

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**ПРАКТИКУМ
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НАНОДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ**

Учебно-методическое пособие

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данном учебно-методическом пособии представлено описание девяти лабораторных работ, посвященных синтезу наноразмерных систем и исследованию их свойств. Работы распределены по темам, каждая из которых имеет следующую структуру: вначале дается краткое теоретическое описание метода синтеза или метода исследования, затем следует описание самой лабораторной работы, включающее цель, задачи и методику эксперимента. В конце каждой лабораторной работы представлены требования к отчету по ней. Каждая тема завершается перечнем контрольных вопросов и списком рекомендуемой к изучению литературы.

Данное пособие будет полезным для студентов 4-го курса направления подготовки «Химия, физика и механика материалов», изучающих дисциплины «Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов», «Нанотехнологии», а также «Перспективные функциональные материалы».

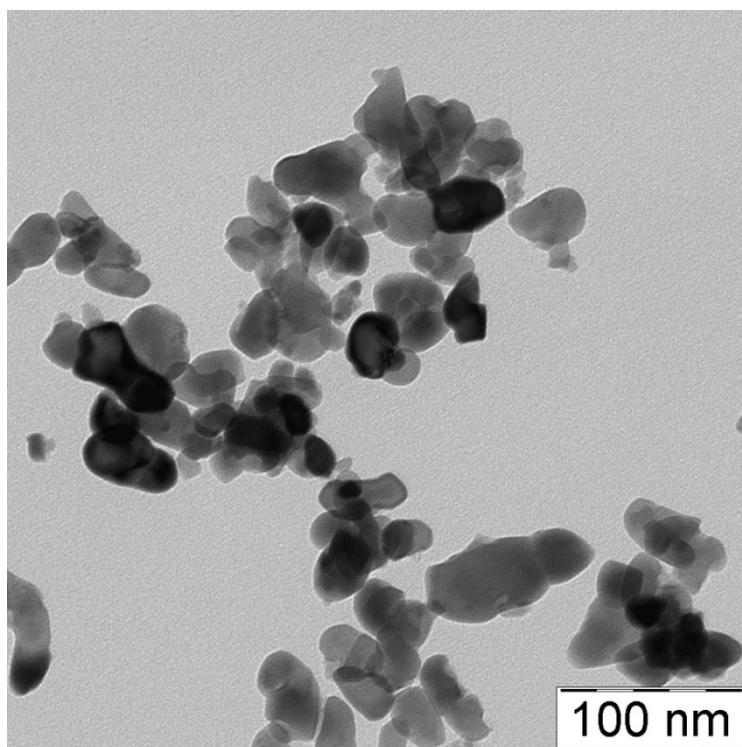


Рис. 1.2. Микрофотография порошка $Y_{0.7}Zn_{0.3}FeO_3$, синтезированного золь-гель методом (просвечивающая электронная микроскопия, микроскоп Carl Zeiss LIBRA 120)

Для совместного осаждения нескольких оксидов металлов можно использовать два подхода: прямое и обратное осаждение. В первом случае смесь сложных оксидов сначала кипятят, а затем добавляют аммиачный раствор, при этом на полученный результат значение pH раствора практически не влияет. При использовании метода обратного осаждения, заключающегося в добавлении по каплям смеси исходных растворов солей металлов в раствор осадителя (например, аммиачный раствор), необходимо контролировать pH в системе.

Лабораторная работа № 1

Синтез нанопорошков оксида железа Fe_2O_3 золь-гель методом

Цель работы: получение нанопорошка оксида железа осаждением из коллоидного раствора (двумя способами).

Задание:

- провести расчеты количеств исходных веществ, необходимых для получения геля оксида железа;
- получить гелевидный осадок Fe_2O_3 двумя способами и отделить его на вакуум-фильтре;
- провести отжиг осадка Fe_2O_3 с целью получения нанокристаллического порошка.

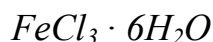
Порядок выполнения работы

Первый способ: к 300 мл кипящей воды при перемешивании медленно прибавляют по каплям с помощью пипетки 20 мл 0,5 М раствора FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. После введения соли кипячение продолжается 3–5 мин, при этом раствор имеет коричневый цвет и не изменяет его при охлаждении. При кипении раствора, содержащего $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ или FeCl_3 , происходят процессы гидролиза солей, в результате которых получается золь гидроксосоединений железа (III).

