

**Молодцова Мария Юрьевна**

**Синтез и термическое разложение  
основного карбоната цинка  
состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., проф. Добрыдnev С.В.

**Москва – 2017**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1. Анализ мирового рынка оксида цинка.....	9
1.2. Области применения ультрадисперсного оксида цинка.....	13
1.3. Методы получения ультрадисперсного оксида цинка.....	18
1.3.1. Физические методы.....	19
1.3.2. Химические методы.....	23
1.3.2.1. Электрохимический метод.....	23
1.3.2.2. Микроэмульсионный метод.....	25
1.3.2.3. Метод осаждения.....	28
1.3.2.4. Сольвотермальный метод.....	29
1.3.2.5. Золь-гель метод.....	32
1.4. Гидротермальный синтез основных карбонатов цинка.....	34
1.5. Общие закономерности процессов термического разложения основных карбонатов цинка.....	35
1.6. Выводы из литературного обзора.....	36
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	39
2.1. Методика получения основного карбоната цинка.....	39
2.2. Реактивы и материалы.....	41
2.3. Методика определения карбонат-ионов в основном карбонате цинка.....	42
2.4. Методика проведения газовольнометрических измерений.....	44
2.5. Методика изучения кинетики взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде.....	47
2.6. Методика получения ультрадисперсного оксида цинка.....	50
2.7. Методика проведение седиментационного анализа.....	51

2.8. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных.....	59
2.9. Физико-химические методы анализа.....	60
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	65
3.1. Термодинамический анализ реакций образования основных карбонатов цинка в аммиачно-карбонатных водных растворах.....	65
3.2. Расчет степени превращение оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .....	70
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	74
4.1. Кинетика образования основного карбоната цинка.....	74
4.2. Обсуждение экспериментальных данных по термическому разложению основного карбоната цинка стехиометрического состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .....	83
4.3. Исследование влияния агрегативной устойчивости порошков ультрадисперсного оксида цинка.....	90
ВЫВОДЫ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	107

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ОКЦ – основные карбонаты цинка

ОКМ – основные карбонаты металлов

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РТИ – резинотехнические изделия

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ФЛ – фотолюминесценция

## ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка находит широкое применение в химической [1-2], электронной [3], медицинской [4-5], фармацевтической [6], косметической [7] и в других областях промышленности. Ультрадисперсный оксид цинка наиболее широко используется в качестве катализаторов и хемосорбентов [8-10], а также для создания устройств отображения информации (светодиоды, прозрачные проводники) [11], солнечных батарей [12], гибких экранов [13], световых панелей [14], газовых сенсоров [15], самоочищающихся поверхностей и бактерицидных покрытий [16]. В настоящее время ведется поиск новых физико-химических свойств данного наноматериала и, соответственно, возможностей его последующего функционального использования. В связи с перспективностью применения ультрадисперсных частиц оксида цинка существует необходимость в создании и разработке методов их синтеза.

В настоящее время используются различные методы получения ультрадисперсных частиц оксида цинка, которые можно разделить на физические [17-26] и химические [27-76]. Физические методы заключаются в интенсивном тепловом или силовом воздействии на исходный материал и требуют применения специального оборудования для поддержания высоких давления и температуры. К химическим относятся методы осаждения, микроэмульсионный, гидро- и сольвотермальный, золь-гель и термическое разложение, которые не требуют использования сложного технологического оборудования.

Для получения ультрадисперсных частиц оксида цинка методом термического разложения предпочтительно использование в качестве исходного сырья гидратно-карбонатных соединений цинка, так как побочными продуктами термоллиза являются только диоксид углерода и пары воды. Термоллиз гидроксида или карбоната цинка позволяет получать оксид цинка с размером частиц более 100 нм, а основных карбонатов цинка (ОКЦ) – от 10 до

50 нм. Получение ОКЦ в аммиачно-карбонатных растворах с применением в качестве исходного сырья оксида цинка позволяет исключить из технологического процесса стадию тщательной отмывки осадков от водорастворимых соединений.

Обобщая выше изложенное, можно сделать вывод, что разработка технологии получения ультрадисперсных частиц оксида цинка термическим разложением основных карбонатов цинка является актуальной.

Тематика работы соответствует перечню приоритетных направлений науки и техники, утвержденному Указом Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899 в разделе 2 «Индустрия наносистем».

**Цель работы:** разработка синтеза основного карбоната цинка постоянного стехиометрического состава и изучение физико-химических закономерностей процессов его термического разложения для получения ультрадисперсных частиц оксида цинка.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. синтезировать ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  (гексагидроксодикарбонат пентацинка) взаимодействием грубодисперсного оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде;
2. получить кривые распределения частиц по размерам грубодисперсного оксида цинка и ОКЦ на основании данных седиментационного анализа;
3. рассчитать методом сравнительного расчета стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов цинка, отсутствующие в термодинамических базах данных, стехиометрических составов  $Zn_2CO_3(OH)_2$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ;
4. исследовать кинетику образования ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  взаимодействием грубодисперсного оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде в суспензионных условиях;

5. изучить процессы термического разложения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  газовольнометрическим и термогравиметрическим методами;
6. определить влияние температуры и времени изотермической выдержки процесса термического разложения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  на средний размер частиц ультрадисперсного оксида цинка;
7. исследовать агрегативную устойчивость порошков ультрадисперсного оксида цинка.

**Научная новизна.** Впервые суспензионным методом взаимодействием оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде синтезирован основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  и изучена кинетика процесса его образования. На основании проведенных кинетических и потенциометрических исследований предложен механизм образования ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Установлено влияние температуры и времени изотермической выдержки процесса термического разложения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  на средний размер частиц кристаллитов ультрадисперсного оксида цинка.

**Практическая значимость работы.** Синтезирован основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  по оригинальной методике. Получены эмпирические зависимости стандартных энергий Гиббса образования основных карбонатов металлов  $\Delta_f G^\circ(298)$ , которые позволяют рассчитать стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов двухвалентных металлов. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов цинка, отсутствующие в термодинамических базах данных, стехиометрических составов  $Zn_2CO_3(OH)_2$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ . Получен ультрадисперсный оксид цинка со средним размером частиц 20 – 30 нм термическим разложением ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

Полученные результаты работы могут быть использованы в производстве ультрадисперсного оксида цинка на таких предприятиях, как ОАО «НИАП - катализатор», ОАО «НАК АЗОТ», ОАО «КуйбышевАзот», ОАО «Сибметахим», ОАО «Невинномысский Азот», ОАО «Полема», Clariant AG, ООО «Джонсон Матти Катализаторы».

Практическая значимость работы подтверждена выдачей двух патентов на изобретение № 2490209 от 20.08.2013 г., № 2580731 от 10.04.2016 г.<sup>1,2</sup>

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением исследований с использованием широкого спектра физико-химических методов анализа (газовольюмометрия, потенциометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)), статистической обработкой результатов экспериментов, а также воспроизводимостью опытных данных.

---

1 Способ получения основных углекислых солей цинка: пат. 2490209 Рос. Федерация. № 2012109708/05; заявл. 15.03.2012; опубл. 20.08.2013, Бюл. №4. 12 с.

2 Способ получения ультрадисперсного оксида цинка: пат. 2580731 Рос. Федерация. № 2014124086/05; заявл. 11.06.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. №10. 10 с.



## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Анализ мирового рынка оксида цинка

Развитие рынка нанотехнологий затрагивает все области промышленности: медицинскую, энергетическую, химическую, косметическую, машиностроение и многие другие. Поэтому в настоящее время большое число научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ посвящено созданию и исследованию различных наноматериалов и наносистем.

По данным маркетинговой компании BCC Research [77] объем продаж продуктов нанотехнологий в 2015 году достиг 26 млрд. долларов с ежегодными темпами роста в 11,1%.

О перспективах промышленного использования наноразмерных материалов в России можно судить по рекомендациям группы Роснано. По данным Роснано на рынке нанопорошков одно из лидирующих мест принадлежит оксиду цинка [78].

В производстве и потреблении цинка значимая доля отводится оксиду цинка. Из общего объема мирового производства цинка, который оценивается примерно в 10,5-11 млн. тонн в год, около 8% расходуется на получение оксида цинка<sup>3</sup>.

По данным [79] годовое использование оксида цинка в Европе составляет примерно 320-350 тыс. тонн. По состоянию на начало 2011 г. российский сегмент производства оксида цинка оценивался порядка 30 тыс. тонн, что составляет менее 10% от его годового потребления на Европейском рынке [80]. В период с 2009 по 2010 гг. российские производители увеличили объем

---

<sup>3</sup> Добрыдnev С. В., Молодцова М. Ю., Соломатина Ю. А., Попов С. А. Анализ динамики мирового роста и потребления оксида цинка // Химическая промышленность сегодня. 2013. Вып. 2. С. 6 – 9.

производства оксида цинка приблизительно на 40%. По данным [79] в 2011 г. ООО «Эмпилс-Цинк» (Южный ФО) повысил объемы своего производства оксида цинка на 34%, а ООО «Беллит» и ООО «Нанокорунд» (Приволжский ФО) – более чем на 20%, Челябинский химзавод «Оксид» (Уральский ФО) увеличил объемы только на 12%, а ОАО Липецкий завод «Химпродукт» (Центральный ФО) – всего на 4,2%.

Относительно небольшие (даже по сравнению с объемом потребления оксида цинка в Европе) объемы производства оксида цинка в РФ можно объяснить как высокими ценами на цинковое сырье, так и малой развитостью производственной инфраструктуры.

Различные изменения в структуре производства оксида цинка в России и в мире связаны со спросом на данный продукт, но сам рынок оксида цинка рассматривается как стабильный. Факторами, которые влияют на рынок, являются изменения объемов поставок оксида цинка из КНР и сезонные, либо макроциклические, колебания спроса на резинотехнические изделия (РТИ).

По способу использования на международных рынках выделяют четыре основные марки оксида цинка [81]:

1. Red Seal – используется в шинной промышленности;
2. Green Seal – используется в производстве РТИ, стекольном и химическом;
3. Pharma – используется в электронике и медицине;
4. Neige – используется в производстве высококачественных РТИ, пищевых добавок, керамики, химреактивов и имеет по сравнению с предыдущей маркой более высокое содержание кадмия и свинца.

Таким образом, рынок оксида цинка фактически разделен на два сегмента<sup>4</sup>:

---

<sup>4</sup> Добрыднев С. В., Молодцова М. Ю., Соломатина Ю. А., Попов С. А. Анализ динамики мирового роста и потребления оксида цинка // Химическая промышленность сегодня. 2013. Вып. 2. С. 6 – 9.

1. в первом сегменте оксид цинка используется в качестве сырья в производствах шин, РТИ, удобрений, кормовых добавок, керамики и стекла, красок, пигментов и характеризуется низкими требованиями к качеству;
2. во втором сегменте оксид цинка используется в медицине, фармацевтике, при производстве топливных смазок и присадок, бумаги и в других отраслях, которые предъявляют высокие требования к качеству.

Прогноз объемов потребления оксида цинка в 1-м сегменте достаточно предсказуем и коррелируется с динамикой рынка шин, РТИ, красок, керамики и стекла. В настоящее время объем потребления оксида цинка в данном сегменте не превышает 10-12% от его общего производства. Любые изменения на рынках этих продуктов могут сказываться как на объемах потребления ими оксида цинка, так и на особенностях перераспределения объемов производства между этими рынками.

За последнее десятилетие отмечается появление значительного количества новых, в том числе – инновационных, продуктов, использующих в своем производстве оксид цинка с заданным размером частиц, поэтому оценить емкостные характеристики его потребления в полной мере достаточно сложно.

Таким образом, 2-й сегмент рынка представляет особый интерес для изучения. Достаточно прогнозируемыми направлениями применения ультрадисперсных частиц оксида цинка являются:

1. фармацевтическая промышленность: оксид цинка обладает хорошим подсушивающим эффектом и бактерицидным действием, блокирует рост и жизнедеятельность микроорганизмов, обеспечивает сужение кожных пор, участвует во многих метаболических процессах в клетках, таких как регенерация, используется как действующее вещество в мягких лекарственных формах, входит в состав цинковой и салицилово-цинковой паст (пасты Лассара), мази Теймурова, суппозиториев «Анастезол» и т.д. [82];
2. медицинская промышленность, стоматология: оксид цинка используется для создания различных абразивных паст и стоматологических цементов [83];

3. косметическая промышленность: оксид цинка входит в состав кремов для загара как ультрафиолетовый фильтр (UV-filters) [84].

Предприятия, которые функционируют в рассматриваемых секторах рынка, характеризуются относительно стабильными объемами продаж и высокой рентабельностью своей деятельности. В частности, мировой фармацевтический рынок является одним из самых высокодоходных и быстрорастущих секторов экономики. Несмотря на общий спад в мировой экономике, фармацевтический рынок продолжает динамично развиваться: темпы его роста составляют примерно 6-10% в год. В отличие от других отраслей, где чистая прибыль составляет в среднем 5% от общего дохода, в фармацевтике этот индекс достигает 18% в год. Только в 1 полугодии 2010 г. в России производство лекарственных средств увеличилось по сравнению с предыдущим годом на 49%.

Таким образом, динамика мирового производства и потребления оксида цинка характеризуется двумя тенденциями<sup>5</sup>:

1. объемы потребления оксида цинка в секторах экономики, которые характеризуются низкими требованиями к его качеству и к его фракционному составу, в среднесрочной перспективе будут зависеть от тенденций развития рынка шин, РТИ, красок, керамики и стекла;
2. объемы потребления оксида цинка в секторах экономики, которые характеризуются высокими требованиями к его качеству, дисперсионному и фракционному составу, в среднесрочной перспективе будут зависеть от развития инновационных тенденций в этих областях и, в первую очередь, в сфере нанотехнологий.

---

<sup>5</sup> Добрыднев С. В., Молодцова М. Ю., Соломатина Ю. А., Попов С. А. Анализ динамики мирового роста и потребления оксида цинка // Химическая промышленность сегодня. 2013. Вып. 2. С. 6 – 9.

## 1.2. Области применения ультрадисперсного оксида цинка

Разнообразные функциональные свойства ультрадисперсного оксида цинка, такие как диэлектрические, полупроводниковые, оптические, сверхпроводящие, каталитические и многие другие, позволяют использовать его во многих областях промышленности [85-89].

В химической промышленности ультрадисперсный оксид цинка применяют в качестве катализаторов и хемосорбентов.

Низкотемпературные катализаторы синтеза метанола представляют собой тройные и более сложные оксидные системы, в состав которых помимо оксида цинка входят в различных сочетаниях трудновосстанавливаемые, более тугоплавкие по сравнению с оксидом цинка оксиды таких металлов, как хром, алюминий, медь, магний и марганец. Высокая активность Cu-Zn-Cr катализаторов обусловлена образованием между оксидами цинка и меди тонкодисперсной системы [90].

По данным [91] для синтеза метанола при высоком давлении (25-35 МПа) в основном применяют оксидноцинковые катализаторы, активированные оксидом хрома. В настоящее время существует большое разнообразие составов катализатора, но оксидная основа на основе ZnO имеет самую высокую удельную производительность. В сравнении с медьоксидными катализаторами, применяемыми при синтезе низкого давления, цинкоксидные катализаторы требуют более высоких температур синтеза (350-400°C), но менее чувствительны к сере [91].

Ультрадисперсный оксид цинка широко используется для создания промышленных хемосорбентов для очистки газов от сернистых соединений. Показано [92], что хемосорбенты на основе ультрадисперсного оксида цинка имеют высокую степень сероочистки и высокую сероемкость. Оксидноцинковые сорбенты предназначены для тонкой очистки газов от сернистых соединений за счет присоединения серы оксидом цинка. Они

применяются в производствах химических продуктов из природного газа и другого углеводородного сырья, а также в процессах очистки газовых потоков от сернистых соединений в агрегатах по производству аммиака, метанола и технического водорода.

Ультрадисперсный оксид цинка используется для создания лиофобных поверхностей. Материал на рис. 1.1, рассмотренный под электронным микроскопом, представляет собой полимерные ячейки, покрытые ультрадисперсными частицами оксида цинка [93].

