сполук зводиться до співставлення даних експерименту положення піків та їх інтенсивностей з такими ж із довідника. З цією метою використовується картотека рентгенограм JCPDS-ASTM, яка складена і постійно поповнюється Міжнародним центром дифракційних

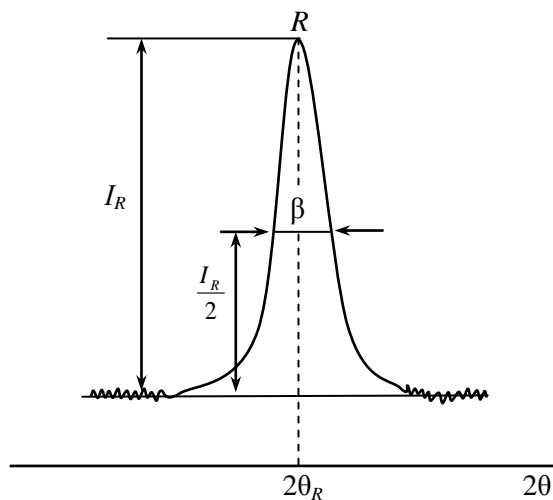


Рис. 4. Фрагмент дифрактограми з рентгенівським рефлексом R

даних (ICDD). Кожній речовині у цій картотеці присвоєно номер формату [**-****] (наприклад, 12-345), де перше число – це номер розділу, а друге – номер речовини у розділі. У більшості сучасних лабораторій є комп'ютерні варіанти цієї картотеки (PDF-1 або PDF-2), які дозволяють здійснювати автоматизований пошук, наприклад, за найбільш інтенсивними лініями дифрактограми.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Підготувати порошковий препарат для аналізу на дифрактометрі.

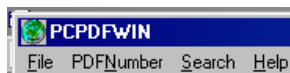
Щоб виготовити зразок, для зйомки порошкової дифрактограми, необхідно мати пластинку з аморфного матеріалу, наприклад, із скла розміром 2×2 см, порошок досліджуваного матеріалу, клей ПВА, мікрошпатель, промивалку з дистильованою водою і допоміжне скельце для розрівнювання поверхні пасти з досліджуваного порошка. Клей необхідно розвести дистильованою водою до низької концентрації. Досліджувану речовину насипаємо на скельце, поруч поміщаємо 1-2 краплі емульсії розбавленого клею ПВА і мікрошпателем перемішуємо до пастоподібного стану. На одержану суміш накладаємо скляну пластинку і, злегка похитуючи її і поступово збільшуючи тиск, розрівнюємо порошок, пресуючи його. Після цього зразок висушують при кімнатній температурі.

2. Зйомка дифрактограми. Одержаний зразок вставляється в дифрактометр ДРОН-2, або аналогічний, і знімається дифрактограма в інтервалі кутів $2\theta = 20 - 120$ градусів.

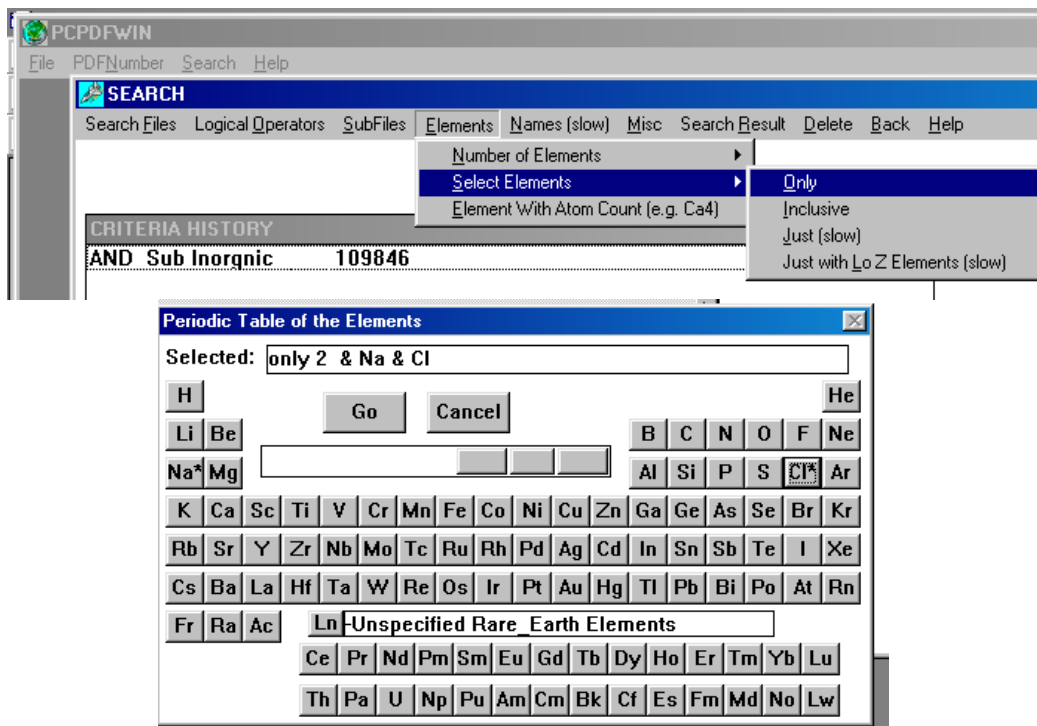
3. Ідентифікація зразків.

У даній роботі перед вами ставиться завдання – використавши комп'ютерну базу даних і знаючи перелік речовин (Cu, Ni, Ag, Co, Pd), дифрактограми яких наведені в Додатку, співвіднести дифрактограми з конкретними речовинами.

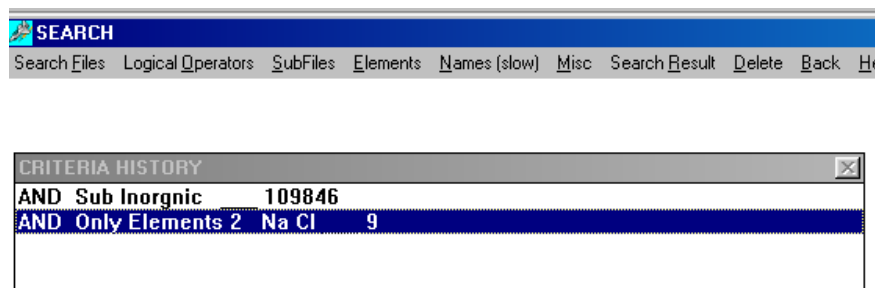
Користування базою даних покажемо на прикладі. Нехай потрібно з'ясувати, чи є серед наявних у Додатку 1 дифрактограма натрій хлориду. Запускаємо програму PDFWIN. Меню програми має вигляд:



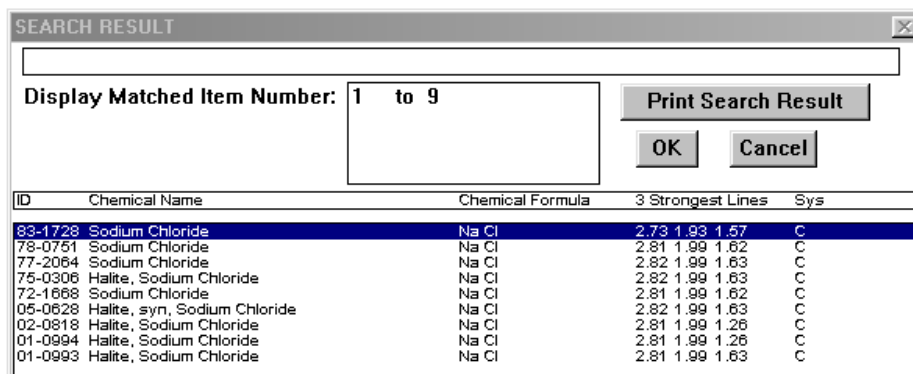
Вибираємо Search, потім Elements, Select Elements, Only. При цьому має з'явитися вікно Періодичної Системи.



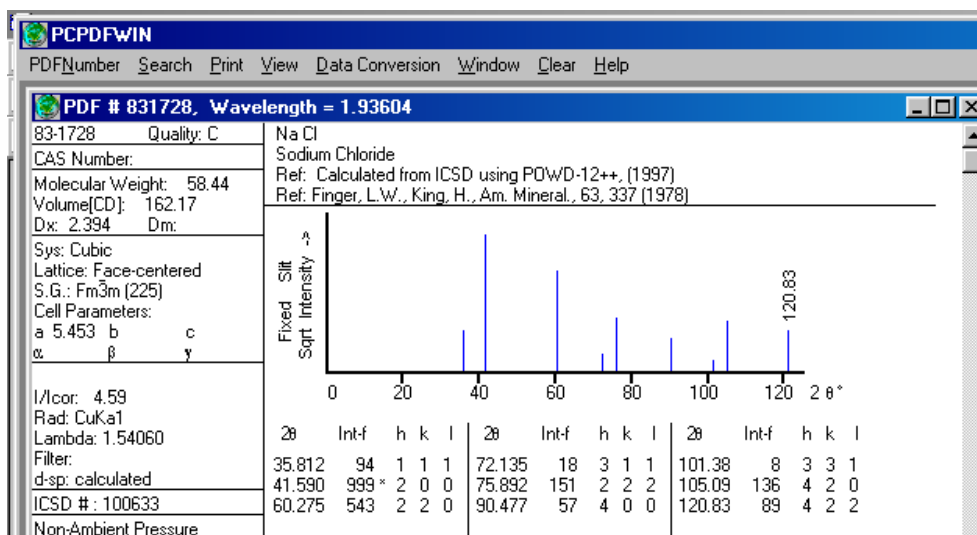
У цьому вікні треба вибрати послідовно елементи Na і Cl та натиснути кнопку Go. З'явиться наступне інформаційне вікно:



Далі в меню програми вибрати Search Result, після чого буде виведено список знайдених у базі даних карток для NaCl:



Вибрати будь-яку з них, наприклад, першу і натиснути Ok. Результат пошуку відображається у вигляді:



Якщо рентгенограму, котру порівнюють з карткою бази даних, було знято з використанням випромінювання іншої довжини хвилі, ніж це вказано на картці, слід встановити потрібну довжину хвилі в меню **Data Conversion**. У цьому ж меню шкала кутів 2θ може бути переконвертована в шкалу міжплощинних відстаней в ангстремах.

Для проведення ідентифікації потрібно для всіх дифрактограм досліджуваних зразків (зразок 1, 2, 3 і т.д., взятих із Додатку 1) заповнити таблицю 1, в яку внести значення кутів 2θ , при яких спостерігаються максимуми, відносну інтенсивність кожного максимуму ($I(\%)$), користуючись формулами (3, 4 і 5), обчислити значення міжплощинних відстаней (d), сталої ґратки (a) та середнього діаметру кристалітів (D).