Полученный золь охлаждают до комнатной температуры, а затем к нему при перемешивании добавляют 0,5 М раствор аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Fe^{3+} . Образовавшийся гель перемешивают в течение 10–15 мин. После отделения на вакуум-фильтре гелевидные осадки промывают несколько раз дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- (проба по реакции с AgNO_3 , в случае если исходной солью является FeCl_3) и высушивают при комнатной температуре до постоянной массы.

Наночастицы Fe_2O_3 получают отжигом осадка на воздухе при 350–400 °С в течение 2 ч. Данные просвечивающей электронной микроскопии ЭМВ – 100 БР показывают, что средний размер получаемых таким способом частиц составляет порядка 30–50 нм.

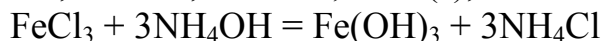
Пример расчета при использовании в качестве исходного вещества



1. Рассчитываем количество вещества и массу, которые необходимо взять для проведения синтеза:

$$n = C_M \cdot V = 0,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,01 \text{ моль,}$$

$$m(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \cdot 270,2966 = \mathbf{2,7030 \text{ (г)}},$$



2. Рассчитываем объем 28 %-го раствора аммиака ($\rho = 0,903 \text{ г/мл}$):

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = 3n(\text{FeCl}_3) = 3 \cdot 0,01 = 0,03 \text{ моль.}$$

$$m(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,03 \cdot 35 = 1,05 \text{ (г).}$$

$$m_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,05 \cdot 100 / 28 = 3,75 \text{ (г).}$$

$$V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{OH}) = m / \rho = 3,75 / 0,903 = 4,15 \text{ (мл).}$$

Для полного осаждения катионов Fe^{3+} количество аммиака берут в избытке (в данном случае в 1,3 раза больше по сравнению с количеством, необходимым для полного осаждения катионов), т. е. $4,15 \cdot 1,3 = 5,4 \text{ мл}$.

Второй способ: наночастицы Fe_2O_3 получают по схеме, аналогичной описанной в первом способе, с тем отличием, что кипящую воду заменяют холодной водой (температура воды составляет приблизительно 0 °С). К 300 мл холодной воды при перемешивании по каплям с помощью пипетки медленно прибавляют 20 мл 1 М раствора соли железа (III). При этом коллоидный раствор имеет оранжевый цвет. Затем к реакционной смеси

при перемешивании добавляют 0,5 М водный раствор аммиака. При этом золь быстро переходит в гель, имеющий темно-оранжевый цвет. Полученный гель перемешивают в течение 15 мин, после отделения на вакуум-фильтре осадки промывают несколько раз дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре до постоянной массы.

Нанопорошки Fe_2O_3 образуются прокаливанием на воздухе при 350–400 °С в течение 2 ч.

Требования к отчету по лабораторной работе № 1

В отчете должны быть приведены:

- краткое описание хода работы;
- расчеты количеств исходных веществ, необходимые для получения геля;
- уравнения реакций протекающих процессов.

Лабораторная работа № 2

Синтез наночастиц CoFe_2O_4 золь-гель методом

Цель работы: получение наночастиц CoFe_2O_4 совместным осаждением из коллоидных растворов.

Задание:

- провести расчеты количеств исходных веществ, необходимых для получения геля CoFe_2O_4 ;
- получить гелевидный осадок CoFe_2O_4 и отделить его на вакуум-фильтре;
- провести отжиг осадка CoFe_2O_4 с целью получения нанокристаллического порошка.

Порядок выполнения работы

Нанокристаллический CoFe_2O_4 синтезируют совместным осаждением гидроксидов Co^{2+} и Fe^{3+} . В качестве исходных компонентов используют водные растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NaOH и дистиллированную воду.

К 300 мл воды при перемешивании магнитной мешалкой добавляют 50 мл 0,05 М смеси растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с мольным соотношением катионов $\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$. Затем в кипящий раствор по каплям при перемешивании добавляют водный раствор NaOH в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Co^{2+} и Fe^{3+} . Совместно осажденные гидроксиды перемешивают в течение 5 мин.

После отделения на вакуум-фильтре осадки промывают дистиллированной водой и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре.

Конечный продукт (нанопорошок) получают путем термообработки обезвоженного осадка на воздухе в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 60 мин.