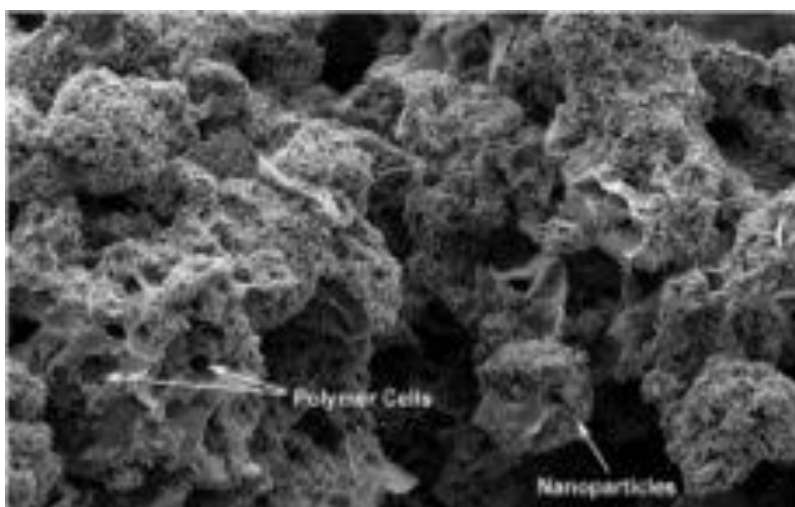


Рис. 1.1. Покрытие на основе ультрадисперсных частиц оксида цинка

Производство синтетических материалов с чрезвычайно лиофобными свойствами (контактный угол более  $150^\circ$  и гистерезис контактного угла менее  $10^\circ$ ) гораздо более сложная задача, чем производство гидрофобных поверхностей с похожими свойствами [94]. Исследователи [94] предложили синтез лиофобного материала на основе оксида цинка, так как он очень слабо взаимодействует как с органикой, так и с водой. Композит состоит из полимерного каркаса, покрытого ультрадисперсными частицами оксида цинка. Полимерные ячейки, в которых кристаллизуется оксид цинка, образуются после нанесения на стеклянную подложку суспензии компонентов в смеси воды и ацетона с последующим высушиванием на воздухе. Наряду с лиофобностью,

данный композит проявляет также супергидрофобные свойства.

Нанопровода оксида цинка в виде гексагональных призм, имеющие длину около 3,5 мкм при диаметре 160 нм, могут найти широкое использование для получения гидрофобных пленок [95]. В работе [95] методом электроосаждения получена пленка, образованная нанопроводами оксида цинка, показанная на рис. 1.2.

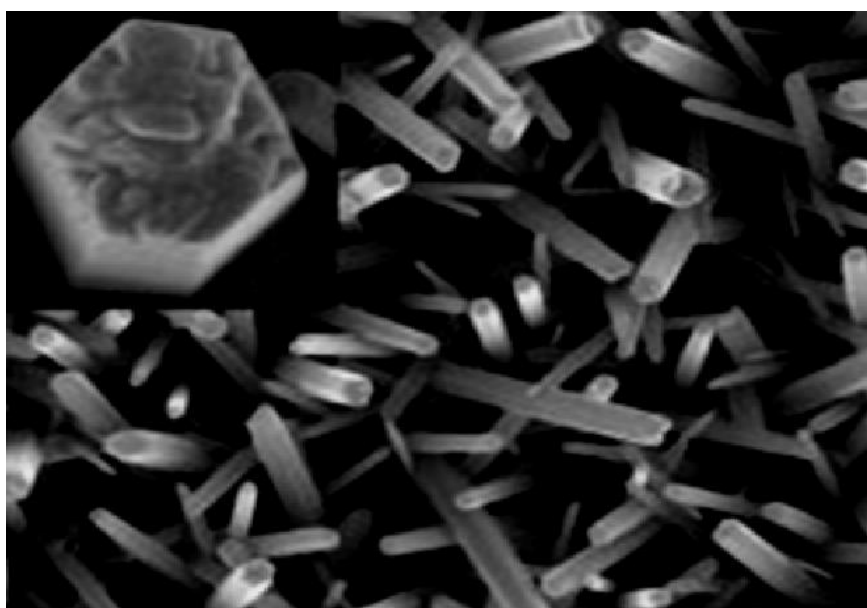


Рис.1.2. Поверхность пленки, образованной нанопроводами ультрадисперсного оксида цинка

Как видно на рис. 1.2, торцы проводов полученной пленки угловатые и неровные, благодаря чему пленка имеет шероховатости как на микро-, так и на наноуровне. Именно это и определяет смачиваемость поверхности. Свежеприготовленная пленка имеет супергидрофильные свойства, при этом угол смачивания составляет практически  $0^\circ$ .

В настоящее время установлено [96], что ультрадисперсный оксид цинка является перспективным материалом для получения на его основе лазерного излучения в УФ-диапазоне при комнатной температуре, благодаря наличию сдвига полосы поглощения в коротковолновую область и увеличению ширины

запрещенной зоны. Ультрадисперсный оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны  $-3,37$  эВ и значительной энергией связи экситонов ( $60$  мэВ), по сравнению с тепловой энергией электронов при комнатной температуре ( $26$  мэВ) [96]. Поэтому в сфере оптоэлектроники и спинтроники перспективным является использование ультрадисперсного оксида цинка при изготовлении жидких магнитных полупроводников [97].

Известно [98], что на основе нанопроволок оксида цинка разработан новый лазер, который находит широкое применение в различных областях – от уничтожения вирусов до повышения емкости DVD-дисков. Помимо этого показано [99], что, благодаря очень малому диаметру лазерного луча, данный лазер может найти применение в модификации свойств живых клеток, их лечении и удалении.

Ультрадисперсный оксид цинка используется для создания солнечных батарей. Технология производства солнечных батарей на пластиковой подложке заключается в нанесении тонкой плёнки пористого материала, который предварительно пропитывают различными красителями. Установлено [100], что чем выше содержание красителя, тем более высокое значение имеет коэффициент полезного действия устройства. Несмотря на пропитку пористого материала, полученная конструкция остаётся жёсткой, но появление больших количеств изгибов приводит к образованию трещин, что снижает срок службы устройства и его эффективность [100]. Поэтому исследователями [101] предложено модифицировать поверхность нанопроводов оксидом цинка. Применение ультрадисперсных частиц оксида цинка на поверхности нанопроводов позволило увеличить общую эффективность работы солнечной батареи практически в 2 раза, при этом после изгибов вольтамперные характеристики устройства практически не изменились [101]. В работе [102] проведён ряд экспериментов по изгибу изготовленной солнечной батареи, созданной на основе нанопроводов, модифицированных ультрадисперсным



оксидом цинка. Результаты данной работы свидетельствуют о незначительных изменениях свойств после 2000 изгибов. На рис. 1.3 представлены микрофотографии полученных нанопроводов оксида цинка.

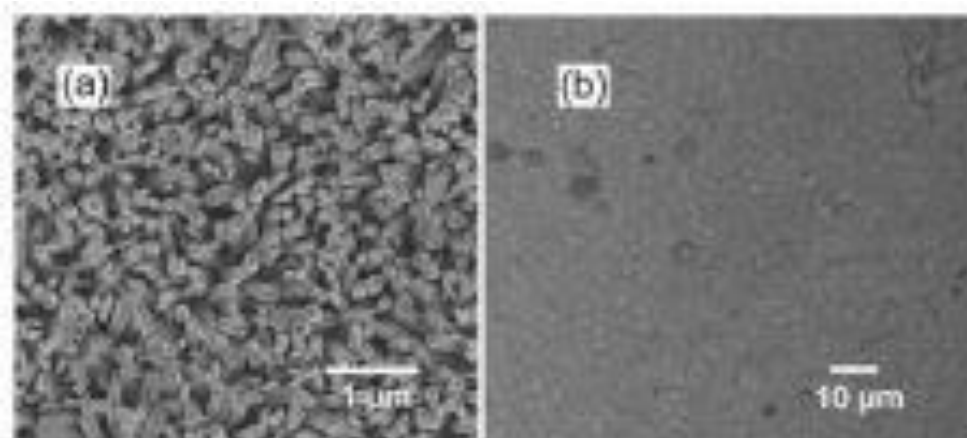


Рис. 1.3. Изображения нанопроводов оксида цинка, выращенных на пластиковой подложке с помощью низкотемпературного гидротермального синтеза:  
(a) – только полученный образец;  
(b) – образец после 2000 изгибов с радиусом 5 мм

В последнее время возрастает интерес ученых к разработке неорганических безкремниевых батарей [102], которые представляют собой гетероструктуры из тонких слоев цианида меди и сульфида индия, нанесенных на наностержни оксида цинка. Такие гетероструктуры можно использовать при повышенных температурах [102].

Ультрадисперсный оксид цинка используется для создания газовых сенсоров [103], которые при комнатной температуре обладают высокой чувствительностью, благодаря высокой удельной поверхности. Оксид цинка, благодаря своей химической стабильности, находит применение как стабильный эмиссионный источник в газовых сенсорах взамен углеродных нанотрубок [104].

Известно [105], что ультрадисперсный оксид цинка имеет высокую

фотокаталитическую активность, благодаря чему широко используется для создания бактерицидных покрытий и самоочищающихся поверхностей.

Способность частиц оксида цинка к рассеянию электромагнитных волн может применяться при производстве специальных тканей для изготовления камуфляжной одежды, неидентифицируемой в широком диапазоне частот (от радио до ультрафиолета), необходимой при проведении военных или антитеррористических операций [106].

В настоящее время ведется поиск новых физико-химических свойств ультрадисперсного оксида цинка и, соответственно, возможностей его последующего функционального использования, поэтому существует необходимость в создании и разработке методов синтеза данного наноматериала.

### 1.3. Методы получения ультрадисперсного оксида цинка

Методы получения ультрадисперсного оксида цинка можно разделить на две основные группы: физические [17-26] и химические [27-76]. Физические методы заключаются в интенсивном тепловом или силовом воздействии на исходный материал и требуют применения специального оборудования для поддержания высоких давления и температуры. К химическим относятся методы осаждения, микроэмульсионный, гидро- и сольво-термальный, золь-гель и термическое разложение, которые не требуют использования сложного технологического оборудования.

### 1.3.1. Физические методы

В настоящее время известны следующие физические методы получения ультрадисперсных частиц оксида цинка:

1. Механическое диспергирование порошков оксида цинка низкой дисперсности заключается в уменьшении среднего размера частиц, повышении их качества и увеличения стоимости конечного продукта [17]. Использование данного метода увеличивает себестоимость готового продукта за счет повышения энергозатрат и интенсивного износа различных частей технологического оборудования при длительном измельчении порошков, который обусловлен высокой твердостью и абразивностью оксида цинка. Таким образом, ультрадисперсный оксид цинка загрязняется разнообразными продуктами износа, уменьшаются чистота и качество конечного продукта, что заметно снижает ценность продукции, несмотря на значительное увеличение дисперсности.

2. Плазмохимический синтез ультрадисперсного оксида цинка осуществляется взаимодействием плазмы с обрабатываемым веществом, что вызывает плавление, диспергирование, испарение, а затем восстановление и синтез продукта оксида цинка с размером частиц до нанометров. Размеры получаемого оксида цинка можно варьировать от 10 нм до 100 нм [18].

В работе [19] экспериментально исследованы характер структуры и показатель преломления тонких пленок оксида цинка, выращенных в реактивной газоразрядной плазме. Реакция, протекающая на подложке, и рост пленки происходят в условиях полной или частичной ионизации реагентов, при этом термический нагрев пленок полностью отсутствует. Энергия рекомбинации и кинетическая энергия ионов активируют процесс роста. При определенных концентрациях рекомбинирующих ионов пленки не подвергаются деструкции и приобретают новые структурные и электрооптические свойства.

3. Метод импульсного лазерного осаждения заключается в получении пленок оксида цинка, легированных азотом и фосфором, при различных условиях напыления [20]. Термический обжиг проводят для серий пленок с различным процентным содержанием азота и фосфора, полученных в вакууме в атмосфере  $N_2O$ ,  $O_2$ . В работе [21] исследована зависимость фотолюминесценции (ФЛ) пленок оксида цинка от времени термического обжига при  $500^\circ C$  в различных спектральных областях. Пленки, легированные азотом, имеют спектр ФЛ в ультрафиолетовой области спектра, амплитуда сигнала которого в процессе обжига проходит через максимум, а после 120 минут обжига полностью исчезает. Свечение пленок оксида цинка в зеленой области спектра (вакансии кислорода) монотонно снижается со временем обжига. В процессе обжига появляется полоса излучения в красной области спектра (около 630 нм), что свидетельствует о появлении замещений кислорода молекулярным азотом. Показано [21], что ФЛ линейно возрастает с увеличением температуры обжига от  $400$  до  $600^\circ C$ . В работе [21] установлено, что оптимальная температура обжига пленок оксида цинка составляет  $600^\circ C$ .

4. Метод магнетронного распыления цинковой мишени в среде аргона с кислородом ( $10\% Ar, 90\% O_2$ ) используется для получения пленок оксида цинка при давлении  $0,7$  Па и различных режимах распыления и осаждения [22]. В работе [22] полученные нелегированные пленки оксида цинка толщиной  $0,35-1,5$  мкм отличаются высокой воспроизводимостью значений удельного сопротивления, микроструктурных и оптических свойств. Типичная микрофотография скола исследованных пленок оксида цинка представлена на рис. 1.4. Из рис. 1.4 видно, что пленкообразующие кристаллы в объеме покрытия организованы в колонны, которые начинаются у поверхности аморфной подложки и продолжают вплоть до поверхности покрытия.

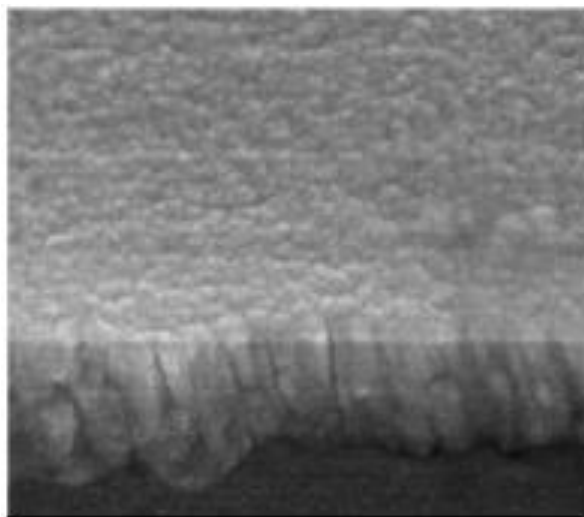


Рис. 1.4. ПЭМ-фотография микрорельефа вертикального сечения ZnO пленки,  $\times 50000$

В работе [23] покрытия на основе оксида цинка получают осаждением на установке с вакуумной камерой и турбомолекулярным насосом. Толщину слоя регулируют длительностью процесса магнетронного распыления. Катоды магнетронов представляют собой диски из серебра и композиции ZnO : (3,5 ат. %) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Распыление серебра осуществляется в импульсном режиме при частоте повторения 40 кГц, а распыление керамической мишени ZnO : Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в режиме постоянного тока. Для равномерного нанесения покрытий по длине подложки осуществляется их вращение вокруг оси вакуумной камеры. Такой способ распыления позволяет получать покрытия на основе ультрадисперсного оксида цинка толщиной 20 – 40 нм.

5. Метод термического распыления заключается в распылении коллоидного раствора и металлического цинка в поток инертного газа в атмосфере аргона при нормальном давлении для образования ультрадисперсных частиц оксида цинка на кремниевой подложке [24]. Для реализации метода термического распыления [24] используется трубчатая графитовая печь, нагреваемая по специальной программе электрическим током в атмосфере инертного газа аргона.

Исследователями [25] установлены основные закономерности

образования ультрадисперсных частиц оксида цинка на кремниевой подложке при термическом распылении соответствующего порошка и металлического цинка в поток инертного газа. В работе [25] распыление металлического цинка в графитовой печи осуществлялось при температуре от 1000 до 2500°C. Полученные порошки оксида цинка содержат в основном нанопроволоки и пластинки.