Таблиця 1. Обробка експериментальних даних

№ піку зразку	Індекси Міллера	Зразок 1					Еталон 1			
		<i>Хім. склад фази</i> _____					<i>Хім. склад фази</i> _____			
		$I\%$	2θ	d	a	D	$I\%$	2θ	d	a
1.										
2.										
...										

Користуючись базою даних провести порівняльний аналіз отриманих даних і визначити якісний фазовий склад кожного зразку. Після ідентифікації в кожену із таблиць внести дані про еталон, вказавши значення кутів 2θ , при яких спостерігаються максимуми, відносну інтенсивність кожного максимуму ($I(\%)$), міжплощинні відстані (d) та сталу ґратки (a) (ці дані зчитуються з картки даної речовини взятої з електронної картотеки!).

Контрольні запитання

1. Що таке кристалічна ґратка?
2. За якої умови спостерігається поява максимуму на рентгенівській дифрактограмі?
3. Опишіть будову рентгенівської трубки дифрактометра. Поясніть як виникають рентгенівські промені?
4. Яку інформацію можна отримати з рентгенівських дифрактограм?
5. За якими формулами обчислюють міжплощинні відстані у кристалах та сталу ґратки?
6. Чим відрізняються дифрактограми наночастинок від дифрактограм масивних матеріалів?
7. Як можуть бути визначені розміри кристалітів?
8. Опишіть порядок розшифрування рентгенограми методом порівняння з еталонною рентгенограмою?
9. Що показують та як визначаються індекси Міллера?

Лабораторна робота № 8

Синтез та властивості магнітної рідини

I. МЕТА РОБОТИ:

Отримати магнітну рідину, експериментально дослідити її властивості.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] С. 242-250.
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; | 7. піпетки на 2 і 5 мл; |
| 2. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; | 8. мірний циліндр; |
| 3. 25%-ний розчин аміаку; | 9. пробірки (2 шт); |
| 4. миючий засіб Fairy; | 10. плоско паралельна кювета; |
| 5. дистильована вода; | 11. чашка Петрі; |
| 6. хімічний стакан на 50 мл
(1 шт) 100 мл (2 шт); | 12. магніт. |

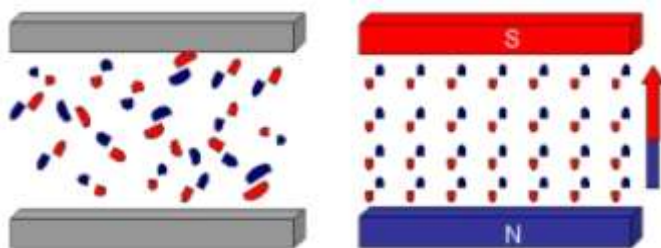
V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Феромагнітна рідина (ФМР, магнітна рідина, феррофлюїд) (від латинського *ferrum* – залізо) являє собою колоїдний розчин, що складається з феромагнітних частинок нанометрових розмірів, що перебувають у зваженому стані у рідкому середовищі (органічні розчинники, вода). В ролі магнітної фази в них використовують частинки магнетиту Fe_3O_4 або ферити. Ферити – це хімічні сполуки оксиду феруму Fe_2O_3 з оксидами інших металів.

Для забезпечення стійкості такої рідини використовують поверхнево-активні речовини (ПАР) (олеїнова кислота, поліакрилова кислота, лимонна кислота), які утворюють на поверхні частинок захисну оболонку, яка перешкоджає їх агломерації через Ван-дер-ваальсові або магнітні сили. Не дивлячись на назву, феромагнітні рідини не виявляють феромагнітних властивостей, оскільки не зберігають залишкової намагніченості після зникнення зовнішнього магнітного поля. Насправді феромагнітні рідини є парамагнетиками і їх часто називають «супермагнетиками» через високу магнітну сприйнятливості.

Властивості магнітної рідини визначаються сукупністю характеристик її компонентів (твердої фази, рідини-носія і стабілізатора), варіюючи якими можна в досить широких межах змінювати фізико-хімічні параметри магнітних рідин залежно від конкретних умов їх застосування. Це дозволяє віднести магнітні рідини до так званих «розумних» матеріалів.

Магнітні рідини унікальні тим, що висока текучість поєднується в них з високою намагніченістю, яка в десятки тисяч разів більша, ніж у звичайних рідин. Секрет такої високої намагніченості полягає в тому, що в звичайну рідину, наприклад у рідкому вуглеводні, вкраплюється величезна кількість дрібних сферичних частинок, які являють собою мініатюрні постійні магніти. Кожен мікроскопічний постійний магнітик хаотично обертається і переміщується в рідкому середовищі під дією теплового руху. Зовнішнє магнітне поле орієнтує магнітні моменти частинок, що призводить до зміни магнітних, оптичних та реологічних властивостей розчину. Висока чутливість властивостей розчину до зовнішнього поля дозволяє керувати поведінкою магнітних рідин і використовувати їх у прикладних задачах.



Кожна магнітна частинка в магнітній рідині покрита тонким шаром захисної оболонки, що запобігає злипанню частинок, а тепловий рух розкидає їх по всьому об'єму рідини. Тому, на відміну від звичайних суспензій, частинки в магнітних рідинах не осідають на дно і можуть зберігати свої робочі характеристики протягом багатьох років. Однак, ПАР у складі рідини мають властивість розпадатися з часом (приблизно декілька років), і, врешті-решт, частинки злипнуться, виділятися з розчину і перестануть впливати на реакцію рідини на магнітне поле. Також феромагнітні рідини втрачають свої магнітні властивості при температурі Кюрі, яка залежить від конкретного матеріалу феромагнітних частинок, ПАР і дисперсійного середовища.

Під впливом достатньо сильного вертикально спрямованого магнітного поля поверхня рідини з парамагнітними властивостями мимовільно формує регулярну структуру зі складок. Цей ефект відомий як «нестабільність в нормально направленому полі». Формування складок збільшує вільну енергію поверхні і гравітаційну енергію рідини, але зменшує енергію магнітного поля. Така конфігурація виникає тільки при перевищенні критичного значення магнітного поля, коли зменшення його енергії перевершує вклад від збільшення вільної енергії поверхні і гравітаційної енергії рідини. У феромагнітних рідинах дуже висока магнітна сприйнятливості, і для критичного магнітного поля, щоб виникли складки на поверхні, може бути достатньо маленького стрижневого магніту.



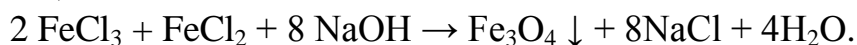
Рис. 2. Феромагнітна рідина на склі під дією магніту під склом

Магнітна рідина володіє ще однією унікальною властивістю. У ній, як і в будь-якій рідині, плавають тіла меншої густини і тонуть тіла більшої густини, ніж вона сама. Але якщо прикласти до неї магнітне поле, то тіла, що потонули, почнуть спливати. Причому чим сильніше поле, тим більш важкі тіла піднімаються на поверхню.

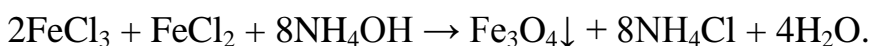
Зазвичай, магнітні рідини мають сильно виражене чорне забарвлення в об'ємі, завдяки присутності в них у ролі високодисперсної магнітної фази магнетиту. Однак відомі магнітні рідини, в яких магнітна високодисперсна фаза може бути представлена частинками іншого походження (γ - Fe_2O_3 , феритів марганцю, кобальту, цинку та нікелю); в цьому випадку магнітні рідини можуть мати забарвлення від темно-коричневого до оранжево-жовтого, а при дотриманні деяких особливих умов їх синтезу вдається отримати магнітні високодисперсні системи дуже широкого спектру кольорів і відтінків. Додавання в магнітні колоїдні системи деяких спеціальних барвників дозволяє змінити

забарвлення магнітних рідин, що знайшло широке застосування в друкарській промисловості при створенні магнітних фарб і чорнил.

Способів отримання магнітних рідин багато: метод механічного диспергування, метод електролітичної, вакуумної, хімічної конденсації та ін. Одним із найбільш простих та доступних методів одержання магнітної рідини є метод хімічної конденсації високодисперсного магнетиту, запропонований В. С. Елмором в 1938 році, в основі якого лежить реакція:



10%-ні розчини $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ змішують при 70°C і при постійному перемішуванні до них додають надлишок 10%-го розчину гідроксиду натрію. Для отримання високодисперсного осаду необхідно обмежити ріст частинок, що і досягається інтенсивним перемішуванням розчинів. Ця реакція проводилася при співвідношенні розчинів солей $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 2/1$ для того, щоб отримати магнетит необхідного складу (31% FeO і 69% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Заміна гідроксиду натрію (NaOH) на гідроксид амонію (NH_4OH , 25%-ий) дозволила створити більш м'які умови співосадження солей, що сприяє утворенню в ході реакції осаду $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ з певним співвідношенням оксидів:



Утворений в ході реакції хлорид амонію видаляють з осаду багаторазовим промиванням дистильованою водою, що запобігає коагуляції частинок магнетиту і забезпечує взаємодію молекул стабілізатора з частинками магнетиту. Крім того, використання гідроксиду амонію дозволяє проводити реакцію співосадження при температурі $25\text{-}40^\circ\text{C}$. Характерною особливістю процесу є наявність півторакратного надлишку луку (за об'ємом або концентрацією) – тільки в цьому випадку відбувається повне осадження утворених частинок магнетиту.

Таким чином, суть методу хімічного осадження високодисперсного магнетиту полягає у швидкій нейтралізації при постійному перемішуванні солей дво- і тривалентного феруму надлишком водного розчину аміаку. Утворений в ході реакції осад складається з частинок магнетиту розмірами від 2 до 20 нм при середньому розмірі близько 7 нм. Магнітні властивості частинок близькі до магнітних властивостей монокристалів магнетиту $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Поверхня частинок володіє хорошою адсорбційною здатністю, що є важливим для забезпечення їх стабілізації.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Синтез магнітної рідини

1) У складі магнетиту Fe_3O_4 ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) Fe(II) і Fe(III) знаходяться у співвідношенні 1:2. Розрахуємо маси солей необхідні для приготування розчинів цих солей в даному співвідношенні.

$$M(\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 270,5 \text{ г/моль}$$

Для приготування розчинів взяти 0,01 моль $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2,78 г) і 0,02 моль $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,41 г).

2) Приготувати 5%-ий розчин сульфату феруму(II) і 5%-ий розчин хлориду феруму(III). Для цього розрахуємо масу і об'єм води, яку необхідно додати до солей для отримання 5% розчинів і маси розчинів. При розрахунку враховували наявність кристалізаційної води у складі солей.

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(\text{розчину})} = \frac{m(X)}{m(X) + m(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{а) } 0,05 = 1,52/(2,78 + m_1(\text{H}_2\text{O})); m_1(\text{H}_2\text{O}) = 27,62 \text{ г}; m_1(\text{розчину}) = 30,4 \text{ г}$$

$$\text{б) } 0,05 = 3,25/(5,41 + m_2(\text{H}_2\text{O})); m_2(\text{H}_2\text{O}) = 59,6 \text{ г}; m_2(\text{розчину}) = 65 \text{ г}$$

3) Змішати 3 мл 5%-го розчину сульфату феруму(II) і 6,5 мл 5%-го розчину хлориду феруму(III).

4) До отриманої суміші додати декілька крапель миючого засобу Fairy, а потім 25%-ний водний розчин аміаку при інтенсивному перемішуванні. Коричнево-оранжевий розчин при додаванні аміачної води миттєво перетворюється у суспензію чорного кольору.

5) Колбу з отриманим колоїдним розчином поставити на постійний магніт і витримати декілька годин.

6) Злити верхній шар, утримуючи густу масу магнітом. Отримана маса і являє собою магнітну рідину.

Дослід 2. Досліди з магнітною рідиною

2.1. Взаємодія магнітної рідини з магнітним полем

Магнітна рідина взаємодіє з магнітним полем наступним чином: якщо піднести магніт збоку, то рідина полізе на стінку і може піднятися за магнітом як завгодно високо. Змінюючи напрямок руху магнітної рідини, можна створити малюнок на стінці посудини. Рух магнітної рідини в магнітному полі можна спостерігати і на предметному склі. При проведенні дослідів намагайтеся не струшувати магнітну рідину і не залишати її з магнітом на тривалий час.

2.2. Ефект Тіндаля

Основа появи конуса Тіндаля – розсіювання світла колоїдними частинками. Якщо розмір частки менше довжини напівхвилі падаючого світла, то спостерігається дифракційне розсіювання світла. Світло огинає частинки і розсіюється у вигляді хвиль, що розходяться у всі сторони.

Додати до дистильованої води небагато магнітної рідини і ретельно перемішати отриманий розчин. Налити його в плоскопаралельну кювету і пропустити через даний розчин монохроматичний світловий пучок. Що при цьому спостерігається?

2.3. Руйнування магнітної рідини кислотами

Оскільки магнітна рідина є колоїдним розчином магнетиту, вона руйнується під дією сильних мінеральних кислот. Для перевірки цього частину отриманої магнітної рідини внести у пробірку і додати розбавлений розчин хлоридної (або сульфатної) кислоти. Нагріти дану суміш на спиртівці. Що при цьому спостерігається? Написати рівняння даної реакції.

2.4. Дослідження поведінки магнітної рідини в етанолі

У етиловий спирт додати невелику кількість отриманої магнітної рідини. Ретельно перемішати. Спостерігати за швидкістю осідання частинок магнетиту. Подіяти на осад отриманого магнетиту в етанолі магнітом. Поводити магнітом по стінці пробірки. Що спостерігається? Обережно прибрати магніт. Чи збережеться положення осаду?

Контрольні запитання

1. Які речовини називають діамагнетиками, парамагнетиками і феромагнетиками?
2. Що таке феромагнітна рідина? Які вона має властивості?
3. Які методи синтезу магнітної рідини Ви знаєте?
4. Опишіть метод отримання феромагнітної рідини шляхом хімічної конденсації.
5. Назвіть напрямки практичного застосування магнітних рідин.
6. Та інші.

Лабораторна робота № 9

Моделювання оптичних властивостей наночастинок благородних металів з використанням програми MiePlot v4.2.03

I. МЕТА РОБОТИ:

Освоїти основні принципи моделювання оптичних властивостей наночастинок в програмі MiePlot v4.2.03. Провести моделювання спектрів поглинання наночастинок благородних металів.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал із [1] С. 88-93.
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

1. комп'ютер;
2. програма MiePlot v4.2.03.

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Характерною рисою металічних наночастинок є сильна і специфічна взаємодія з електромагнітним випромінюванням. Високодисперсні золі металів, як правило, інтенсивно забарвлені, причому забарвлення золу залежить від розміру частинок. Характерною особливістю спектрів поглинання і розсіювання світла металічних наночастинок розміром більше 2 нм є присутність інтенсивної та широкої смуги у видимій області або в прилеглих до неї ближніх ІЧ- і УФ-областях. Цю смугу називають смугою поверхневого плазмонного резонансу або, рідше, смугою резонансу Густава Мі, який вніс найбільш помітний вклад в теоретичне пояснення цього явища.

Оптичні властивості наночастинок сильно залежать як від характеристик індивідуальних частинок (їх розміру, форми і складу, наявності і структури адсорбційних шарів), так і від їх оточення.

Світло, що падає на частинку, може частково пройти крізь неї без зміни, частково може розсіятися під різними кутами, і частково поглинутися матеріалом частинки. Це схематично показано на рис. 2.

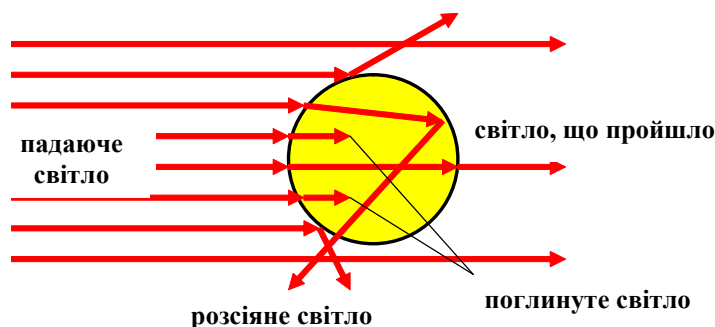


Рис. 2. Взаємодія світла з частинкою

Частки світла, яке пройшло, розсіялось і поглинулось прийнято називати факторами ефективності і виражати у %.

Ослаблення (екстинкція) світлової хвилі, яка проходить через середовище, що містить металічні наночастинки, залежить як від ефективності поглинання світла за рахунок плазмонного резонансу частинок, так і від ефективності розсіювання світла на частинках. При цьому визначаючими факторами є довжина хвилі світла, розмірні параметри частинок і властивості оточуючого їх середовища. Точний розв'язок задачі взаємодії плоскої електромагнітної хвилі з окремою сферичною частинкою в рамках класичної електродинаміки на основі рівняння Максвела з позицій оптичних сталих частинки і оточуючого середовища було запропоновано Г. Мі.

Згідно з теорією Мі, розсіяне частинкою світло можна уявити як суперпозицію сферичних хвиль, що виходять із центру сфери. Кожна з цих елементарних хвиль поляризує частинку, збуджуючи у ній вторинні хвилі, які і утворюють розсіяне випромінювання. Амплітуда, фаза та поляризація вторинної хвилі є складними функціями двох параметрів: $x = |k|r$ (r – радіус частинки, $k = 2\pi \cdot n_0/\lambda$ – хвильовий вектор) і комплексного показника заломлення матеріалу частинки $n = \text{Re} + i \cdot \text{Im}$. Ці вторинні хвилі називаються парціальними хвилями Мі. Коефіцієнти ослаблення та розсіяння світлового потоку Q_{ext} , Q_{sct} визначаються сумами безкінечного ряду парціальних хвиль:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{L=1}^{\infty} (L+1) \text{Re} [a_L + b_L], \quad (1)$$

$$Q_{sct} = \frac{2}{x^2} \sum_{L=1}^{\infty} (L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2)$$

де: L – порядок сферичного мультипольного збудження в частинці; a_L і b_L – коефіцієнти Мі.

При $kr \ll 1$ і $|n|/kr \ll 1$ можна брати до уваги лише перший член ряду (що відповідає випадку $L = 1$, тобто частинка випромінює як електричний диполь). Якщо $kr \ll 1$, але $|n|/kr$ не мале, то при $|n| \cdot kr = z\pi$ (z – ціле число) переріз розсіяння різко зростає (резонанс Мі).

Для розрахунку перерізів ослаблення та розсіяння використовуються такі формули:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}(a_L + b_L), \quad (3)$$

$$C_{sct} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1)(|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (4)$$

де: k – хвильовий вектор; a_L та b_L – коефіцієнти Мі, які обчислюються за формулами:

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (5)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)}, \quad (6)$$

де ψ_L і η_L - циліндричні функції Ріккати-Бесселя з аргументами mx і x . При цьому m виражає відношення комплексних показників заломлення частинки і оточуючого середовища, а

$$x = |k|r = \frac{2\pi r n_0}{\lambda}$$

де r – радіус частинки, n_0 – показник заломлення середовища.

Для випадку $L = 1$, тобто коли частинка випромінює як електричний диполь, рівняння (3) і (4) можна записати у вигляді:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (7)$$

$$C_{sct} = \frac{2\pi}{|k|^2} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2). \quad (8)$$

Різниця величин перерізів ослаблення і розсіяння дає переріз поглинання світлового потоку частинками:

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sct}. \quad (9)$$

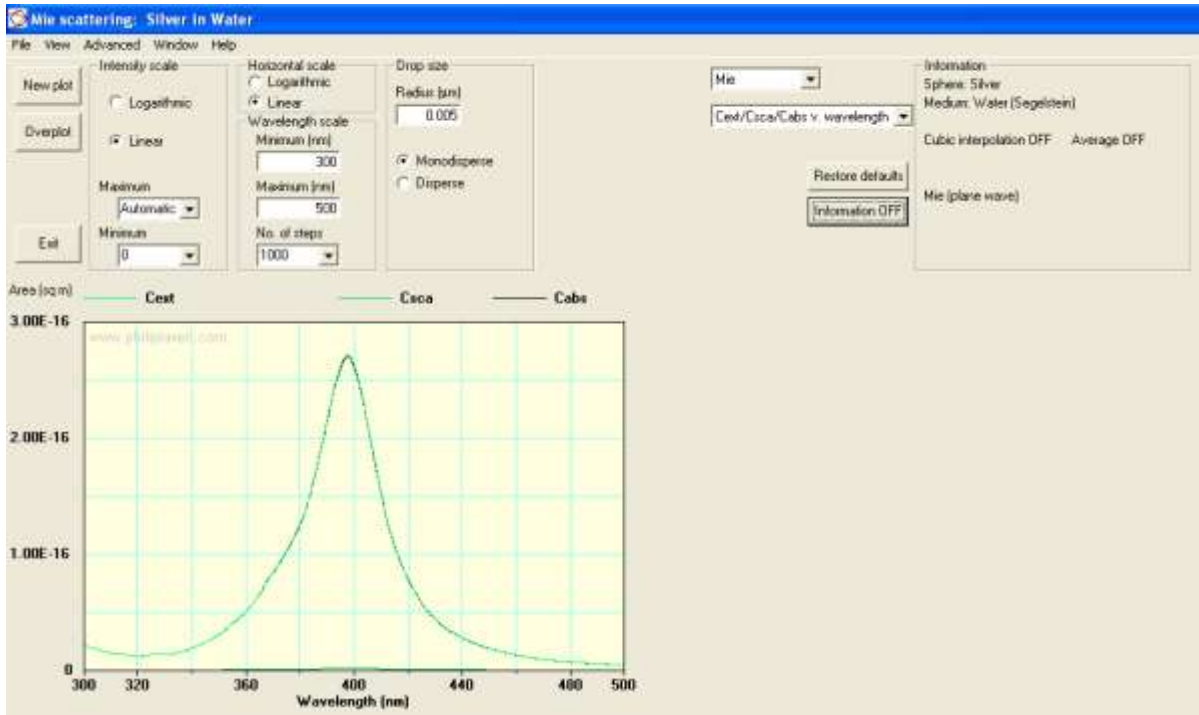
В загальному випадку електромагнітна теорія Мі не має обмежень по відношенню до прикладеної довжини хвилі світла і, як наслідок, маніпулювання даною теорією з оптичними константами металічних частинок приводить до спектрів екстинкції, так званих смуг резонансу Мі, які добре узгоджуються з експериментом.