6. Пиролиз диспергированных ультразвуком аэрозольных частиц позволяет получать тонкие пленки оксида цинка из растворов его солей [26]. При работе ультразвукового генератора над поверхностью раствора образуется аэрозоль, состоящий из ультрадисперсных капель размером несколько микрометров. При быстром нагреве капель растворитель испаряется, и соль цинка разлагается. Следует отметить, что в этом случае гомогенизация осуществляется на молекулярном уровне, поскольку распыляется истинный раствор. При получении тонких пленок оксида цинка на определенных подложках возникают особые требования к месту расположения подложки. Установлено [26], что если подложка находится в установке на уровнях, соответствующих начальным этапам процесса, то на ней оседает испаряющийся раствор и происходит рост пленки из обычного раствора. Если подложка расположена на уровнях, соответствующих конечной стадии процесса, то на ней формируются кристаллические частицы оксида цинка и вместо пленки образуется рыхлый осадок, представляющий собой ультрадисперсный порошок. Поэтому для получения плотной пленки необходимо разместить подложку в зоне промежуточной стадии процесса, т.е. на этапах разложения, кристаллизации и роста зерен.

### 1.3.2. Химические методы

#### 1.3.2.1. Электрохимический метод

Электрохимический метод заключается в образовании столбчатой структуры ультрадисперсного оксида цинка из водных растворов водорастворимых солей.

В работе [27] в качестве подложек используют стекло с проводящим прозрачным слоем оксида индия, легированного оксидом олова. Подложки предварительно промывают в водном растворе карбоната натрия, деионизованной воде, изопропиловом спирте. Столбчатая структура оксида цинка получена потенциостатическим электрохимическим осаждением при потенциале  $-0,95$  В из водного раствора хлорида цинка с использованием различных концентраций. В качестве фонового электролита использован раствор хлорида калия. После насыщения поверхности гидроксидными ионами  $\text{OH}^-$  в течение 30 минут в раствор добавляют раствор хлорида цинка. В этом случае гидроксидные ионы вступают в реакцию с ионами цинка  $\text{Zn}^{2+}$ , и на поверхности происходит образование оксида цинка.

В работе [28] показано, что при большей концентрации (1 ммоль и 5 ммоль) хлорида цинка наблюдается уменьшение плотности тока. При использовании концентраций хлорида цинка больших 5 ммоль наблюдается восстановление частиц оксида цинка на подложке.

Плотность заполнения поверхности столбчатыми кристаллитами зависит от концентрации хлорида цинка в водном растворе. Наибольший размер столбиков оксида цинка наблюдается для концентрации 5 ммоль (высота  $\sim 300$  нм, диаметр  $\sim 170 - 300$  нм), тогда как для концентраций 1, 0,5 и 0,1 ммоль размер кристаллитов меньше (высота  $\sim 300$  нм, диаметр  $\sim 90 - 200$  нм) и не зависит от концентрации хлорида цинка в водном растворе.

На рис. 1.5 приведены электронно - микроскопические изображения

подложки в исходном состоянии перед электрохимическим осаждением (рис. 1.5 а, б) и после осаждения (рис. 1.5 в–е) [28].

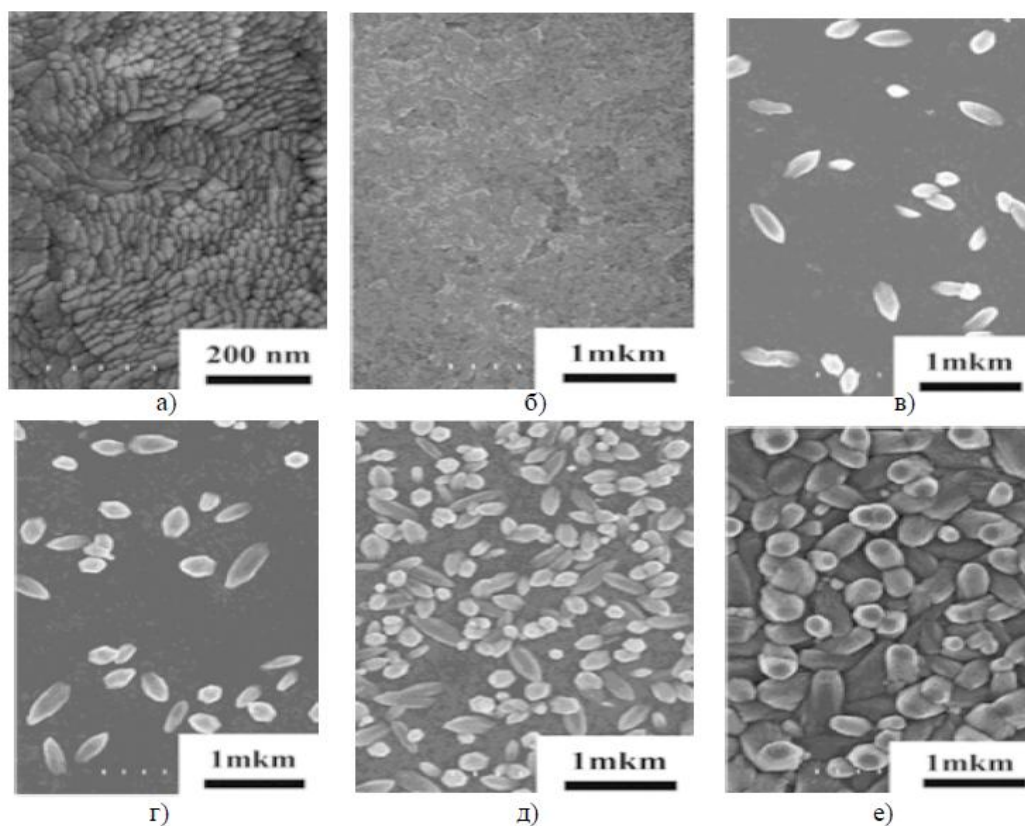


Рис. 1.5. Электронно-микроскопические изображения пленки (а, б) и оксида цинка (в – е), осажденного при различной концентрации хлорида цинка в растворе

Из рис. 1.5 видно, что столбики оксида цинка ориентированы по-разному относительно подложки. С увеличением концентрации хлорида цинка увеличивается доля столбиков, ориентированных базисной плоскостью параллельно подложке.

В работе [29] показано, что в зависимости от типа точечных собственных дефектов нелегированного оксида цинка в его спектре люминесценции при комнатной температуре преобладает экситонное (с максимумом при 3,24 эВ), зеленое (с максимумом при 2,43 эВ) или красное (с максимумом при 1,9 эВ) свечение. Зеленую полосу люминесценции связывают с донорно-акцепторной



рекомбинацией, когда переходы электронов осуществляются внутри донорно-акцепторной пары, где донором является вакансия кислорода, а акцептором – примесный или собственный дефект (дырка, образовавшаяся в валентной зоне при поглощении фотона). Сильным акцептором является кислород, внедренный в подрешетку цинка. Оранжевая и красная полосы свечения ассоциируются с переходами с глубоких уровней, связанных с примесными или собственными дефектами. В работе [29] люминесценцию оксида цинка в оранжево-красной области связывают с избытком кислорода, при котором отсутствует зеленое свечение. Чистота использованных в работе [29] реагентов позволяет исключить влияние примесей на наблюдающуюся фотолюминесценцию. Установленное смещение пика ФЛ в сторону длинных волн может быть связано со снижением вклада зеленой эмиссии. Такое снижение возможно из-за увеличения размеров столбиков оксида цинка при повышении концентрации хлорида цинка в водном растворе. Преобладание оранжево-красного свечения при ФЛ оксида цинка со столбчатой структурой может быть связано как с текстурой пленки оксида цинка, так и с избытком кислорода.

Таким образом, задавая определенную концентрацию хлорида цинка в водном растворе для электрохимического осаждения оксида цинка, можно варьировать параметры пленок оксида цинка в зависимости от их функционального назначения.

#### 1.3.2.2. Микроэмульсионный метод

Микроэмульсии - многокомпонентные жидкие коллоидные системы (микрогетерогенные жидкости), которые характеризуются термодинамической устойчивостью и образуются самопроизвольно при смешении двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Мицелла является структурной единицей

микроэмульсии [30].

Для синтеза ультрадисперсных частиц оксида цинка данным методом используют обратные микроэмульсии, в которых мицеллы выполняют роль нанореакторов. Методика синтеза состоит из двух этапов. На первом этапе готовят две микроэмульсии, одна из которых содержит раствор соли цинка, а другая – осадитель. На втором этапе микроэмульсии перемешивают, в результате чего происходит раскрытие и слияние мицелл [31].

В качестве растворенных солей цинка используют нитрат [32], ацетат [33] или другие органические производные металла. В работе [34] в качестве исходной растворенной соли применяют этилат цинка, а в качестве полярного растворителя - абсолютированный этанол.

В качестве ПАВ в процессе синтеза ультрадисперсных частиц оксида цинка используют:

1. СТАВ (цетилтриметиаммоний бромид) [35];
2. АОТ (натриевая соль ди-(2-этил)гексилового эфира сульфоянтарной кислоты) [36];
3. Тритон Х-100 (неионогенное ПАВ, которое имеет в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилфенол) и гидрофильный фрагменты (из остатков оксида этилена, в количестве 9-10) [37]) [38].

В работе [39] для синтеза ультрадисперсного оксида цинка микроэмульсионным методом используют две микроэмульсии различного состава АОТ : глицерин : гептан в соотношениях 5:5:90 по массе и АОТ : глицерин : гептан в соотношениях 30:5:65 по массе. В результате получают ультрадисперсные частицы оксида цинка различной формы, представленные на рис. 1.6.

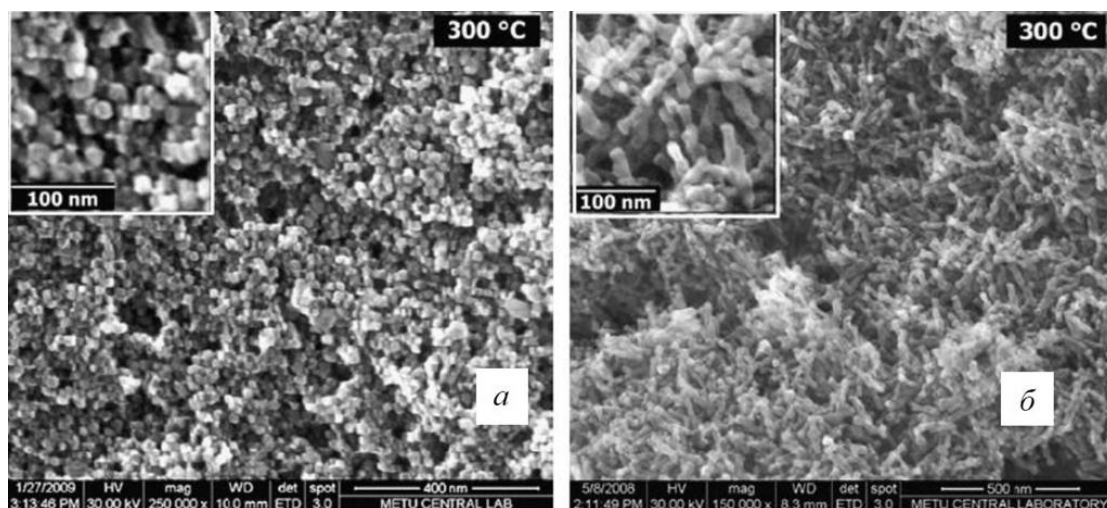


Рис. 1.6. СЭМ-микрофотографии частиц ZnO, полученных из эмульсий:  
 а – АОТ : глицерин : гептан в соотношениях 5:5:90 по массе;  
 б – АОТ : глицерин : гептан в соотношениях 30:5:65 по массе

Как видно из рис. 1.6, в первом случае получены сферические частицы, во втором – стержни. В работе [39] установлено, что использование ПАВ с различной структурой приводит к образованию мицелл различного строения, соответственно, происходит образование наноразмерных частиц оксида цинка разнообразной формы и размеров.

В работе [40] авторы получают наноразмерные частицы оксида цинка с использованием ПАВ 2-нонилфенилполиэтиленгликолевого эфира ( $C_9H_{19}-C_6H_4-(OC_2H_4)_n-OH$ ) с различным количеством этоксиэтиленовых групп ( $n = 2-15$ ). Установлено [40], что увеличение числа этоксиэтиленовых групп приводит к уменьшению среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка.

Основными достоинствами микроэмульсионного метода является возможность управления физико-химическими свойствами ультрадисперсного оксида цинка на стадии формирования мицелл, а также экологическая безопасность, простота и возможность получения однородных по размерам ультрадисперсных частиц оксида цинка [39]. Недостатками данного метода являются применение дорогостоящих ПАВ и недостаточная изученность химической кинетики в нанореакторах.

### 1.3.2.3. Метод осаждения

Осаждение – это образование твердого компонента в растворе в ходе химической реакции. Суть данного метода заключается в выделении малорастворимого соединения из растворов или расплавов химических компонентов. Получение ультрадисперсного оксида цинка через химическое осаждение и дальнейшее термическое разложение имеет широкие химические и технологические возможности, что позволяет синтезировать наноразмерные частицы оксида цинка с различной морфологией и размерами.

Роль осадителей играют как органические, так и неорганические соединения. В качестве растворимых солей цинка используют нитрат [41] и ацетат [42], поскольку в этих случаях при прокаливании в продукте не остается примесей, так как происходит полное разложение соединений на газообразные продукты.

В работе [43] в качестве водорастворимой соли цинка используют сульфат. В этом случае для удаления сульфат-ионов полученный порошок многократно промывают водой или водно-спиртовым раствором. В качестве неорганических осадителей могут использоваться гидроксиды щелочных металлов: натрия, калия, лития, и гидроксид аммония, карбонаты натрия и аммония, а также первичные, вторичные и третичные амины или мочевины.

Широко применим метод осаждения ультрадисперсного оксида цинка из спиртовых растворов. Это простой и относительно дешевый способ, который позволяет получить ультрадисперсные частицы оксида цинка в очень узком диапазоне размеров [44]. В работе [45] синтез ультрадисперсных частиц оксида цинка размером меньше 10 нм проводится из спиртовых (метанол, этанол и 2-метоксиэтанол) растворов ацетата цинка, нагреванием до 333 К без применения щелочи в качестве осадителя.

В ряде работ [44-47] установлено, что удельная поверхность порошка оксида цинка зависит от природы ПАВ.

В работе [46] при синтезе ультрадисперсного оксида цинка с использованием гидроксида натрия в качестве осадителя роль структурообразующих агентов играют различные высокомолекулярные органические соединения. Полиакриловую кислоту с молекулярной массой 2000 и 10000, а также додецилсульфат используют в качестве анионных полиэлектролитов. Поливинилпирролидон с молекулярной массой 8000 и 40000, D-фруктоза и гидроксипропилметилцеллюлоза используют как неионогенные ПАВ. Полученные ультрадисперсные порошки оксида цинка исследованы методом адсорбции-десорбции  $N_2$ . Показано, что использование неионогенных ПАВ приводит к незначительному уменьшению удельной поверхности полученного оксида цинка по сравнению с тем оксидом цинка, который был получен без использования ПАВ. Использование ионогенных ПАВ позволяет существенно повысить удельную поверхность порошка.

Авторы статьи [47] для процесса формирования и роста частиц помимо высокомолекулярных соединений используют гидротермальную обработку.

В работах [48-49] синтезируют наноразмерный оксид цинка методом осаждения при температурах 90 – 120°C.

В ряде работ [50-52] композиты на основе оксида цинка, легированного оксидами никеля, висмута, магния, хрома получены методом осаждения, что позволяет придать ультрадисперсным частицам оксида цинка принципиально новые магнитные, каталитические и оптические свойства.

#### 1.3.2.4. Сольвотермальный метод

Сольвотермальный метод получения наноразмерных материалов протекает в жидких средах при высоких температурах и давлениях, так как с повышением температуры и давления значительно увеличивается растворимость большинства веществ, и появляется возможность

контролировать процесс кристаллизации веществ из растворов и получать частицы различных размеров и морфологии. Гидротермальный метод является частным случаем сольвотермального.