Оскільки вирази для розрахунку перерізу розсіявання, поглинання та екстинкції доволі складні, то по цій причині часто використовують різноманітні комп'ютерні програми. Однією з таких програм є програма MiePlot, яка призначена для обчислення розсіяння та поглинання світла малими частинками. Програма використовує аналітичні розв'язки рівнянь Максвелла для прогнозування частки світлового потоку яка буде розсіюватись частинкою і частки, яка поглинеться нею.

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослідити вплив розміру наночастинок благородних металів на положення максимуму поглинання. Для цього:

1. Запустити програму MiePlot v4.2.03. Інтерфейс програми MiePlot v4.2.03 має наступний вигляд:



2. Задати параметри розрахунку графіків залежності $C_{\text{ext}} = f(\lambda)$, $C_{\text{sca}} = f(\lambda)$, $C_{\text{abs}} = f(\lambda)$ для наночастинок срібла діаметром 5 нм. Для цього:

- 1) У спадному меню вибрати метод розрахунку: *Mie*
- 2) Вибрати необхідну для побудови залежність: $C_{\text{ext}}/C_{\text{sca}}/C_{\text{abs}}$ v. *wavelength*
- 3) Задати радіус наночастинки. Зверніть увагу, що радіус задається в мкм!
- 4) Вказати ступінь дисперсності: *Monodisperse*.
- 5) Задати параметри горизонтальної осі (*horizontal scale*): *Linear*. Діапазон значень: *minimum* – 300 nm, *maximum* – 500 nm. Кількість кроків: *No. of steps* – 1000.
- 6) Задати параметри вертикальної шкали (*Intensity scale*): *Linear*.
- 7) Вказати показники заломлення дисперсійної фази: *Advanced* → *Refractive index* → *Sphere* → *Data from file* → *Silver.rlx*.
- 8) Вказати показники заломлення дисперсійного середовища: *Advanced* → *Refractive index* → *Surrounding medium* → *Water* → *Segelstein*.
- 9) Запустити побудову графіків натисненням на команду: *New plot*.

- 10) Зберегти отримані результати в форматі *.txt з назвою *Silver_5nm.txt*: *File* → *Save numerical results as text file*.
 - 11) Створити файл в **MS-Excel** з назвою: *Silver_5nm.xls*.
Імпортувати дані із файлу *Silver_5nm.txt*.
 - 12) На одному графіку побудувати 3 криві: $C_{\text{ext}} = f(\lambda)$, $C_{\text{sca}} = f(\lambda)$, $C_{\text{abs}} = f(\lambda)$. Тип діаграми – точкова діаграма із згладжуючою лінією без маркерів. Зробити підписи осей діаграми.
3. Аналогічно провести розрахунки для наночастинок срібла діаметром 10 нм, 20 нм, 30 нм, 50 нм, 70 нм.
 4. Зробити висновок про залежність положення максимуму поглинання від розміру наночастинок срібла.
 5. Побудувати графіки залежності $C_{\text{ext}} = f(\lambda)$, $C_{\text{sca}} = f(\lambda)$, $C_{\text{abs}} = f(\lambda)$ для наночастинок золота діаметром 5 нм, 10 нм, 20 нм, 30 нм, 50 нм, 70 нм в діапазоні довжин хвиль 350-650 нм.
 6. Зробити висновок про залежність положення максимуму поглинання від розміру наночастинок золота.
 7. Дослідити вплив природи дисперсійного середовища на положення максимуму поверхневого плазмонного резонансу. Для цього провести розрахунки в рамках теорії Г. Мі залежностей $C_{\text{ext}} = f(\lambda)$, $C_{\text{sca}} = f(\lambda)$, $C_{\text{abs}} = f(\lambda)$ для наночастинок срібла (або золота) діаметром 50 нм у вакуумі та воді. Зробити відповідні висновки.

Обробка і представлення результатів

У звіті представити:

1. Основи теорії Г. Мі.
2. Графіки залежностей $C_{\text{ext}} = f(\lambda)$, $C_{\text{sca}} = f(\lambda)$, $C_{\text{abs}} = f(\lambda)$ для наночастинок срібла і золота діаметром 5 нм, 10 нм, 20 нм, 30 нм, 50 нм, 70 нм.
3. Зробити відповідні висновки.

Контрольні запитання

1. Які явища можуть спостерігатися при потраплянні світла на наночастинку?
 2. Охарактеризувати основи теорії Г. Мі.
 3. Чим обумовлені незвичайні оптичні властивості наночастинок благородних металів?
 4. Пояснити суть явища поверхневого плазмонного резонансу.
 5. Як змінюється положення максимуму поглинання наночастинок срібла і золота зі збільшенням розміру частинок?
 6. Три розчини наночастинок золота мають різне забарвлення: червоне, синє і фіолетове. Який розчин містить наночастинки більшого розміру?
 7. Чи впливає форма частинок на спектр поглинання наночастинок?
- Відповідь обґрунтувати.
8. Та інші.

Лабораторна робота № 10

Визначення густини нанодисперсних порошкових матеріалів пікнометричним методом

I. МЕТА РОБОТИ:

Експериментально визначити густину порошкоподібного матеріалу, який містить металічні наночастинки.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний до даної лабораторної роботи.
2. Підготувати відповіді на контрольні запитання.
3. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи та розрахунків у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|---|---|
| 1. зразки порошоків, що містять наночастинки металів; | 5. електроплитка з водяною банею; |
| 2. пікнометр об'ємом 2-5 мл; | 6. воронка для засипання порошку у пікнометр; |
| 3. пристосування для закріплення пікнометра у термостаті; | 7. пікнометричні рідини (спирт, толуол та ін.); |
| 4. водяний термостат; | 8. ваги аналітичні з набором різноважок; |
| | 9. шприц з гнучким капіляром. |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Густину порошкоподібних матеріалів визначають пікнометричним методом, який ґрунтується на застосуванні формули:

$$\rho_S^{25} = \frac{g}{\Delta m_L} \cdot \rho_L^{25} \quad (1)$$

де ρ_S^{25} – густина досліджуваного матеріалу за стандартних умов, г/см³;
 g – наважка порошкоподібного матеріалу ($g = m_2 - m_1$), г;
 ρ_L^{25} – густина робочої рідини за стандартних умов, г/см³;
 Δm_L – різниця мас рідини у пікнометрі без зразка та із зразком, г;

$$\Delta m_L = m_4 + m_2 - m_3 - m_1 \quad (2)$$

m_1 – маса пікнометра; m_2 – маса пікнометра із зразком;

m_3 – маса пікнометра із зразком і рідиною;

m_4 – маса пікнометра з рідиною.

Увага! Пікнометрична рідина не повинна розчиняти досліджуваний порошковуватий матеріал!

При дослідженні матеріалів, що містять агломерати дрібних частинок, може виникнути проблема, яка полягає у частковому заповненні наявних у матеріалі пор пікнометричною рідиною. Щоб досягнути повного заповнення пор, у пікнометр, із внесеним до нього зразком, наливають пікнометричну рідину приблизно до половини об'єму, ставлять у водяну баню, нагрівають до закипання рідин і охолоджують до кімнатної температури. Після цього пікнометр вміщують у термостат, додають пікнометричну рідину до мітки і після необхідного часу термостатування точно встановлюють меніск пікнометричної рідини на контрольній позначці пікнометра

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Спочатку визначають масу сухого і чистого пікнометра (1) з пробкою (m_1). Далі через спеціальну воронку в пікнометр вносять порошковатий матеріал, з таким розрахунком, щоб він покрив дно пікнометра шаром завтовшки 2-3 мм. Пікнометр з речовиною закривають пробкою і знову зважують (m_2). Потім пробку виймають, заливають у пікнометр пікнометричну рідину приблизно до половини його об'єму і занурюють у водяну баню. Поступово збільшують температуру бані, щоб досягти закипання рідини у пікнометрі, після чого виймають його з бані і охолоджують до кімнатної температури. **Не слід** занурювати пікнометр у баню, температура води в якій вища за температуру кипіння пікнометричної рідини. Це може привести до раптового закипання і викиду порошку з рідиною із пікнометра!

Після охолодження додають пікнометричну рідину до риски або трохи більше і термостатують пікнометр у термостаті (2) за температури 25 °С протягом 10 хв. Розміщення пікнометра у термостаті зрозуміле з рисунка: риска на його шийці має бути нижче від рівня термостатуючої рідини. Меніск пікнометричної рідини точно встановлюють на риску за допомогою мікрошприца, після чого пікнометр закривають пробкою, обтирають воду з його поверхні сухою і чистою серветкою і дають остаточно висохнути на повітрі, після чого зважують (m_3). Далі рідину і порошок видаляють з пікнометра, промивають його тою ж рідиною, і,

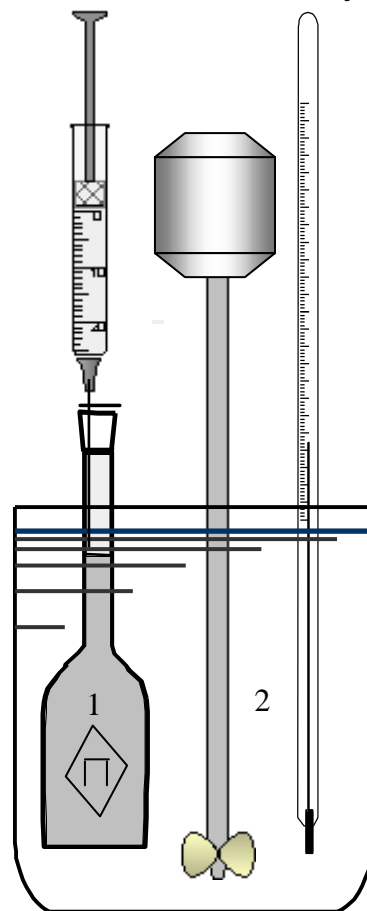


Рис.1. Установа для пікнометричного визначення густини порошоків

наповнивши до риски, знову ставлять у термостат на 10 хв, після чого меніск рідини точно встановлюють на контрольній рисці. Далі йде витирання, сушіння і наступне зважування пікнометра, заповненого чистою рідиною (m_4).