По данному методу синтезируют ультрадисперсные частицы оксида цинка различной морфологии: сферической, стержнеобразной, цветочноподобной и др.

Установлено, что на морфологию получаемых ультрадисперсных частиц оксида цинка влияет природа ПАВ. В работе [53] с использованием СТАВ получен наноразмерный оксид цинка в виде чешуек. Показано [54], что при использовании диэтиленгликоля получают частицы вытянутой формы, при тех же условиях без ПАВ синтезированный нанопорошок оксида цинка состоит из сферических частиц.

В работах [55-56] установлено, что на морфологию частиц оксида цинка влияет показатель pH. В работе [57] показано, что форма частиц оксида цинка определяется тремя конкурирующими процессами формирования плоскостей (100), (101) и (002), и преобладание той или иной плоскости зависит от pH реакционной среды в силу различных механизмов кристаллизации оксида цинка. На рис. 1.7 приведены СЭМ-микрофотографии порошков ультрадисперсных частиц оксида цинка, полученные в гидротермальных условиях при различных величинах pH [58].

В работе [59] массив наностержней оксида цинка синтезируют на кремниевой подложке в объёме и в виде порошка. Гидротермальный синтез проводят в смеси водных растворов нитрата цинка и уротропина, которую разбавляют бидистиллированной водой до необходимой концентрации. Время гидротермального синтеза составляет 2-14 часов при температурах 60-80°C с использованием магнитной мешалки. Таким образом, получены нанокристаллы оксида цинка, состоящие из шестигранных стержней и звезд.

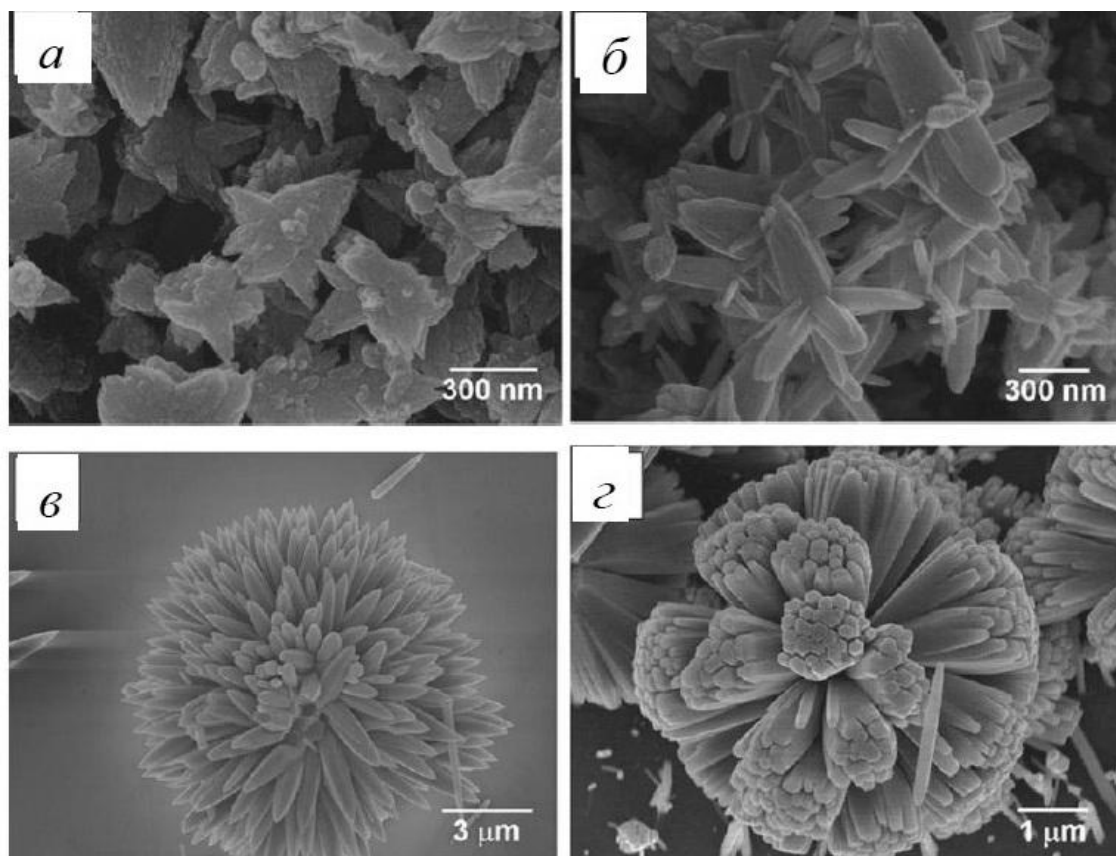


Рис. 1.7. СЭМ-микрофотографии порошков ультрадисперсных частиц оксида цинка, полученные в гидротермальных условиях при различных величинах pH: 9 (а), 10 (б), 11 (в), 11,5 (г)

В работе [60] установлено, что морфология синтезированных наноструктур оксида цинка существенно зависит от концентрации и соотношения компонентов. Показано, что с уменьшением концентрации раствора и сохранении всех остальных параметров процесса неизменными, происходит уменьшение скорости роста стержней оксида цинка. Дальнейшее понижение концентрации раствора до 0,012 М, приводит к получению очень тонких стержней оксида цинка.

В работе [61] для синтеза сферических наночастиц оксида цинка размером 2 – 10 нм смешивают водные растворы нитрата цинка, олеиламина, олеиновой кислоты и дефинилового эфира. Полученную смесь выдерживают в

течение одного часа при температуре 200°C.

В ряде работ [62-64] ультрадисперсные частицы оксида цинка получают взаимодействием ацетата цинка и гидроксида калия. В работе [65] в качестве реакционной среды используют метанол, этанол, изопропанол и изобутанол.

В ряде работ [66-71] показано, что размеры, форма и фотолюминисцентные свойства полученных ультрадисперсных частиц оксида цинка зависят от выбранной реакционной среды, а также установлено влияние используемых спиртов на форму и размер синтезированных частиц.

#### 1.3.2.5. Золь-гель метод

Золь-гель технология – один из распространенных методов получения ультрадисперсных частиц. При использовании данного метода можно получать наночастицы, пористые структуры с упорядоченным и неупорядоченным расположением пор, нанопокртия, волоконные и монолитные структуры и др. Золь-гель метод состоит из двух стадий. На первой стадии синтезируют золь, а далее полученный золь переводят в гель [72]. Изменение рН реакционной среды, варьирование гидродинамических условий, в которых происходит формирование золя, контроль вязкости реакционной среды путем подбора растворителя, выбор ПАВ, состав реакционной среды – параметры, от которых зависит морфология полученных ультрадисперсных частиц оксида цинка.

В работах [73-74] показано влияние рН реакционной среды на морфологию ультрадисперсных частиц оксида цинка. Установлено, что при рН, равном 9, получены частицы с размерами 14 и 25 нм, а дальнейшее увеличение рН приводит к уменьшению размера кристаллитов.

Для того, чтобы контролировать процесс формирования золя в ходе синтеза применяют помимо золеобразователя различные структурообразующие агенты. В работе [75] в качестве золеобразователя используют лимонную



кислоту, а этиленгликоль, полиэтиленгликоль и поливиниловый спирт - в качестве структурообразующих агентов. Показано [76], что на морфологию наночастиц оксида цинка влияет не только природа использованного структурообразующего агента, но и его мольное отношение с золеобразователем [76].

Преимуществами золь-гель метода являются: управление структурой конечного продукта на стадии образования гелей; исключение многочисленных стадии промывки осадков от мешающих ионов; получение однородного продукта на молекулярном уровне; высокая чистота готового продукта. Недостатками метода являются получение агломерированных частиц оксидов цинка и необходимость использования реактивов на основе солей органических кислот, которые на мировом рынке выпускаются в ограниченных количествах, что невыгодно с экономической точки зрения.

В последнее время развиваются новые перспективные направления синтеза оксида цинка, основанные на термическом разложении органических и неорганических солей. Основным преимуществом данного метода получения является возможность синтеза преимущественно чистого оксида цинка, а регулирование параметров процесса термолиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью и морфологией.

В качестве исходных реагентов в процессах термического разложения применяют соли, анионы которых можно легко удалить в процессе термообработки: сульфаты, карбонаты, ацетаты, оксалаты, нитраты и др. Однако способ получения оксида цинка термолизом неорганических соединений имеет и существенные недостатки, главными из которых являются необходимость утилизации газообразных продуктов и использование технологического оборудования из коррозионностойких материалов. Поэтому в качестве исходных соединений целесообразно использовать карбонаты, гидроксиды или основные карбонаты цинка, которые можно синтезировать гидротермальным методом.

#### 1.4. Гидротермальный синтез основных карбонатов цинка

Разработано множество методов получения карбонатных или гидроксидных соединений цинка, из которых наиболее перспективными являются основные карбонаты цинка [107-113]. Выбор ОКЦ обусловлен тем, что термолиз гидроксида или карбоната цинка позволяет получать только грубодисперсные частицы.

Известны следующие способы получения ОКЦ:

1. Получение ОКЦ в контролируемых условиях путем смешения 0,5 М раствора гидроксида натрия и 0,1 М раствора сульфата цинка с последующим добавлением раствора гидрокарбоната аммония [107].

2. Получение ОКЦ посредством реакции между сульфатом цинка и аммиачной смесью, состоящей из растворов аммиака и гидрокарбоната аммония [108].

3. Получение ОКЦ твердофазным взаимодействием гидрокарбоната аммония и сульфата цинка в присутствии ПАВ [109].

4. Получение ОКЦ путем смешения растворов ацетата цинка и карбоната калия на ледяной бане в течение суток при низких концентрациях  $K_2CO_3$  [110].

5. Получение ОКЦ посредством медленного смешения растворов нитрата цинка и карбоната аммония [111].

6. Получение ОКЦ взаимодействием гидратированной соли цинка со щелочными карбонатами и бикарбонатами, или бикарбонатом аммония, в присутствии гидроксида натрия [112].

7. Получение ОКЦ путем растворения оксида цинка в аммиачно-карбонатном растворе с получением раствора аммиакатов цинка и дальнейшим упариванием гомогенного раствора при температуре  $83^\circ C$  [113].

Основными недостатками рассмотренных синтезов основных карбонатов цинка в первую очередь являются: переменный (нестехиометрический) состав

готового продукта ОКЦ, невысокая производительность процесса, наличие и утилизация большого количества воды из-за необходимости промывки полученных осадков от мешающих ионов. Некоторые рассмотренные синтезы протекают при высоких температурах, что приводит к усложнению аппаратного оформления процесса и дополнительным энергозатратам. Перспективным способом получения ОКЦ является гидротермальный синтез в аммиачно-карбонатных водных растворах.

### 1.5. Общие закономерности процессов термического разложения основных карбонатов цинка

Различные вопросы физико-химических превращений в процессах термического разложения основных карбонатов цинка исследованы в ряде работ [114-118].

Термическое разложение ОКЦ протекает в одну или несколько стадий, которые являются эндотермическими и обратимыми [114]. Кинетика реакции в большей степени чувствительна к давлению и составу окружающей атмосферы и, в особенности, к возможности удаления углекислого газа  $\text{CO}_2$ .

В работе [115] нанопроволоки оксида цинка диаметром 80-100 нм и длиной свыше 10 мкм получены термолизом при  $200^\circ\text{C}$  в течение 5 ч гидрата гексагидрокарбонат тетрацинка  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , синтезированного по реакции осаждения между растворами нитрата цинка ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и карбоната аммония ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ).

В работе [116] показано, что термическое разложение ОКЦ стехиометрического состава  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , состоящего из эллипсоидальных частиц, происходит в виде двухстадийной реакции и сопровождается изменением морфологии и размера частиц. Например, термолиз ОКЦ данного стехиометрического состава при  $300^\circ\text{C}$  позволяет получать шестиугольные

частицы оксида цинка.

В работе [117] изучена кинетика термолиза ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ , а также влияние температурных режимов отжига при 573, 723 и 923 К на образование оксида. Установлено, что термолиз при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона протекает в две стадии. Общая потеря массы составляет 27,1 %. Небольшой эндотермический пик при  $T = 333$  К соответствует выделению кристаллизационной воды, а пик при 525 К – разложению  $Zn_4CO_3(OH)_6$ .

В работе [118] показано, что термическое разложение ОКЦ стехиометрического состава дигидрата тетрагидрокарбонат трицинка  $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$  протекает в три эндотермические стадии потери массы, при температурах 90, 220-250 и 340°C соответственно.

В ряде работ исследована кинетика разложения различных форм основных карбонатов цинка. Показано [118], что термолиз ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_3CO_3(OH)_4$  протекает одностадийно в неизотермических условиях, начинается около 493 К, при этом изменение массы составляет 24 %. При увеличении скорости нагрева от 10 до 40 К/мин смещается положение максимума пика в область более высоких температур.

Таким образом, метод получения ультрадисперсного оксида цинка путем термического разложения ОКЦ широко используется благодаря тому, что свойства, морфология и размер частиц полученного оксида цинка могут изменяться при варьировании параметров и условий термолиза.

## 1.6. Выводы из литературного обзора

Литературный поиск показал, что получение ультрадисперсных частиц оксида цинка в настоящее время привлекает интерес большинства ученых из-за его широкого практического применения в различных областях

промышленности. Рассмотренные в литературном обзоре физические методы получения наноразмерных частиц оксида цинка характеризуются применением специального сложного технологического оборудования, большой трудоемкостью и многостадийностью технического процесса, значительными затратами электроэнергии на достижение высоких температур и давления.

Широко применяемым способом получения ультрадисперсного оксида цинка является термическое разложение его неорганических солей, что не требует, по сравнению с другими способами, применения дорогостоящих оборудования и реактивов, использования вакуума или атмосферы инертного газа, очень высоких или, наоборот, очень низких температур.

Процессы термического разложения соответствующих неорганических соединений цинка протекают при температурах менее 400°C, а постоянство дисперсного состава твердой фазы исходных веществ позволяет контролировать размер и морфологию частиц оксида цинка.

В качестве исходных реагентов для дальнейшего получения ультрадисперсных частиц оксида цинка в процессах разложения применяют соли, анионы которых удаляются в процессе термического разложения: ацетаты, оксалаты, нитраты, сульфаты и др. Однако, существенным недостатком в этом случае является необходимость утилизации газообразных продуктов для предотвращения загрязнения окружающей среды и, соответственно, использование технологического оборудования из коррозионностойких материалов.

Наибольший практический интерес в качестве исходных соединений при получении ультрадисперсного оксида цинка, представляют основные карбонаты цинка. Перспективным способом получения ОКЦ является гидротермальный синтез в аммиачно-карбонатных водных растворах. Однако, главными недостатками известных способов получения ОКЦ являются низкая производительность процесса, периодичность и низкая эффективность каждой операции, наличие выбросов из-за больших потерь газообразных продуктов,

загрязненных примесями, расход большого количества промывных вод, требующихся для отмывки осадка от мешающих ионов. Этому недостатка можно избежать при получении основных карбонатов цинка путем растворения оксида цинка в аммиачно-карбонатном растворе с последующей отгонкой аммиака при повышенной температуре и осаждением целевого продукта.

Однако, получение ОКЦ растворением оксида цинка в аммиачно-карбонатных растворах с последующей стадией упаривания имеет ряд недостатков:

- конечный продукт имеет нестехиометрический состав;
- усложнение технологического процесса, повышение энергозатрат на его осуществление, связанные, в основном, с отводом и утилизацией отработанных растворов и газообразных продуктов на стадии упаривания реакционной смеси.

В настоящее время для объяснения и описания закономерностей появления и роста новой твердой фазы в растворах накоплен достаточно большой объем информации о процессах нуклеации [119]. При спонтанном протекании процесса (гомогенная нуклеация) центром кристаллизации являются устойчивые зародыши твердой фазы, равномерно распределенной во всем объеме раствора. В случае индуцированного образования частиц новой твердой фазы (гетерогенная нуклеация), центрами кристаллизации являются либо поверхность частиц твердой фазы, присутствующие в растворе, либо стенки лабораторного или технологического оборудования [119].

В связи с вышесказанным, возникает необходимость в создании и разработке синтеза основного карбоната цинка постоянного стехиометрического состава в условиях гетерогенной нуклеации из аммиачно-карбонатных водных растворов.

Обобщая выше изложенное, можно сделать вывод, что разработка метода получения ультрадисперсных частиц оксида цинка термическим разложением основных карбонатов цинка является актуальной.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методика получения основного карбоната цинка

Основной карбонат цинка получали по следующим методикам:

1. В стеклянную плоскодонную колбу объемом 300 мл вносили навеску оксида цинка массой 10 грамм и добавляли 100 мл дистиллированной воды. Полученная суспензия перемешивалась для распределения взвешенных частиц в объеме жидкой фазы и предотвращения их оседания. Затем к суспензии приливали 140 мл 1,5 М раствора гидрокарбоната аммония и 30 мл 12,84 М водного раствора аммиака до полного растворения осадка. Осадок ОКЦ получали упариванием гомогенного раствора до остаточного количества жидкой фазы 50 мл<sup>6</sup>.

2. В стеклянную плоскодонную колбу объемом 300 мл вносили навеску оксида цинка массой 2 грамма и добавляли 100 мл дистиллированной воды. Полученная смесь интенсивно перемешивалась для распределения взвешенных частиц в объеме жидкой фазы и предотвращения их оседания. Затем к суспензии приливали 150 мл 1,5 М раствора гидрокарбоната аммония и отмечали время начала реакции. По истечении времени опыта оксид цинка в результате суспензионного превращения полностью переходил в ОКЦ.

Полученные осадки ОКЦ по окончании опытов фильтровали с использованием фильтра «синяя лента» и высушивали 24 часа при комнатной температуре в эксикаторе над концентрированной серной кислотой, а далее 1 час в сушильном шкафу при температуре 90°C. Во избежание процесса карбонизации осадков, пробы помещались в эксикатор.

---

<sup>6</sup> Добрыднев С. В., Молодцова М. Ю., Соломатина Ю. А. Влияние соотношения аммиака и гидрокарбоната аммония на синтез основного карбоната цинка // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 1. С. 123-125.

Температура опытов составляла 20°C.

Взвешивание проводили на электронных весах AND EK-610i. Пределы допускаемой погрешности взвешивания составляют  $\pm 0,02$  г<sup>7</sup>.

Для измерения водородного показателя (рН) в исследуемые растворы помещали комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10601/7, подключенный к рН-метру «Эксперт-001», и регистрировали данные персональным компьютером<sup>8</sup>. Измерения проводились до момента, когда значение рН становилось постоянным. В процессе работы фиксировали время от начала опыта в секундах с точностью 1 с, рН с точностью 0,005.

Анализатор жидкости «Эксперт-001» состоит из измерительного преобразователя (ИП) и первичного преобразователя – комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10601/7 (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Анализатор жидкости «Эксперт-001»:

А – измерительный преобразователь: 1 – клавиатура, 2 – дисплей;

Б – комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10601/7

Достоверность полученных экспериментальных данных оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 1.

---

<sup>7</sup> Настройка весов осуществлялась по стандартной методике, описанной в руководстве по эксплуатации.

<sup>8</sup> Настройка рН-метра осуществлялась по стандартной методике, описанной в руководстве по эксплуатации.



## 2.2. Реактивы и материалы

Использованные при выполнении настоящей работы реактивы и их квалификация указаны в табл. 2.1.

Таблица 2.1

## Реактивы и их квалификация

№	Наименование	Формула	Квалификация	ГОСТ
1	Оксид цинка	ZnO	ХЧ	10262-73
2	Гидрокарбонат аммония	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	ХЧ	3762-78
3	Аммиак водный	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	ЧДА	3760-79
4	Хлороводородная кислота	HCl	ХЧ	3118-67
5	Карбонат натрия	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ХЧ	83-79
6	Хлорид натрия	NaCl	ХЧ	4233-77

Требования к составу использованных в работе реактивов в соответствии с ТУ/ГОСТ приведены в Приложении 2.

### 2.3. Методика определения карбонат-ионов в основном карбонате цинка

Для установления состава синтезированного ОКЦ определяли содержание карбонатной части в полученных осадках, согласно стандартной методике (ГОСТ 13455-91). Методика основана на разложении основного карбоната цинка 1М раствором хлороводородной кислоты и определении объема выделившегося при этом диоксида углерода.

Установка для количественного определения содержания карбонатной части в основном карбонате цинка представлена на рис. 2.2.

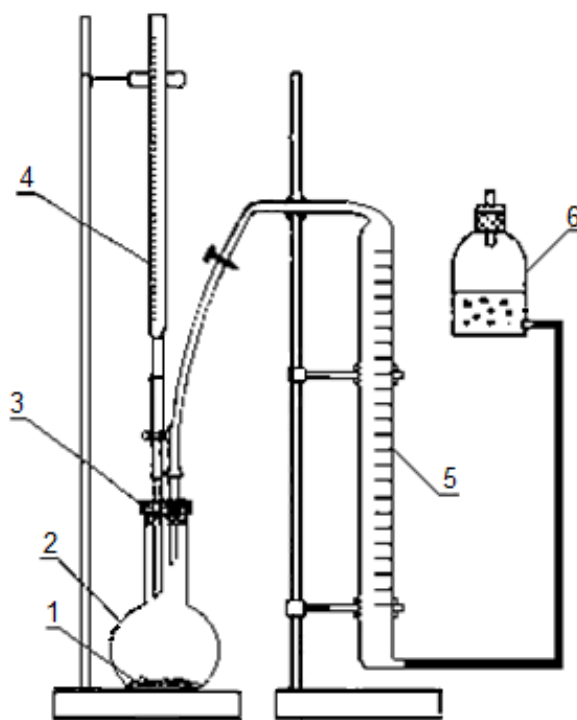


Рис. 2.2. Установка для количественного определения содержания карбонатной части в основном карбонате цинка:

- 1 – навеска синтезированного ОКЦ; 2 – реакционная колба;
- 3 – резиновая пробка; 4 – бюретка;
- 5 – газометрическая бюретка; 6 – уравнительная склянка

Навеску ОКЦ (1), синтезированного по методике 2, описанной в разделе 2.1, помещали в реакционную колбу (2) с плотно прилегающей резиновой пробкой (3) со вставленными стеклянными трубками. Одну трубку посредством резинового шланга соединяли с бюреткой (4), заполненной 1М раствором хлороводородной кислоты, другую трубку – с газометрической бюреткой (5), соединенной с уравнительной склянкой (6). Проверив установку на герметичность, фиксировали начальный уровень жидкости в газометрической бюретке и вливали в реакционную колбу заданный объем хлороводородной кислоты. Далее отсчитывали объем газа в бюретке. Разность уровней жидкостей в газометрической бюретке, отмеченных до и после опыта, принимали за объем выделившегося диоксида углерода.

Для количественного определения содержания карбонатной части в ОКЦ строили зависимость объема выделившегося диоксида углерода от числа моль карбоната натрия, показанную на рис. 2.3.

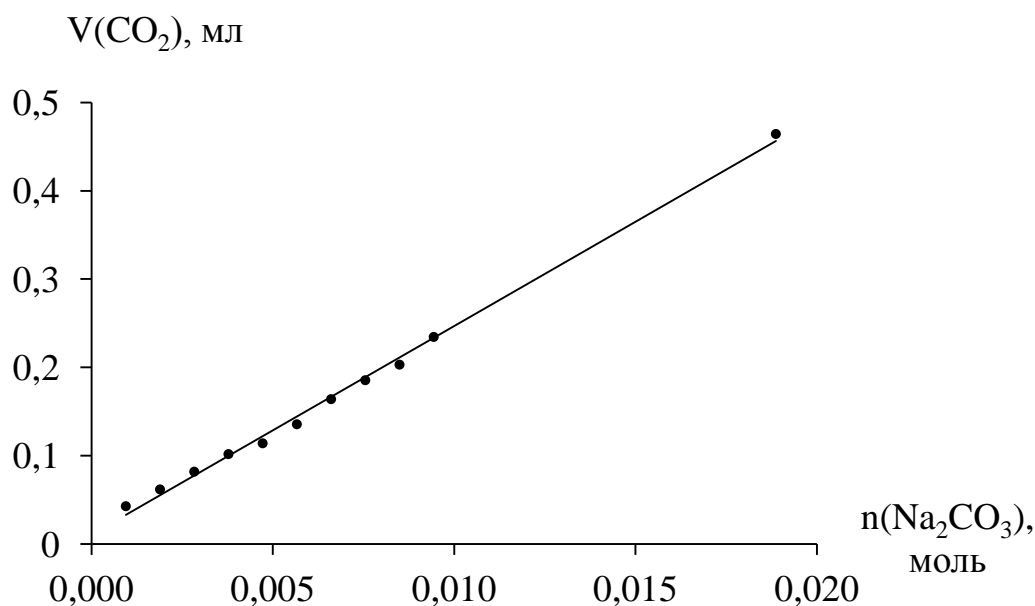


Рис. 2.3. Зависимость объема диоксида углерода ( $V(\text{CO}_2)$ ) от числа моль карбоната натрия ( $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ )

Обработка данных графической зависимости методом наименьших квадратов позволила получить эмпирическое уравнение (2.1) для расчета числа молей в карбонатной части ОКЦ.

$$\begin{aligned} n(\text{ZnCO}_3) &= (V(\text{CO}_2) - 0,0108)/23,608, \\ R &= 0,9998, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где  $V(\text{CO}_2)$  – объем выделившегося диоксида углерода при разложении основного карбоната цинка 1 М раствором хлороводородной кислоты.

После определения содержания карбонатной части в ОКЦ из условия материального баланса рассчитывали содержание гидроксида цинка и находили отношение числа молей карбонатной и гидроксидной частей в полученном осадке.

Установлено, что отношение карбонатной и гидроксидных частей в ОКЦ, синтезированном по методике 2, описанной в разделе 2.1, составляет:  $\text{ZnCO}_3/\text{Zn}(\text{OH})_2 = 0,63 \pm 0,02$ , что практически равно 2/3, что подтверждает стехиометрический состав осадка ОКЦ  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (гексагидроксодикарбонат пентацинка).

Достоверность результатов оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 3.

#### 2.4. Методика проведения газовольюмометрических измерений

Исследование синтезированного ОКЦ газовольюмометрическим методом анализа позволяет получить дополнительную информацию о последовательности протекания процессов дегидратации и декарбонизации при термическом разложении.

Принципиальная схема экспериментальной установки для изучения термического разложения основного карбоната цинка газовольюмометрическим

методом представлена на рис. 2.4.

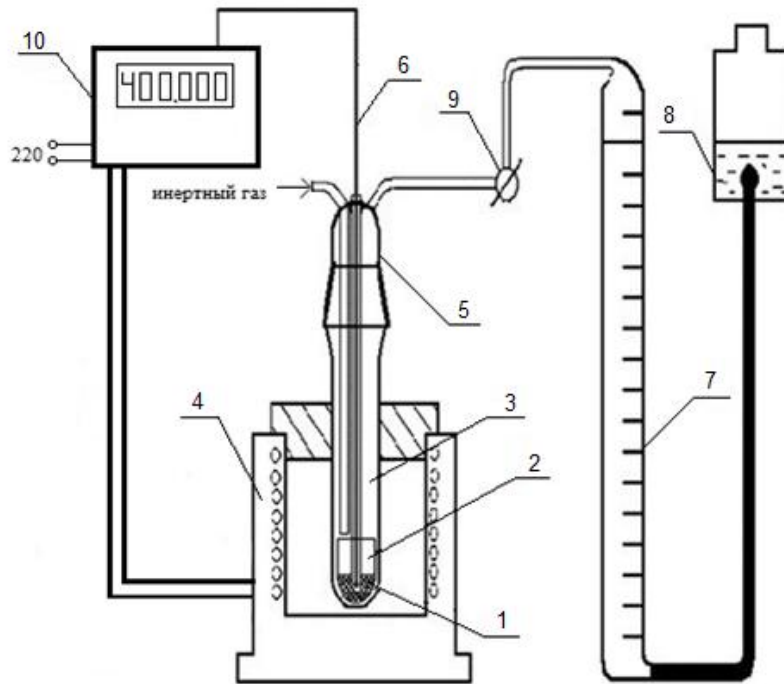


Рис. 2.4. Схема экспериментальной установки:

- 1 – кварцевый реактор; 2 – навеска синтезированного ОКЦ;  
 3 – кварцевая пробирка; 4 – печь накаливания; 5 – кварцевая крышка;  
 6 – термопара; 7 – газометрическая бюретка; 8 – уравнивательная склянка;  
 9 – трехходовой кран; 10 – микропроцессорный регулятор температуры ПТ 200-20.8

Газоволюмометрический анализ ОКЦ проводили по следующей методике. В кварцевый реактор (1), который представлял собой цилиндрическую трубку внутренним диаметром 32 мм длиной 500 мм с запаянным дном, помещали навеску ОКЦ (2) в кварцевой пробирке (3) внутренним диаметром 11 мм длиной 30 мм. Нижняя часть реактора (140 мм) располагалась в печи накаливания (4). Реактор герметично закрывали кварцевой крышкой с притертым шлифом (5), в которую впаяны газоотводная трубка, кварцевый чехол для ввода термопары (6) в зону реакции и трубка для заполнения реактора инертным газом. Объем выделившихся газообразных

продуктов измеряли при помощи газометрической бюретки (7), соединенной с уравнивающей склянкой (8) посредством резинового шланга, в фиксированные моменты времени. Уравнивательную склянку, предназначенную для установления давления внутри реактора равного внешнему, заполняли 10%-ным водным раствором хлорида натрия, подкрашенным метилоранжем. Раствор хлорида натрия использовали для уменьшения растворимости углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ) [120]. Между реактором и бюреткой находился трехходовой кран (9). Скорость нагрева ( $4^\circ\text{C}/\text{мин.}$ ) реактора с образцом до заданной температуры и время изотермической выдержки задавали микропроцессорным регулятором температуры ПТ 200-20.8 (10), к которому подключали термопару хромель – копель.

Исследуемый основной карбонат цинка брали в таком количестве, чтобы объем выделившегося газа при полном разложении соединения не превышал объем газометрической бюретки (примерно 1 г). Для создания инертной атмосферы установку продували 4 – 5 раз аргоном для наиболее полного удаления воздуха. Так как объем газа увеличивался не только за счет его образования, но и в результате термического расширения, то необходимо учитывать этот факт при обработке результатов эксперимента. Для учета термического расширения объем выделившихся газообразных продуктов измеряли после охлаждения реактора. При этом использовали допущение, что давление в течение всего опыта оставалось постоянным.

Достоверность результатов оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 4.

## 2.5. Методика изучения кинетики взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде

Кинетика взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде изучалась совместно гравиметрическим и газовольнометрическим методами. Для изучения кинетики образования ОКЦ пробы отбирались через 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180 минут.

Синтез основного карбоната цинка проводили по методике 2, описанной в разделе 2.1. Определение содержания карбонатной части в полученных осадках проводили по методике, приведенной в разделе 2.3, по количеству выделившегося диоксида углерода. Общее содержание оксида цинка в отдельных пробах определяли гравиметрическим методом после прокаливания образцов в течение 30 минут при 400°C.

В табл. 2.2, при заданном времени опыта, приведены гравиметрические данные: масса оксида цинка после термического разложения ОКЦ, масса ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) (рассчитывали как разность между массой навески полученного осадка и массой оксида цинка после термолиза), а также количество  $\text{CO}_2$  в карбонатной части ОКЦ (рассчитывали на основе данных по содержанию карбонатной части в полученных осадках ОКЦ).

Изменение массы оксида цинка, суммарной массы ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), количество  $\text{CO}_2$  в карбонатной части ОКЦ в зависимости от времени опыта

Время опыта, мин.	Масса оксида цинка после термолиза, г	Масса ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), г	Количество $\text{CO}_2$ в карбонатной части ОКЦ, $\cdot 10^2$ , моль
0	1,00	0,00	0,00
10	0,85	0,15	0,28
20	0,82	0,18	0,31
30	0,78	0,22	0,33
40	0,76	0,24	0,34
60	0,74	0,26	0,37
90	0,74	0,26	0,37
120	0,74	0,26	0,37
180	0,74	0,26	0,37

На основании полученных данных (табл. 2.2) рассчитывали мольную долю  $\text{ZnCO}_3$  в карбонатной части ОКЦ (табл. 2.3, столбец 2).