Обробка одержаних даних

За результатами зважувань густина досліджуваного порошкуватого матеріалу розраховується за формулами (1) і (2).

Контрольні запитання

1. Опишіть суть методу пікнометричного визначення густини порошків?
2. З якою метою пікнометр термостатують перед зважуваннями?
2. Як досягається заповнення пор у досліджуваному матеріалі?
3. Як залежить від температури густина твердих і рідких речовин?
4. Та інші.

Лабораторна робота № 11

Експрес-визначення заряду частинок нанодисперсних систем

I. МЕТА РОБОТИ:

Синтезувати у водному розчині наночастинки срібла та ферум(III) гідроксиду і визначити заряд одержаних наночастинок.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал до даної лабораторної роботи.
2. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

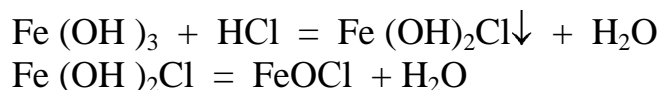
- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1. хімічні стакани на 100 мл
– 2 шт.; | 5. 0,1 М розчин NaOH; |
| 2. піпетки на 2 і 5 мл; | 6. 2% розчин FeCl ₃ ; |
| 3. пробірки 10 шт.; | 7. 0,1 М розчин AgNO ₃ ; |
| 4. дистильована вода; | 8. 1% спиртовий розчин таніну |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Наночастинки ферум(III) гідроксиду у водному розчині синтезують методом конденсації шляхом проведення реакції гідролізу ферум(III) хлориду при 100 °C за реакцією:

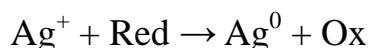


Одночасно проходить реакція:



Одержані наночастинки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ є стабільними у водному розчині за рахунок наявності на їх поверхні подвійного електричного шару.

Найефективнішим способом одержання наночастинок срібла у водному розчині є реакції хімічного відновлення розчинних солей Аргентуму з використанням відновлюючих та стабілізуючих агентів.



де Red – відновник, Ox – окисник.

Враховуючи окисно-відновний потенціал $\text{Ag}(\text{I})$, різноманітні органічні та неорганічні речовини можуть використовуватися в ролі відновників (гідразин, танін, натрій боргідрид, цитрат та ін.). Використання таніну в синтезі наночастинок срібла є перспективним у зв'язку з тим, що він одночасно виконує функцію відновника і стабілізатора.

Агрегативна стійкість нанодисперсних систем може бути порушена під впливом різних факторів (час, температура, світло, механічна дія). Найбільш важливим та ефективним фактором є дія електролітів. В 1900 році Шульце і Гарді встановили: всі електроліти у певній концентрації викликають коагуляцію, але коагулюючою дією володіють не всі іони електроліту, а тільки ті, які несуть заряд, протилежний знаку заряду наночастинки. Таким чином, для систем з негативно зарядженими частинками іонами коагуляторами є катіони, а з позитивними наночастинками – аніони.

Ефективність коагулюючої дії електролітів зростає, як правило, зі збільшенням зарядового числа z_i коагулюючого i -го іона; так, для багатьох систем виконується правило Шульце-Гарді:

$$C_n \sim \frac{1}{z_i^6}$$

Правило Шульце-Гарді носить наближений характер, тому що крім величини заряду, на коагулюючу здатність іона здійснюють вплив і ряд інших факторів: природа іона, його радіус і здатність до сольватації (гідратації для водних розчинів).

VI. ПОРЯДОК ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Дослід 1. Одержання наночастинок срібла

В стакан на 100 мл помістити 1 мл 1% спиртового розчину таніну, додати близько 40-50 мл дистильованої води і 2 мл 0,1 М розчину луку, потім по краплям 0,1 М AgNO_3 при інтенсивному перемішуванні розчину скляною паличкою. Спостерігається утворення інтенсивно забарвленого червоно-коричневого золю наночастинок срібла. Одержаний золь зберегти для наступних дослідів.

Дослід 2. Одержання наночастинок ферум(III) гідроксиду

В стакан приливають близько 50 мл води, нагрівають до кипіння і, продовжуючи кип'ятити, додають поступово 5 мл 2% розчину FeCl_3 . Утворюється червоний золь. Одержаний золь зберігають для наступних дослідів.

Дослід 3. Визначення заряду наночастинок на основі правила Шульце-Гарді

У п'ять чистих пробірок наливають по 5 мл золю ферум(III) гідроксиду, одержаного в досліді 2, а в 5 інших – по 5 мл золю наночастинок срібла, одержаного в досліді 1. Потім в пробірки кожного ряду додають по 1 мл 0,02 М розчинів вказаних в таблиці електролітів, перемішують і залишають в штативі на 30 хвилин.

№	Електроліт	Золь наночастинок ферум(III) гідроксиду	Золь наночастинок срібла
1	KCl		
2	K_2SO_4		
3	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$		
4	BaCl_2		
5	AlCl_3		

Відмічають в таблиці пробірки в яких пройшла коагуляція. На основі результатів досліду визначають знак заряду золь.

Контрольні запитання

1. Які методи одержання наночастинок Ви знаєте?
2. За рахунок чого забезпечується стабілізація наночастинок срібла та ферум(III) гідроксиду в розчині?
3. Які механізми стабілізації наночастинок Ви знаєте? Наведіть приклади.
4. На чому базується експрес-визначення заряду частинок нанодисперсних систем?
5. Та інші.

Лабораторна робота № 12

Вольтамперометричне дослідження нанодисперсних систем

I. МЕТА РОБОТИ:

Освоїти вольтамперометричний метод дослідження наносистем.

II. НА ЗАНЯТТІ НЕОБХІДНО:

1. Виконати роботу у відповідності до вимог даної методичної розробки.
2. Оформити звіт про виконану роботу і здати його викладачу.

III. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ:

1. Вивчити теоретичний матеріал.
2. Засвоїти методику виконання лабораторної роботи у відповідності до даної методичної розробки.

IV. ПЕРЕЛІК ОБЛАДНАННЯ ТА РЕАКТИВІВ:

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. полярограф; | 4. комп'ютер; |
| 2. фоновий електроліт (1М розчин KCl і HCl у співвідношенні 9:1); | 5. фільтрувальний папір; |
| 3. досліджувані зразки нанопорошків; | 6. порцелянова ступка; |
| | 7. спирт. |

V. ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Вольтамперометрією називають сукупність електрохімічних методів дослідження та аналізу, які базуються на вивченні залежності сили струму, що протікає через електролітичну комірку, від зовнішньої накладеної напруги. Графічне зображення цієї залежності називають вольтамперограмою. Аналіз вольтамперограми дає інформацію про якісний і кількісний склад аналізованого розчину.

Для реєстрації вольтамперограм потрібна електролітична комірка, що складається з індикаторного електроду та електроду порівняння. Індикаторним електродом може бути будь-який твердий електрод (платиновий, золотий, графітовий), а також стаціонарна ртутна крапля. Електродом порівняння зазвичай служить насичений каломельний електрод, хлорид-срібний електрод або шар ртуті на дні електролізера (донна ртуть). В аналізований розчин вводять у великій концентрації індиферентний електроліт (фон), для того, щоб зменшити опір розчину і уникнути міграційного струму, який викликаний дією електричного поля на електроактивні речовини. Залежно від розгортки потенціалу

розрізняють вольтамперометрію з лінійною розгорткою потенціалу та циклічну вольтамперометрію.

Вольтамперограма з лінійною розгорткою потенціалу має вигляд піку (рис. 1).

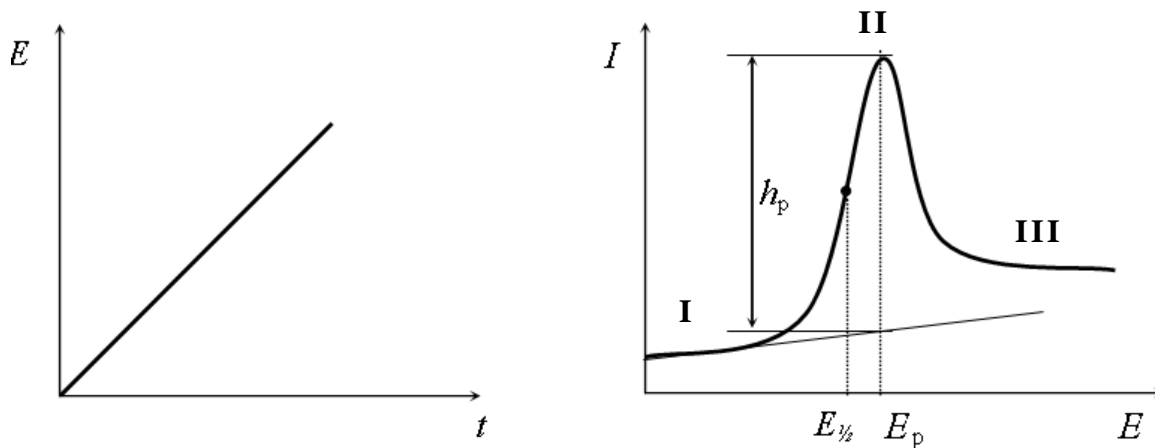


Рис.1. Часова залежність потенціалу та загальний вигляд вольтамперної кривої

На вольтамперограмі є три чіткі ділянки. Перша ділянка відповідає залишковому струму. Коли потенціал електрода досягає потенціалу відновлення або окиснення електроактивної речовини (деполяризатора), виникає фарадеївський струм, який швидко зростає зі зростанням потенціалу електрода. Це приводить до збіднення приелектродного шару частинками електроактивної речовини, і, як наслідок, збільшення градієнту концентрації.

При подальшому зростанні потенціалу струм зменшується через збільшення товщини збідненого шару. Швидкість дифузії недостатня, щоб поповнити дефіцит частинок біля поверхні електрода.

Потенціал піка E_p є якісною характеристикою деполяризатора, а сила струму у максимумі I_d чи висота піка h_p – кількісною.

Потенціал стаціонарного електрода можна розгортати спочатку в одному напрямі, а потім у протилежному. Тоді залежність потенціалу електрода від часу має трикутну форму, а на вольтамперограмі є катодний і анодний піки. Вольтамперометрію з трикутною розгорткою поляризуючої напруги на стаціонарному електроді називають *циклічною вольтамперометрією*. Цей метод дає змогу вивчати механізми електродних реакцій.