Число молей  $\text{H}_2\text{O}$  на основе гравиметрических данных (табл. 2.2, столбец 3) находили по выражению (2.2):

$$n_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})} - m_{(\text{CO}_2)}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}}, \quad (2.2)$$

где  $n_{(\text{CO}_2)}$  – число моль  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$m_{(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})}$  – масса ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ );

$m_{(\text{CO}_2)}$  – масса  $\text{CO}_2$ ;



$M_{(H_2O)}$  – молекулярная масса  $H_2O$ .

Далее находили мольную долю  $Zn(OH)_2$  в гидроксидной части ОКЦ (табл. 2.3, столбец 3).

В табл. 2.3 приведены мольные доли  $ZnCO_3$ ,  $Zn(OH)_2$  и непрореагировавшего  $ZnO$  в зависимости от времени опыта.

Таблица 2.3

Изменение мольных долей карбонатной и гидроксидной частей ОКЦ и непрореагировавшего  $ZnO$  в зависимости от времени опыта

Время опыта, мин.	Мольные доли		
	$ZnCO_3$ в ОКЦ	$Zn(OH)_2$ в ОКЦ	непрореагировавший $ZnO$
0	0,00	0,00	1,00
10	0,27	0,15	0,58
20	0,31	0,25	0,44
30	0,34	0,43	0,23
40	0,36	0,53	0,11
60	0,38	0,62	0,00
90	0,38	0,62	0,00
120	0,38	0,62	0,00
180	0,38	0,62	0,00

На основании данных табл. 2.3 изучена кинетика взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде.

Достоверность результатов оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 5.

## 2.6. Методика получения ультрадисперсного оксида цинка

Ультрадисперсный оксид цинка получали термическим разложением ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Навеску ОКЦ массой 2 г всыпали в кварцевую пробирку, которую помещали в фарфоровый тигель. Тигель устанавливали в нагревательную камеру электропечи СНОЛ 12/16. Температура термического разложения поддерживали постоянной (изотермические условия) или программировано изменяли (неизотермические условия). На рис. 2.5 показаны режимы изменения температуры нагрева образцов ОКЦ от времени опыта (а) и от времени изотермической выдержки при 400°C (б).

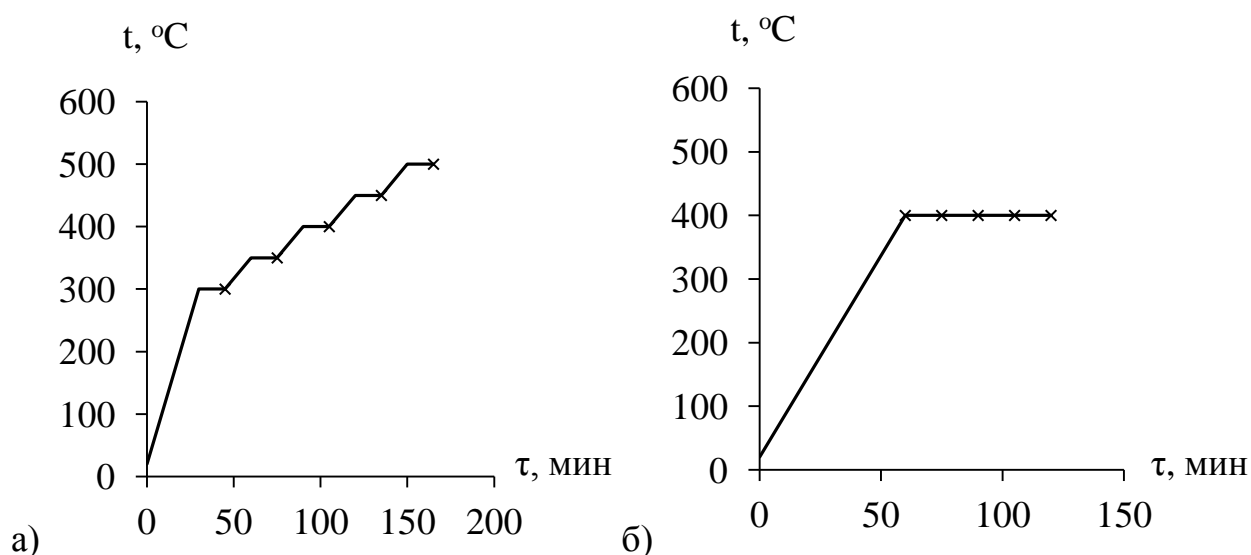
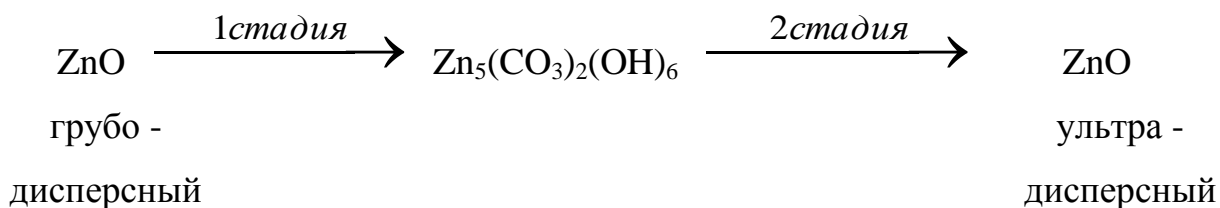


Рис. 2.5. Режимы изменения температуры нагрева образцов ОКЦ от времени опыта (а), от времени изотермической выдержки при 400°C (б) (x – время отбора пробы)

Таким образом, предложенная схема процесса превращения грубодисперсного оксида цинка в ультрадисперсный оксид цинка состоит из двух стадий:



На первой стадии происходит превращение грубодисперсного оксида цинка в основной карбонат цинка, на второй – при термическом разложении ОКЦ переходит в ультрадисперсный оксид цинка.

## 2.7. Методика проведения седиментационного анализа

Для определения размера частиц в грубодисперсных системах ( $10^{-6} - 10^{-4}$  м) широко применяют седиментационный метод анализа [121], подробно рассмотренный в практикуме по Коллоидной химии [122]. Сущность метода седиментационного анализа заключается в непрерывном взвешивании оседающих частиц в гравитационном поле.

По результатам экспериментальных данных седиментационного анализа строили зависимость массы осевшего осадка от времени:

$$Q = f(\tau), \quad (2.3)$$

где  $Q$  – масса осадка на чашке, накопившаяся ко времени  $\tau$ , в процентах от общей массы навески.

Для построения кривых распределения (дифференциальной и интегральной) частиц по размерам применяли алгоритм расчета, предложенный Н.Н. Цюрупой [123]. По данным седиментационного анализа рассчитывали следующие величины:

$Q_m$  – максимальная масса осевших частиц, г;

$\tau$  – время осаждения частиц, сек.;

$r_{\text{мин}}$  – минимальный радиус частицы, м;

$r_n$  – наивероятнейший радиус частицы, м;

$r_{\text{макс}}$  – максимальный радиус частицы, м;

$\Pi$  – степень полидисперсности.

Оседание частиц грубодисперсного оксида цинка в воде происходит в течение 120 секунд, поэтому для замедления скорости седиментации в качестве дисперсионной среды использовали 10%-ный раствор глицерина в воде. При температуре  $20^{\circ}\text{C}$  вязкость 10%-ного раствора глицерина в воде составляет  $1,02 \text{ м}^2/\text{с}$ . Седиментационный анализ проводили следующим образом. Навеску оксида цинка самой 0,5 грамм всыпали в химический стакан, приливали 80 мл 10%-ного раствора глицерина в воде и перемешивали. Массу осевшего оксида цинка измеряли на торсионных весах в течение 1100 секунд с интервалом времени 100 секунд.

Зависимость количества осевшей твердой фазы оксида цинка от времени осаждения приведена на рис. 2.6.

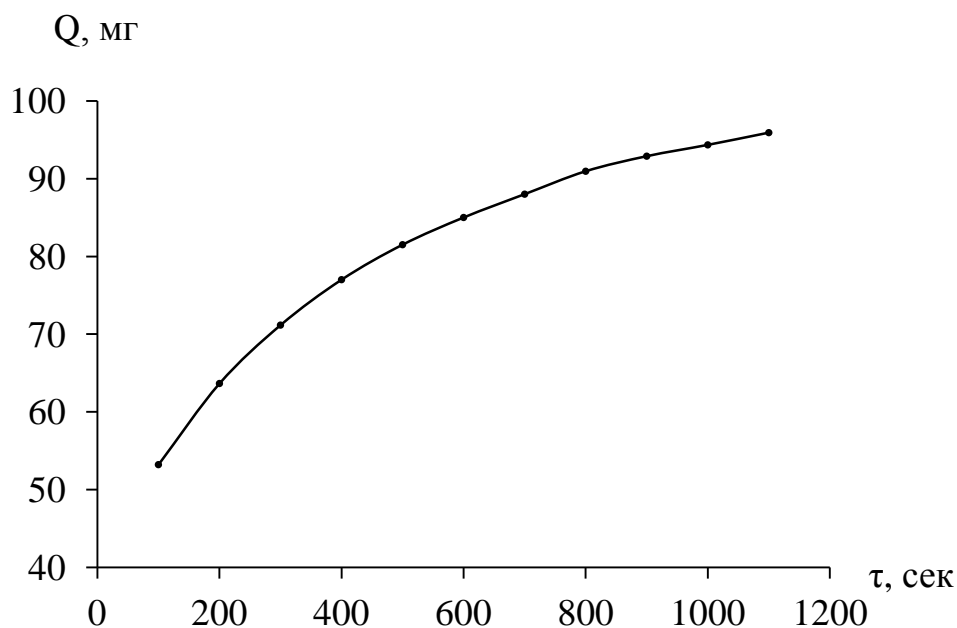


Рис. 2.6. Количество осевшей твердой фазы оксида цинка от времени осаждения

На рис. 2.7 приведена зависимость отношения  $\tau/Q$  от времени осаждения.

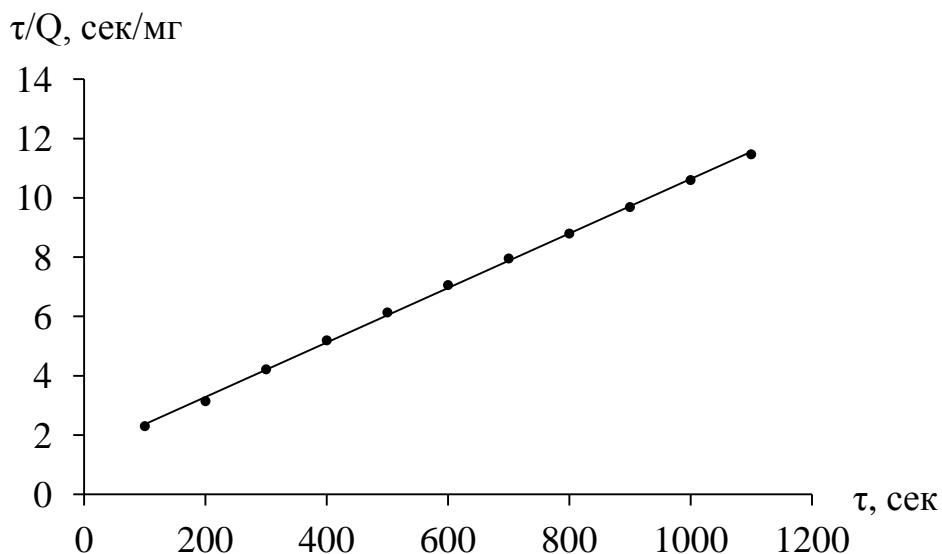


Рис. 2.7. Отношение  $\tau/Q$  от времени осаждения

Обработка данных графической зависимости методом наименьших квадратов позволила получить эмпирическое уравнение (2.4) для определения  $Q_m$  и  $\tau$ :

$$\tau/Q = 0,0092 \cdot \tau + 1,4442, \quad (2.4)$$

$$R = 0,9996.$$

В табл. 2.4 приведены результаты седиментационного анализа порошка грубодисперсного оксида цинка.

Таблица 2.4

Результаты седиментационного анализа  
порошка грубодисперсного оксида цинка

$Q_m$ , мг	$\tau$ , сек	$r_{\text{мин}} \cdot 10^6$ , м	$r_H \cdot 10^6$ , м	$r_{\text{макс}} \cdot 10^5$ , м	П
$106,4 \pm 1,2$	$137,6 \pm 1,4$	$1,022 \pm 0,011$	$2,531 \pm 0,035$	$1,706 \pm 0,019$	$16,79 \pm 0,67$

Оседание частиц основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  в воде происходит в течение 105 секунд, поэтому для замедления скорости седиментации в качестве дисперсионной среды использовали 10%-ный раствор глицерина в воде. При температуре  $20^\circ C$  вязкость 10%-ного раствора глицерина в воде составляет  $1,02 \text{ м}^2/\text{с}$ . Седиментационный анализ проводили следующим образом. Навеску ОКЦ самой 0,5 грамм всыпали в химический стакан, приливали 80 мл 10%-ного раствора глицерина в воде и перемешивали. Массу осевшего ОКЦ измеряли на торсионных весах в течение 1000 секунд с интервалом времени 100 секунд.

Зависимость количества осевшей твердой фазы ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  от времени осаждения приведена на рис. 2.8.

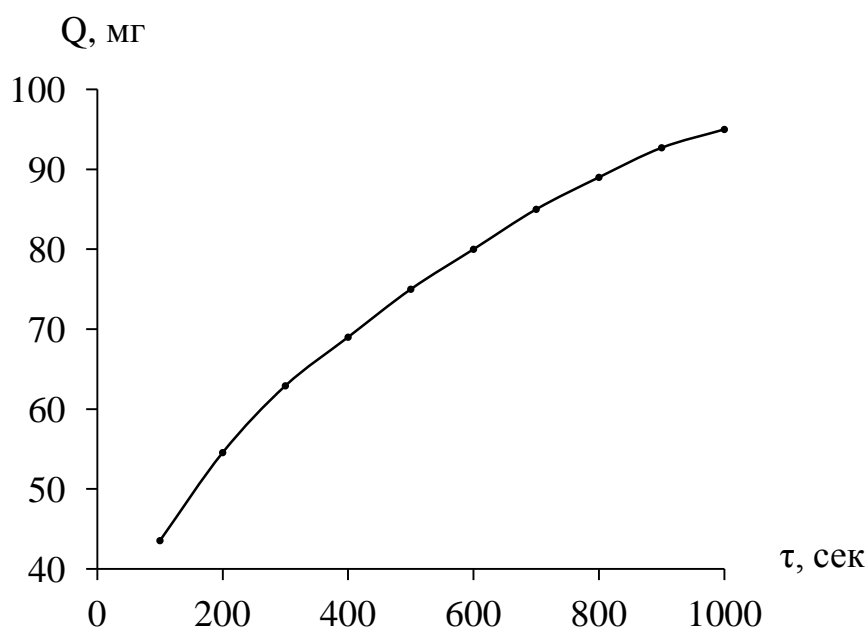


Рис. 2.8. Количество осевшей твердой фазы ОКЦ от времени осаждения

На рис. 2.9 приведена зависимость отношения  $\tau/Q$  от времени осаждения для ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

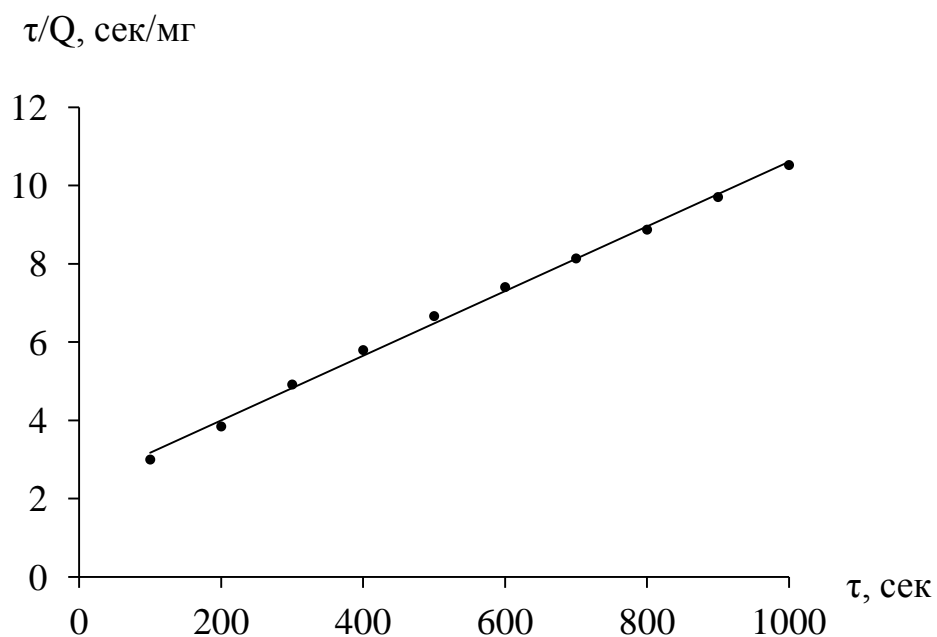


Рис. 2.9. Отношение  $\tau/Q$  от времени осаждения

Обработка данных графической зависимости методом наименьших квадратов позволила получить эмпирическое уравнение (2.5) для определения  $Q_m$  и  $\tau$ .

$$\tau/Q = 0,0083 \cdot \tau + 2,3441, \quad (2.5)$$

$$R = 0,9987$$

В табл. 2.5 приведены результаты седиментационного анализа порошка ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

Результаты седиментационного анализа  
порошка ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

$Q_m$ , мг	$\tau$ , сек	$r_{\text{мин}} \cdot 10^6$ , м	$r_H \cdot 10^6$ , м	$r_{\text{макс}} \cdot 10^5$ , м	П
$113,6 \pm 1,5$	$228,6 \pm 1,2$	$1,161 \pm 0,041$	$1,934 \pm 0,066$	$1,404 \pm 0,022$	$11,93 \pm 0,28$

Достоверность результатов оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 6.

На основе экспериментальных данных седиментационного анализа грубодисперсного оксида цинка (ГОСТ 202-84) были построены интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размеру, которые показаны на рис. 2.10 и 2.11.

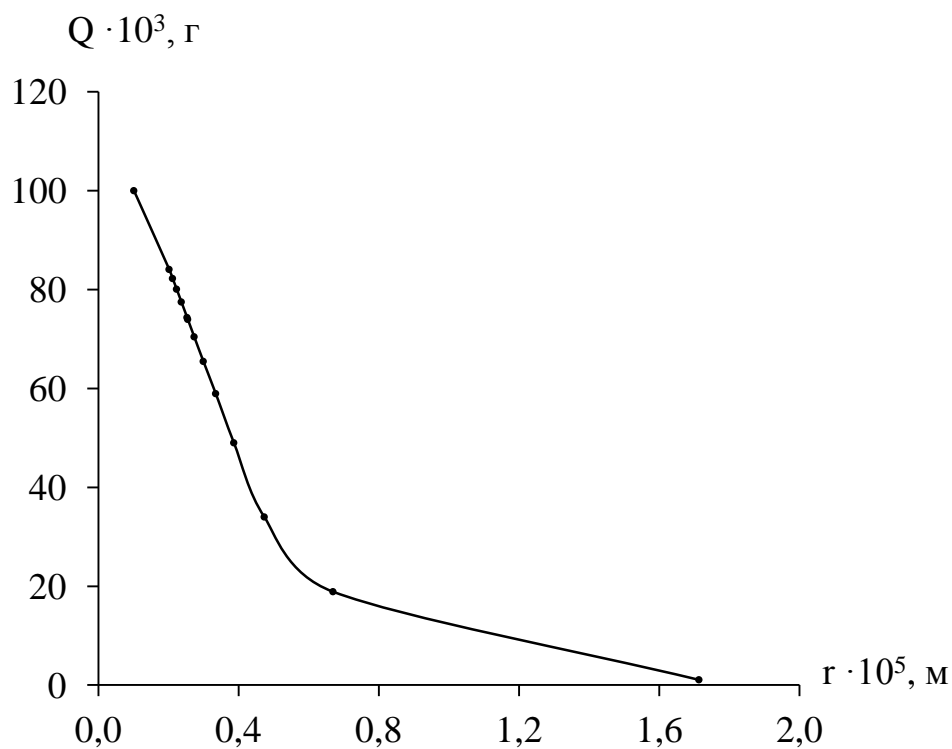


Рис. 2.10. Интегральная кривая распределения частиц грубодисперсного оксида цинка по размеру



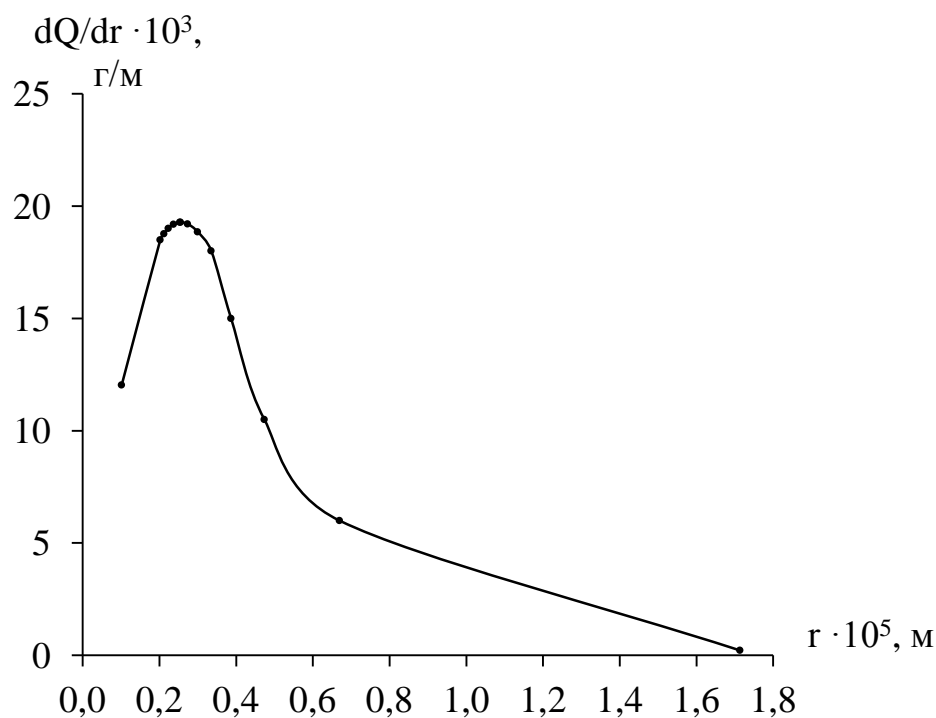


Рис. 2.11. Дифференциальная кривая распределения частиц грубодисперсного оксида цинка по размеру

Как видно из рис. 2.11, наибольшая плотность распределения частиц грубодисперсного оксида цинка лежит в интервале  $2,5 \div 3,5 \cdot 10^{-6}$  м.

На основе экспериментальных данных седиментационного анализа основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  были построены интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размеру, которые показаны на рис. 2.12 и 2.13.

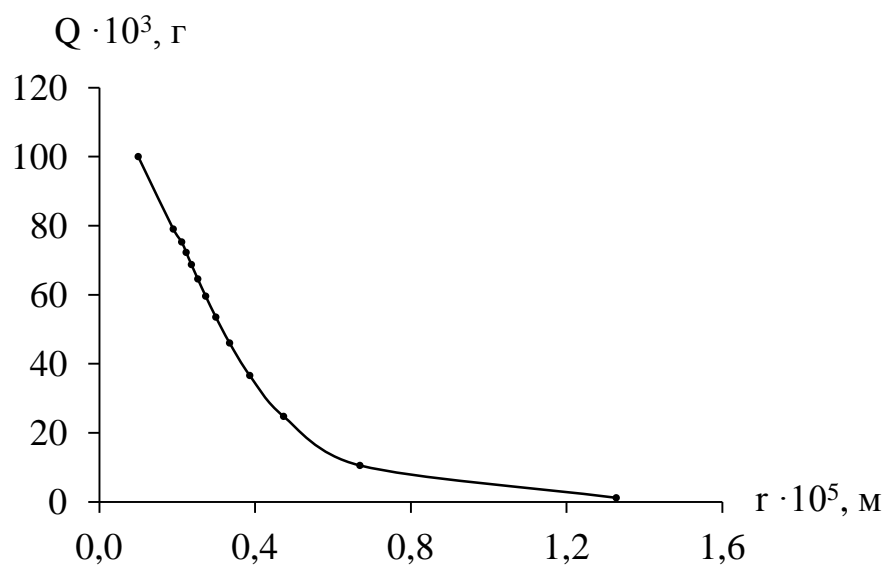


Рис. 2.12. Интегральная кривая распределения частиц основного карбоната цинка по размеру

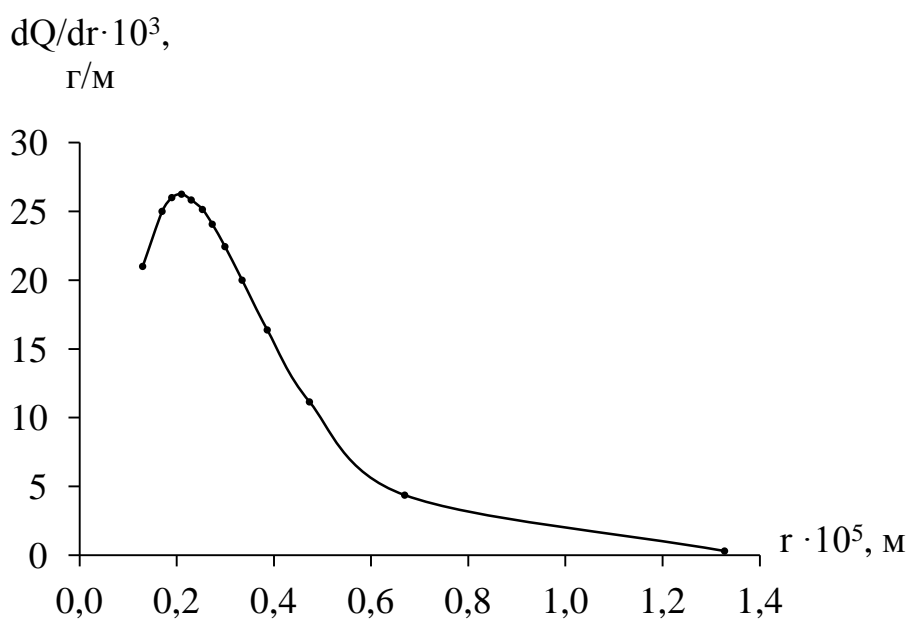


Рис. 2.13. Дифференциальная кривая распределения частиц основного карбоната цинка по размеру

Как видно из рис. 2.13, наибольшая плотность распределения частиц основного карбоната цинка стехиометрического состава  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  лежит в интервале  $2 \div 3 \cdot 10^{-6}$  м.

## 2.8. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных

Доверительный интервал экспериментальных результатов оценивали по критерию Стьюдента [124]. Грубые промахи исключали сразу. Приборную погрешность считали существенно ниже погрешности, обусловленной спецификой эксперимента, что было подтверждено предварительными расчетами.

Статистическую обработку результатов экспериментальных данных проводили в программе MSOffice Excel следующим образом [125-126]:

1. Вычисляли среднее значение измеряемой величины:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i, \quad (2.6)$$

где  $n$  – число опытов,  $x_i$  – измеряемая величина в  $i$ -ом опыте.

2. Определяли единичные отклонения измеряемой величины от среднего значения:

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}, \quad (2.7)$$

проверили согласие с соотношением:

$$\sum_{i=1}^n \Delta x_i = 0 \quad (2.8)$$

3. Рассчитывали квадраты отклонений  $(\Delta x_i)^2$  каждого измерения.
4. Вычисляли среднеквадратичную ошибку по формуле:

$$S_n = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2 / (n-1)} \quad (2.9)$$

5. Вычисляли среднеквадратичную ошибку среднего по формуле:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.10)$$

6. Определяли коэффициент Стьюдента  $t(p, f)$  по заданным значениям числа параллельных опытов  $n$  ( $f = n - 1$  – число степеней свободы) и доверительной вероятности  $P$ . Значение  $P$  было принято равным 0,95. Значения коэффициента Стьюдента при данной доверительной вероятности составляет 2,776 для 5 параллельных опытов.

7. Вычисляли абсолютную ( $\Delta x$ ) и относительную ( $\varepsilon_{\text{отн}}$ ) погрешности результатов измерений:

$$\Delta x = \varepsilon_{\text{абс}} = t(p, f) \cdot S_x, \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_{\text{отн}} = \frac{\varepsilon_{\text{абс}}}{X_{\text{ср}}} \cdot 100\%. \quad (2.12)$$

Статистическая обработка всех экспериментальных данных приведена в приложениях.

## 2.9. Физико-химические методы анализа

Идентификацию синтезированных соединений и продуктов их термоллиза проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 2 (Cu,  $K_{\alpha}$  - излучение,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор на отражённом луче) со скоростью сканирования 2 град/мин. Идентификацию фаз, количественное содержание которых в исследуемых образцах превышает 5 масс.%, осуществляли с использованием базы данных JCPDS [127].

Как показали результаты РФА, ОКЦ, синтезированный по методике 1 (раздел 2.1), имеет переменный состав  $x\text{ZnCO}_3 \cdot y\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , а ОКЦ, синтезированный по методике 2 (раздел 2.1), соответствует стехиометрическому составу  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (номер карточки по базе данных JCPDS 72-1100).

По данным РФА продуктом термического разложения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  является ультрадисперсный оксид цинка (ZnO) (номер карточки по базе данных JCPDS 79-0205).

Результаты рентгенофазового анализа исходных, синтезированных соединений и продуктов термолиза приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

## Результаты рентгенофазового анализа изученных соединений

№	Объект исследования	Номер карточки по базе данных JCPDS	Качественный состав объектов исследования
1	Оксид цинка	36-1451	ZnO
2	Гидрокарбонат аммония	44-1483	$NH_4HCO_3$
3	Основной карбонат цинка	72-1100	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$
4	Ультрадисперсный оксид цинка	79-0205	ZnO

Дифрактограмма основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  приведена на рис. 2.14.

Дифрактограмма ультрадисперсного оксида цинка приведена на рис. 2.15.