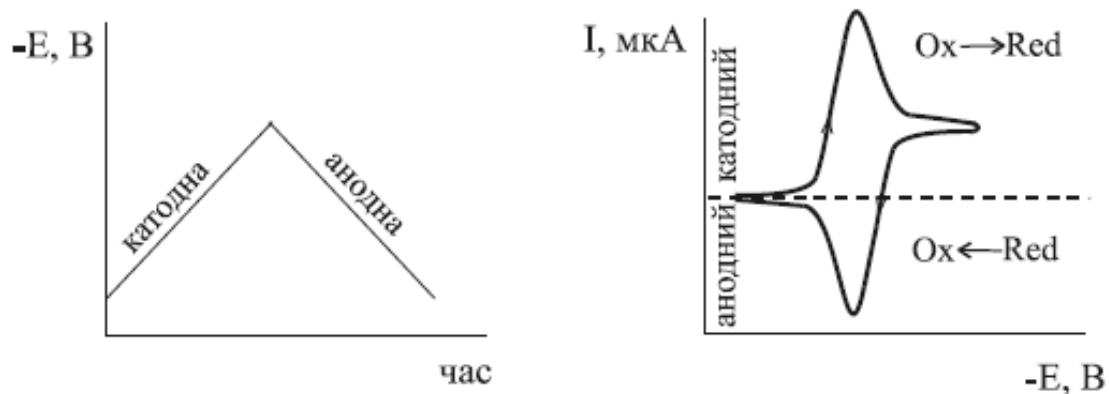


Рис. 2. Часова залежність потенціалу та загальний вигляд циклічної вольтамперної кривої

На типовій циклічній вольтамперограмі присутні як мінімум 2 піки. Один з яких відображає відновлення вихідної окисненої форми, а інший – реокиснення відновленої форми з утворенням вихідної речовини. Для оборотних процесів пікові струми практично однакові за величиною, а відповідні їм потенціали зміщені один відносно одного на $0,056/n$ В. В тому випадку, якщо перетворення на електроді протікає необоротно, піки будуть зміщені один відносно одного на більшу величину $E_1 - E_2 > 0,056/n$ В. Бувають випадки, коли зворотний пік не виникає зовсім, або він дуже відрізняється за формою від прямого піку. Це вказує на повну необоротність процесу.

Положення максимумів на циклічній вольтамперограмі є якісною характеристикою речовини, яка використовується в якісному аналізі для ідентифікації речовин.

VI. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

Вольтамперометричні вимірювання проводять на полярографі РА-2 (рис. 3) виробництва Laboratorní Přístroje Praha. Дані вимірювань записуються в комп'ютерний файл за допомогою аналого-цифрового перетворювача ADA-1292. Всі залежності реєструються при швидкості розгортки 20 мВ/с. Електродна система включає стандартний аргентум-хлоридний електрод порівняння та допоміжний електрод у вигляді платинової дротини довжиною 4 мм. Як робочий електрод при дослідженні твердих фаз використовують вплавлену в скло платинову дротину діаметром 0,45 мм, зашліфовану з торця.



Рис. 3. Зовнішній вигляд складових вольтамперометричної установки
 а – полярограф РА-2; б – електродна система

Наважку нанокompозиту ≈ 10 мг розітерти у ступці з кількома краплями спирту 3-5 хвилин. Якщо матеріал у ступці став пастоподібним внаслідок випаровування спирту, додайте ще 1-2 краплі. Користуючись товкачиком нанесіть краплю суспензії металкарбонowego нанокompозиту на клаптик фільтрувального паперу. Зачекайте, доки висохне спирт (для прискорення можна скористатись вентилятором, або злегка підігріти).

Одержаний таким чином зразок занумеруйте, і, поклавши на тверду рівну поверхню нанесіть нанокompозит на торець електрода шляхом механічного втирання (рис. 4, а,б).

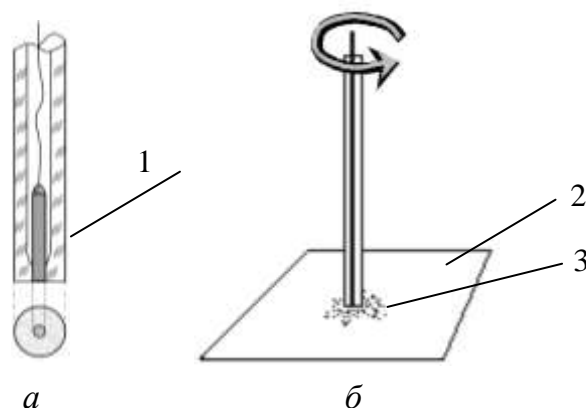


Рис. 4. Будова електродів та спосіб нанесення досліджуваних матеріалів:
 1 – відрізок платиного дроту; 2 – фільтрувальний папір;
 3 – порошок дисперсної фази

В електродну посудину налити фоновий електроліт, який являє собою суміш 1М розчинів KCl і HCl у співвідношенні 9:1. Електрод під'єднуємо в електричне коло і вставляємо в електродну посудину, але так, щоб його кінчик не торкався електроліту, який знаходиться в посудині.

Включити полярограф On|Off. Встановити перемикач чутливості в положення 7. Переконайтеся, що кнопка Initial rot. ввімкнена.

На комп'ютері запускаємо програму *VAM.exe*. Вносимо дані:

Чутливість – 7

Ім'я файлу результатів – 1

Запис починається при натисканні клавіші *Enter*.

Натискуємо клавішу *Enter* і занурюємо електрод в електроліт і нажимаємо *Scan*, яка знаходиться на приладі.

Спостерігаємо за зміною потенціалу, -300 до +700. Коли він доходить до 700 мВ, натискаємо на кнопку *Scan reverse*. Знову потенціал повертається до - 300мВ. Відбувається зворотнє сканування. При досягненні -300 мВ, припиняємо сканування нажавши на клавіатурі кнопку *I*, а також на приладі кнопку *Initial pot*.

Дані вимірювань записуються в комп'ютерний файл, використовуючи який потрібно побудувати циклічні вольтамперограми досліджуваних зразків за допомогою програми *MS Excel*.

Очистку електроду після кожного досліду здійснювати механічною зачисткою на дрібнозернистому шліфувальному папері та промивкою дистильованою водою.

Зняти і побудувати циклічні вольтамперограми для всіх, виданих викладачем, зразків.

За побудованими вольтамперограмами, використовуючи дані Таблиці 1, провести ідентифікацію досліджуваних зразків.

Таблиця 1

Ідентифікація металкарбонів наноконкомпозитів за методом твердофазної ЦВА

Наноконкомпозит	$E_{\text{макс. (I)}}$	$E_{\text{макс. (II)}}$	Примітка
FeC	-300	530 - 570 оборотний	При -300 мВ анодний струм
CoC	-120 - -80	—	Катодний струм при -300 мВ
NiC	-100 - -80	80 - 120	Катодний струм при -300 мВ
CuC	-150 - -120	250 -350	Катодний струм при -300 мВ
AgC	50 - 100 анодний	- 50 - - 100 катодний	Катодний струм при -300 мВ

Контрольні запитання

1. В чому полягає суть вольтамперометричного методу аналізу?
2. Які електроди використовують у вольтамперометрії?
3. Яка особливість циклічної вольтамперометрії?
4. Яку інформацію можна отримати за допомогою вольтамперометрії?
5. Які електроди було використано для проведення вольтамперометричного дослідження наносистем в даній роботі?
6. Та інші.

*Підготовка до роботи і правила роботи
з фотоелектроколориметром КФК-2*

1. Ввімкнути колориметр на 15 хвилин для прогрівання, при цьому кюветне відділення повинно бути відкритим.
2. При роботі зі світлофільтром, що має довжину хвилі 490 нм, встановити найменшу чутливість колориметра. Для цього ручку чутливості встановити в положення «1» на панелі з червоним кольором позначень чутливості. Ручку «Установка 100-грубо» встановити в крайнє ліве положення, а ручку перестановки кювет – в положення «1».
3. В кюветотримач помістити кювети з дослідним розчином і розчинником (H₂O) так, щоб кювета з розчинником знаходилась напроти віконця, через яке проходить світловий промінь і закрити кришку приладу. Потім ручками «Чутливість», «Установка 100-грубо» і «Точно» встановити «0» по шкалі відліку оптичної густини (нижня шкала – D). Ручка чутливості може стояти в положенні 3, 2, 1.
5. Поворотом ручки, кювету із розчинником замінити кюветою з досліджуваним розчином. Для цього ручку зміни кювет перевести з положення «1» в положення «2». Оптичну густину зняти по нижній шкалі приладу.
6. Після кожного вимірювання ручку зміни кювет потрібно переводити в положення «1» і проводити контроль установки нуля при закритому кюветному відділенні.
7. Після закінчення роботи ручку чутливості встановити в положення 1, позначене чорним кольором на панелі, а ручку «Установка 100-грубо» в крайнє ліве положення, після цього колориметр відключити від електричної мережі.

**Підготовка до роботи і правила роботи
із спектрофотометром СФ-26**

Спектрофотометр СФ-26 призначений для вимірювання оптичної густини та коефіцієнту пропускання рідких та твердих речовин в області спектру від 186 до 1100 нм.

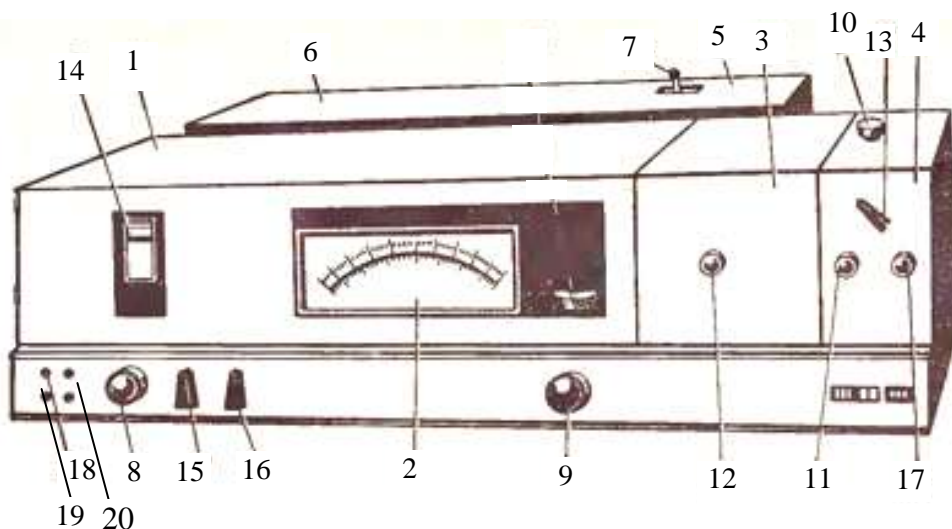


Рис. Спектрофотометр СФ-26

1 – монохроматор; 2 – шкала оптичної густини (нижня) і пропускання (верхня); 3 – кювет не відділення; 4 – камера фотоприймачів та підсилювача; 5 – освітлювач; 6 – блок стабілізованого електроживлення; 7 – ручка зміни лампи випромінювання; 8 – регулятор встановлення довжин хвиль; 9 – мікрогвинт установки ширини вихідної щілини; 10 – перемикач фотоелементів; 11 – регулятор шторки фотоелементів; 12 – регулятор зміни положення каретки кювет; 13 – регулятор чутливості приладу; 14 – шкала довжин хвиль; 15 – регулятор зміни діапазону вимірювань; 16, 17 – змінні резистори компенсації темного струму підсилювача; 18 – сигнальна лампочка, яка показує включення дейтерієвої лампи; 19 – сигнальна лампочка, яка показує включення лампи накаливання; 20 – сигнальна лампочка «СЕТЬ» і тумблер «СЕТЬ».

Порядок роботи

1. У відповідності з вибраним спектральним діапазоном вимірювань установіть у робоче положення фотоелемент та джерело випромінювання за допомогою ручки 7.

При роботі в області спектру 186-340 нм встановіть перемикач ламп на кожусі освітлювача в положення «Д» при роботі в області спектру 340-1100 нм – в положенні «Н».

2. Увімкніть тумблер «СЕТЬ», після чого повинна загорітися сигнальна лампочка «СЕТЬ» і сигнальна лампочка «Д» або «Н» у відповідності із вибраним джерелом випромінювання. Стабільна робота спектрофотометра забезпечується через 30 хвилин після його увімкнення.

3. У кюветне відділення помістіть кювети з досліджуваним розчином і розчином порівняння і закрийте кришку кюветного відділення.

4. За допомогою ручки 17 виставіть темновий струм на позначку «0», який знаходиться зліва на верхній шкалі.

5. Встановіть необхідну довжину хвилі за допомогою ручки 8 і шкали 14.

6. Установіть на шляху потоку випромінювання розчин порівняння, переміщуючи рукояткою 12 каретку.

7. Відкрийте фотоелемент, установивши рукоятку 11 шторки в положення «ОТКР».

8. Установіть стрілку вимірювального приладу на поділку «0» шкали «D», обертаючи рукоятку механізму зміни ширини щілинної діафрагми (9).

9. Встановіть на шляху потоку випромінювання досліджуваний зразок, переміщуючи рукояткою 12 каретку.

10. Зніміть покази приладу по шкалі оптичної густини «D».

11. При зніманні спектру поглинання речовини в певному діапазоні довжин хвиль повторіть пункти 5-10, послідовно змінюючи довжину хвилі при якій проводиться вимірювання.

12. Після завершення роботи вимкніть спектрофотометр тумблером «СЕТЬ».

Підготовка до роботи і порядок зважування на торсійних терезах

Загальна характеристика терезів

Торсійні терези призначені для швидкого та точного зважування тіл, які мають масу в межах від 0 до 4000 мг. Механізм терезів змонтований на металічній пластині (1) та покритий корпусом (2). Пластина розміщується на двох регульованих гвинтах (3), які слугують для встановлення терезів по рівню. Правильна установка терезів перевіряється за рівнем (4), який знаходиться в передній частині корпусу терезів. Шалька терезів (5) знаходиться на кінці рухомого важеля і закрита скляними дверцятами (6). Ці дверцята можуть відхилитися на петлях і під час процесу зважування запобігають впливу зовнішнього середовища на масу зважуваного предмету. Шалька терезів є дуже точною частиною і чутливою до пошкодження, тому нею слід користуватися дуже обережно. З правого боку корпусу знаходиться регулювальний барабан (7), який призначений для накладання додаткових різноважок масою 1г, 2г, 3г. З лівого боку корпусу знаходиться барабан (8), який обертає шкалу з якої читається значення маси. З правого боку корпусу внизу, знаходиться ручка (9), що дозволяє блокувати рухомий важіль керування протягом тривалого зберігання терезів або під час транспортування. З лівого боку знаходиться коректор нуля 10.

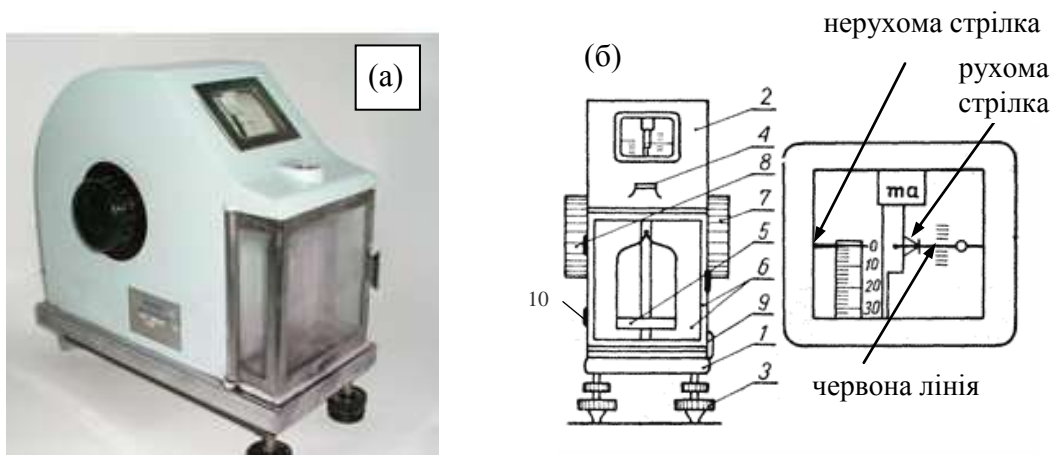


Рис. 1. Торсійні терези: загальний вигляд (а), будова (б)

2. Підготовка до зважування

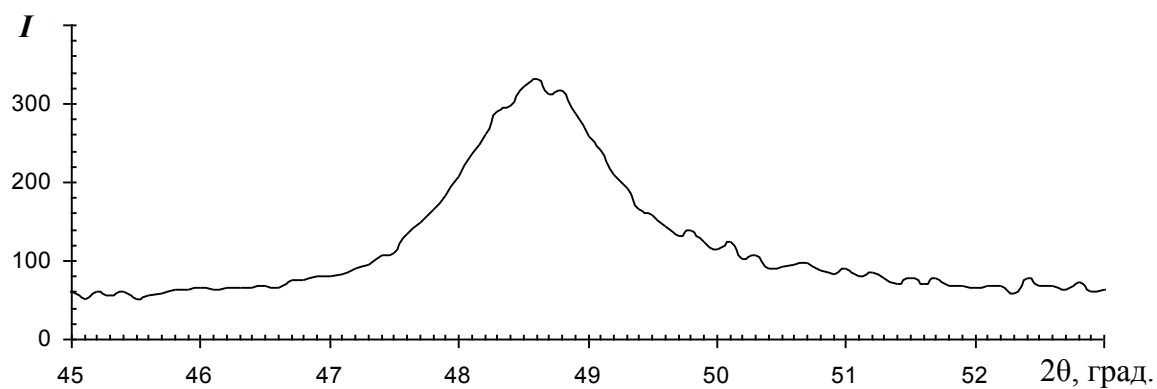
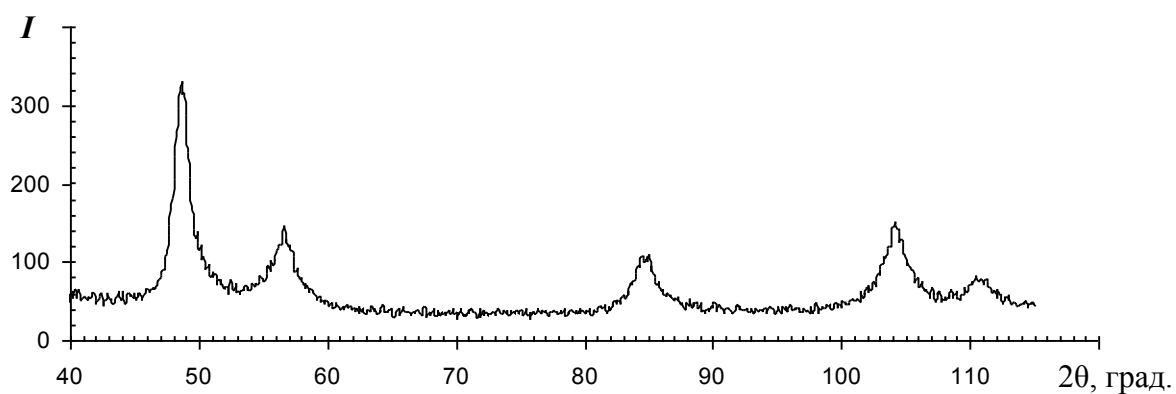
При закритих дверцятах слід розблокувати терези. Розблокування полягає в повороті ручки (9) на 180° і установці червоної точки на «0» (розблоковано). Буква «Z» позначає положення «заблоковане». Після цього обертають лівий барабан (8) доти, поки рухома стрілка не займе положення на червоній лінії, що визначає рівновагу важеля. Коректором

нуля (10) вказівник стрілки встановлюємо на нуль шкали мас.
Примітка: Вищеописані операції слід виконувати, принаймні, один раз в день. Перед кожним вимірюванням необхідно перевірити стан рівноваги важеля і в разі відхилення провести коригування.

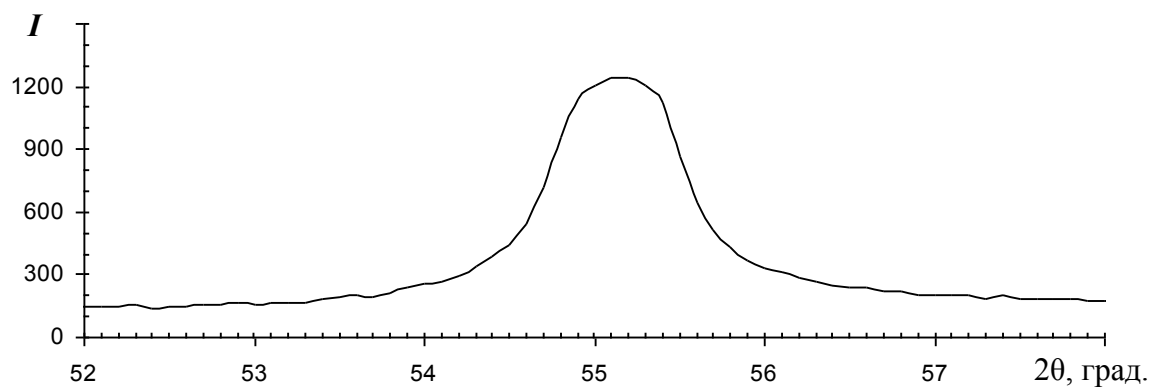
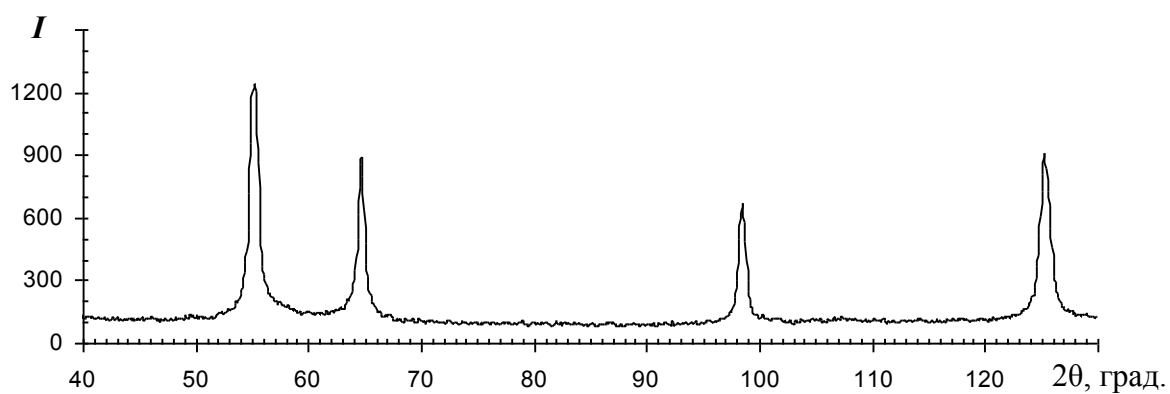
3. Порядок зважування

Приступаючи до зважування слід відкрити дверцята. Предмет, приготовлений до зважування, необхідно обережно покласти на шальку терезів. Після цього закрити дверцята (6). Барабан зліва (8) обертають лівою рукою вліво (від себе) до тих пір, доки рухома стрілка не досягне червоної мітки рівноваги. Обертання барабана викликає обертання рухомої шкали. Маса предмета, який зважують, відраховують на рухомій шкалі в тому місці, на яке вказує нерухома стрілка. Після відрахування результату слід шкалу встановити за допомогою барабана (8) у вихідне положення (нульове), обертаючи його вправо (до себе). Після завершення вимірювання, потрібно обережно зняти зважуваний предмет і закрити дверцята.

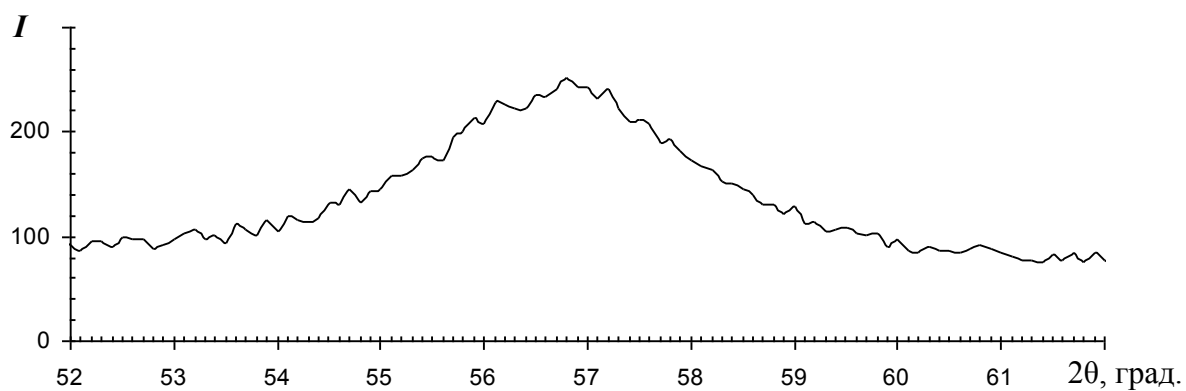
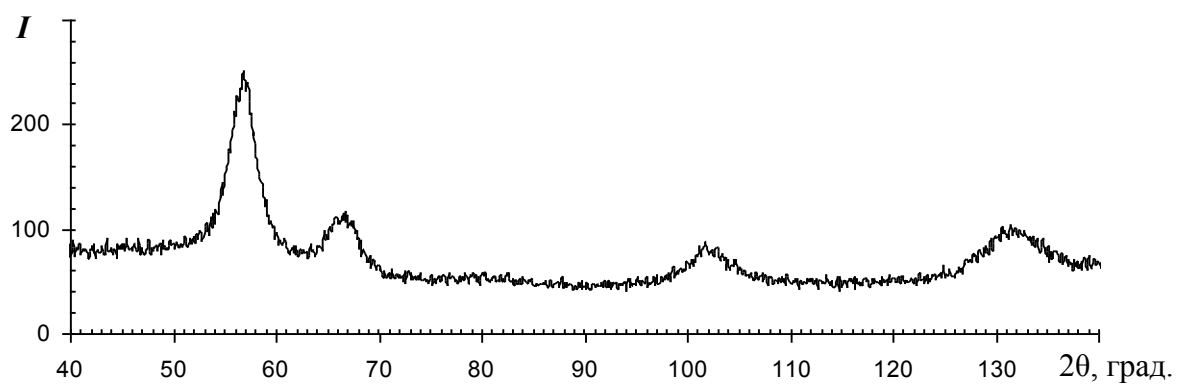
Зразок № 1



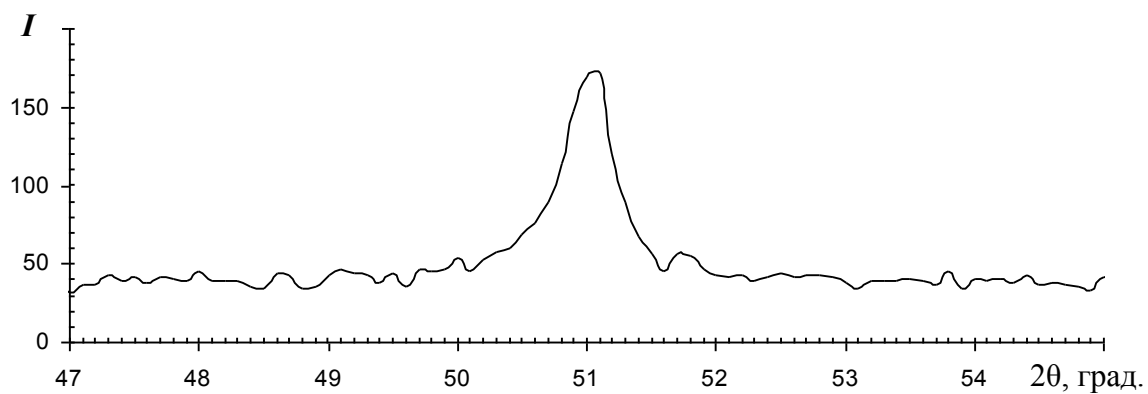
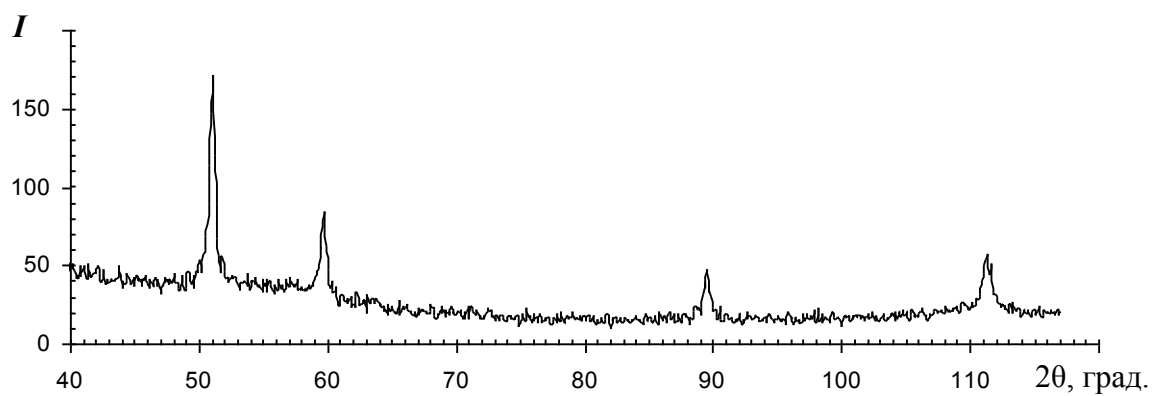
Зразок № 2



Зразок № 3



Зразок № 4



Рекомендована література

Основна

1. Литвин В.А. Основи нанохімії / В.А. Литвин. – Черкаси: Дизайнерська група «8-й колір», 2015. – 268 с.
2. Литвин В.А. Наноструктурні системи і матеріали: збірник задач / В.А. Литвин. – Черкаси: «ФОП Белінська О. Б.», 2014. – 152 с.
3. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6.
4. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. – Nanotechnology News Network, 2005. – 444 с.
5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.

Допоміжна

6. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
7. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Учеб. пос. / Г.Б. Сергеев – М.: КДУ, 2006. – 336 с.
8. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздальев – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
9. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии / Г.Б. Сергеев // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 22-29.
10. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуенс. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
11. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова – М.: МГУ, 2007. – 156 с.
12. Кобаяси Н. Введение в Нанотехнологию / Н. Кобаяси – М.: Бином, 2005. – 133 с.
13. Сумм Б.Д. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 300-305.
14. Князев А.В. Нанохимия / А.В. Князев, Н.Ю. Кузнецова Электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – С. 39-70.
15. Физические методы синтеза наноматериалов / под. ред. Ю.Д. Третьякова. – М., 2011. – С. 12-32.
16. Азаренков Н.А. Основи нанотехнологій та наноматеріалів / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун. – Х: , 2009. – С. 59-63. – С. 70-74.
17. Получение и исследования наноструктур: лабораторный практикум по нанотехнологиям / Под ред. А.С. Сигова – М.: , 2008. – 116 с.

18. Богатырев В.А. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом / В.А. Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г. Хлебцов – Саратов, 2009. – 35 с.
19. Воюцкий С.С. Курс колоїдної хімії / С.С. Воюцкий – М.: Химия, 1975. – 512 с.
20. Кузьмичева Г.М. Рентгенография наноразмерных объектов: Учебное пособие / Г.М. Кузьмичева – М., 2010. – 80 с.
21. Оксредметрия / Под. общ. ред. Б. П. Никольского. – Л.: Химия, 1975. – С. 291–299.
22. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, №3. – С. 242-269.

Навчально-методичне видання

Литвин Валентина Анатоліївна

Наноструктурні системи і матеріали

Навчально-методичний посібник
для студентів спеціальності 7.04010101 – Хімія

Підписано до друку . Формат

Ум. друк. арк. 4,1. Тираж 50 пр.

Видавець

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117.

Тел. (0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua

Свідоцтво про внесення до державного реєстру
Суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р.

Друк: Дизайнерська група «8-й колір»

Україна, м. Черкаси, бул. Шевченка, 122, оф. 3

Тел/факс: (098) 116-27-74