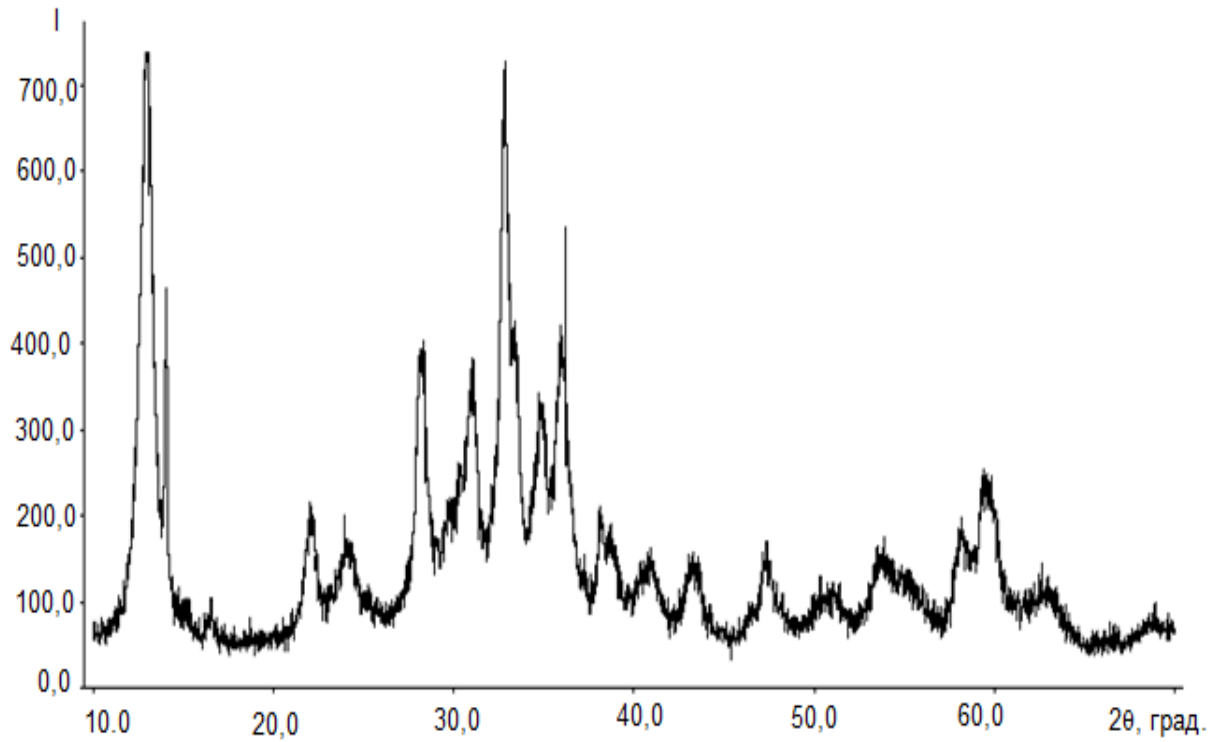


Рис. 2.14. Дифрактограмма ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

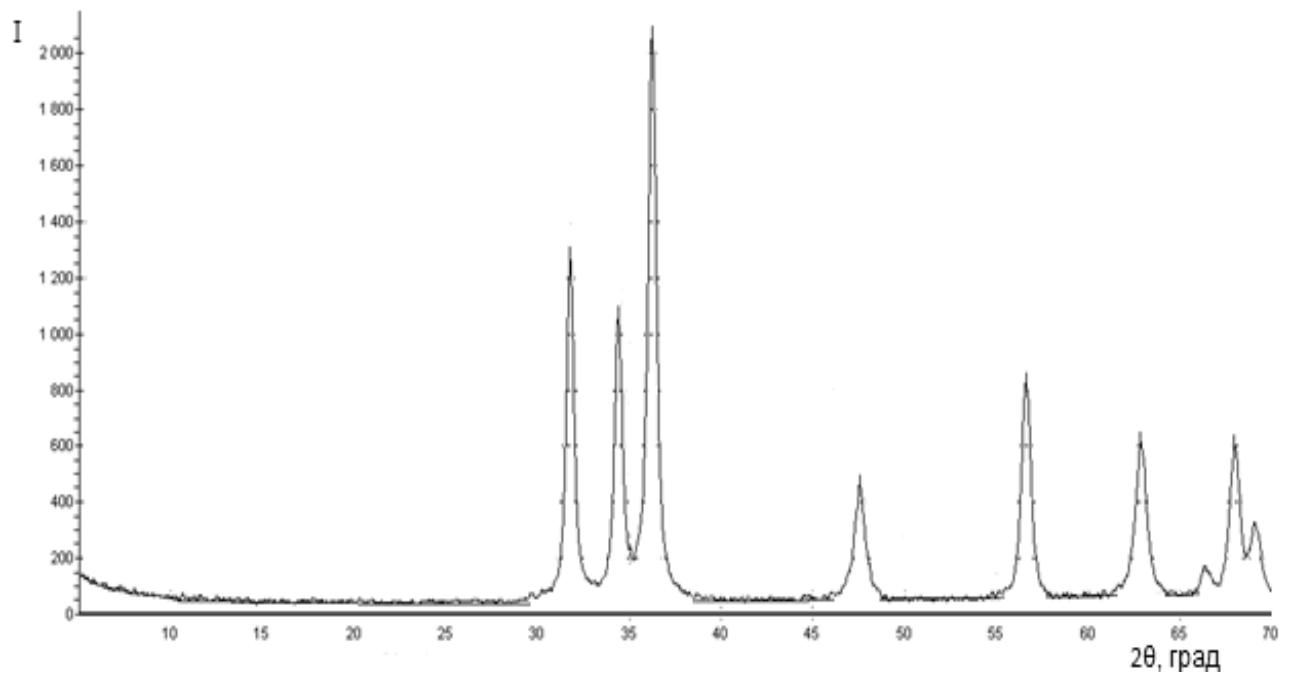


Рис. 2.15. Дифрактограмма ультрадисперсного оксида цинка

Расчёт размеров кристаллитов ( $\alpha$ , Å) компонентов, входящих в состав изучаемых объектов, проводили на основе метода измерения уширения дифракционных линий [128] с использованием соотношения:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \Theta}, \quad (2.13)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, Å ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54$  Å);

$\beta$  – уширение рентгеновских линий, обусловленное малым размером кристаллитов, рад;

$\Theta$  – угол дифракции, град.

Если анализируемое вещество состоит из наноразмерных кристаллитов (т.е. частиц с размером менее 100 нм), то на дифрактограммах наблюдается уширение дифракционных пиков, которое будет тем больше, чем меньше размер кристаллитов. При размере кристаллитов менее 5-10 нм дифракционные пики на рентгенограммах уширяются настолько, что данное вещество называют рентгеноаморфным [129]. С практической точки зрения наиболее важным инструментом для оценки реальной структуры и размера кристаллитов является измерение уширения дифракционных отражений. При этом для вычислений используют величину полной ширины дифракционного пика на половине его высоты. Для определения уширения  $\beta$  сравнивают полуширину дифракционных отражений от анализируемого вещества и того же вещества с крупным размером кристаллитов.

В простейшем случае, исходя из экспериментально определенной величины истинного физического уширения линии  $\beta$ , можно определить средний размер кристаллитов  $D$  в исследуемом образце, используя уравнения Селякова – Шеррера [129]:

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \Theta, \quad (2.14)$$

где  $K$  – коэффициент, равный 0,94 для рентгенографического анализа.

Пример определения среднего размера частиц по уширению формы рентгеновского дифракционного профиля представлен в Приложении 7.

Термогравиметрический анализ (ТГА) ОКЦ проводили в среде аргона в режиме линейного подъёма температуры на дериватографе Diamond TG/DTA (“Perkin Elmer”). Исследования выполнялись в интервале температур 50-500°C при скорости нагрева 15°C/мин.

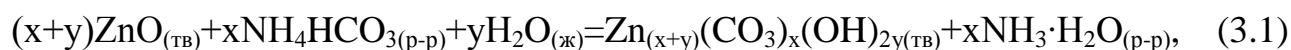
Для проведения структурных исследований использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 высокого разрешения, фирмы JEOL, Япония. Микроскоп JEM 2100 имеет разрешение по точкам 2,3 Å и по линиям – 1,4 Å, максимальное ускоряющее напряжение – 200 кВ и прямое увеличение – до 1,5 млн. раз. В качестве источника электронов используется катод LaB<sub>6</sub>. Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм, что позволяет в микролучевом режиме получить дифракционную картину с области такого же диаметра. Гониометрический столик позволяет наклонять образец по оси  $x \pm 60^\circ$  и по оси  $y \pm 25^\circ$ . Все измерения проводятся при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для получения изображения в режиме светлопольного наблюдения используется прямо прошедший пучок электронов. Выделение прямого пучка производится в режиме дифракции путем пропускания через диафрагму объективной линзы прямого пучка и отсеканием дифрагированных пучков диафрагмой. Изображения высокого разрешения получали только по истечении 2 часов после включения высокого ускоряющего напряжения 200 кВ для того, чтобы прошла термостабилизация колонны прибора. При приготовлении порошков для просвечивающей электронной микроскопии использовали стандартные медные сетки с аморфной углеродной подложкой. Исследуемый порошок ультрадисперсного оксида цинка помещали в гептан. Жидкость, содержащую мелкодисперсные частицы, диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 10 минут с частотой 22 кГц. Несколько капель полученной суспензии переносили на предметную сетку и проводили измерения.



### 3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Термодинамический анализ реакций образования основных карбонатов цинка в аммиачно-карбонатных водных растворах

По результатам проведенных исследований было установлено, что при растворении оксида цинка в аммиачно-карбонатном водном растворе в зависимости от соотношения реагентов возможно либо полное растворение, либо превращение оксида цинка в ОКЦ в суспензионных условиях. В общем виде реакцию образования ОКЦ в аммиачно-карбонатном растворе можно представить согласно уравнению (3.1):



где  $x$  – число карбонатных групп в молекуле ОКЦ;

$y$  – число гидроксидных групп в молекуле ОКЦ.

Для термодинамического анализа химических реакций образования ОКЦ различного стехиометрического состава и установления направленности их протекания необходимы сведения по стандартным энергиям Гиббса образования этих соединений. В литературе [130] известны основные карбонаты цинка составов  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ ,  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$ , гидраты  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для которых стандартные энергии Гиббса образования в термодинамических базах данных отсутствуют (за исключением  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  [131-132]). Поэтому представляет интерес термодинамическая оценка возможности получения ОКЦ различных стехиометрических составов.

Для оценки различных физико-химических свойств, в частности значений энергии Гиббса образования химических соединений, большое значение имеют эмпирические закономерности, полученные на основе метода сравнительного расчета, разработанного и широко внедренного в химическую термодинамику М.Х. Карапетьянцем [133]. Основные карбонаты металлов - соединения вида

$x\text{MeCO}_3 \cdot y\text{Me}(\text{OH})_2$ , физико-химические свойства которых определяются соотношением структурных составляющих - карбонатной части (x) и гидроксидной части (y). Такой подход позволяет применить метод сравнительного расчета для определения неизвестных значений стандартных энергий Гиббса образования ОКМ с использованием зависимости:

$$\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}} = f(\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}). \quad (3.2.)$$

Расчет суммы стандартных энергий Гиббса образования структурных частей ОКМ ( $\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}$ ) проводили по уравнению (3.3):

$$\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}} = x \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{MeCO}_3} + y \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{Me}(\text{OH})_2}, \quad (3.3)$$

где  $\Delta_f G^\circ(298)_{\text{MeCO}_3}$ ,  $\Delta_f G^\circ(298)_{\text{Me}(\text{OH})_2}$  – стандартная энергия Гиббса образования карбоната и гидроксида металла соответственно.

Большинство известных ОКМ также содержат в своем составе молекулы кристаллизационной воды. Изменение стандартной энергии Гиббса образования кристаллогидрата, обусловленное включением в кристаллическую решётку соли одной молекулы воды ( $\Delta_f G^\circ(298)/1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), величина постоянная и не зависит от числа молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . В результате расчета  $\Delta_f G^\circ(298)/1 \cdot \text{H}_2\text{O}$  для дигидрокарбоната димагния по справочным данным стандартной энергии Гиббса образования безводной ( $\Delta_f G^\circ(298) = -1865,87$  кДж/моль) и трехводной ( $\Delta_f G^\circ(298) = -2568,33$  кДж/моль) соли получено значение  $-234,15$  кДж/моль. Принимая изменение стандартной энергии Гиббса образования кристаллогидрата основного карбоната магния, обусловленное включением в кристаллическую решётку одной молекулы воды, равное  $-234,15$  кДж/моль, одинаковым и для других известных кристаллогидратов ОКМ, уравнение (3.3) можно записать следующим образом:

$$\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}} = x \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{MeCO}_3} + y \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{Me}(\text{OH})_2} + z \cdot (-234,15), \quad (3.4.)$$

где z – число групп кристаллизационной воды в молекуле ОКМ.

Справочные данные по значениям стандартной энергии Гиббса образования следующих ОКМ [131-132]:  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,

$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Значения стандартных энергий Гиббса образования ОКМ

Форма ОКМ	$-\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}}$ , кДж/моль	Форма ОКМ	$-\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}}$ , кДж/моль
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	900,89	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2568,33
$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	1431,14	$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	3159,92
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$	1865,87	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5863,92

Для основных карбонатов  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  неизвестные значения  $\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}}$  можно рассчитать термодинамическим путем из значений произведения растворимости (ПР) [134-135] и стандартных энергий Гиббса образования ионов  $\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ион}}$ , входящих в состав ОКМ, в растворе. Рассчитанные данные стандартных энергий Гиббса образования ОКМ приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Значения стандартных энергий Гиббса образования ОКМ, рассчитанные по значениям произведения растворимости

Форма ОКМ	ПР	$-\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}}$ , кДж/моль
$\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$	$3,0 \cdot 10^{-16}$	1023,03
$\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-18}$	1053,32
$\text{FeCO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	1121,01
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-46}$	1704,29

На основании данных таблиц (3.1) и (3.2) построена зависимость стандартной энергии Гиббса образования ОКМ ( $\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}}$ ) от суммы  $\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}$ , показанная на рис. 3.1.

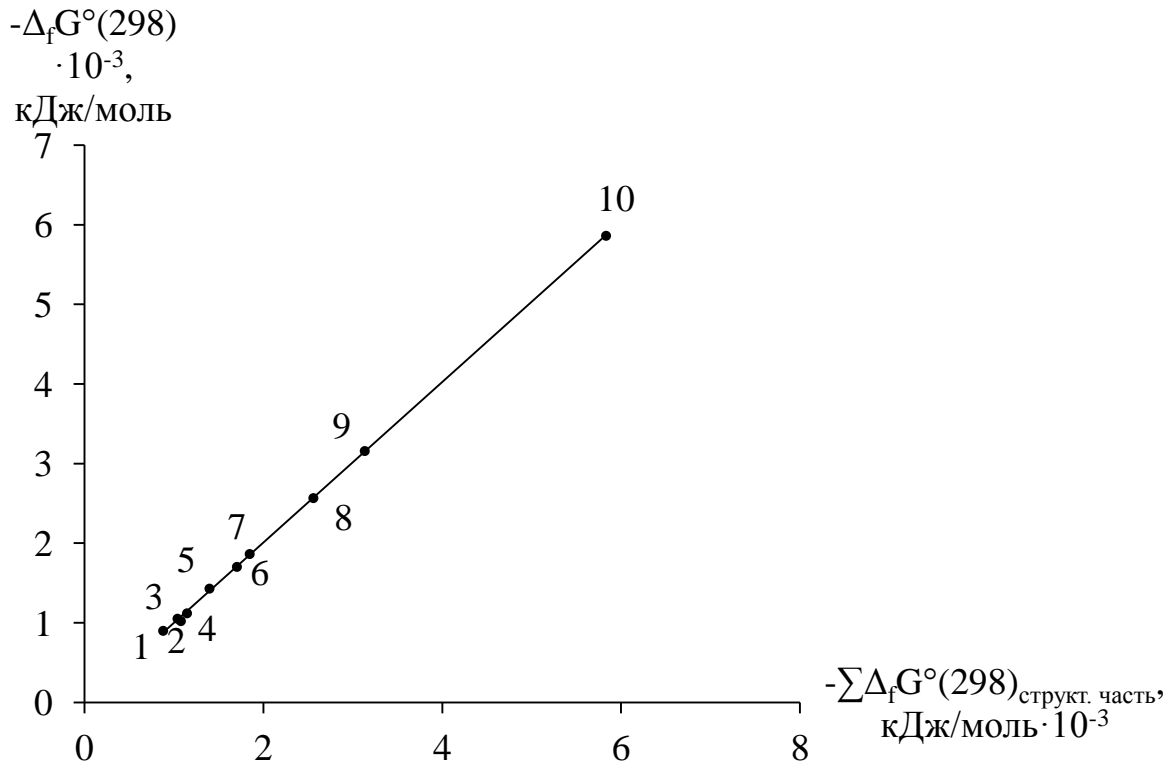


Рис. 3.1. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования ОКМ от суммы  $\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}$ :

- 1 -  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 2 -  $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$ ; 3 -  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ ;  
 4 -  $\text{FeCO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ ; 5 -  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ; 6 -  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ;  
 7 -  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 8 -  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 9 -  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ;  
 10 -  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Как видно из рис. 3.1, полученная зависимость носит линейный характер. Обработка данных графической зависимости методом наименьших квадратов позволила получить следующее эмпирическое уравнение:

$$\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ОКМ}} = 1,0078 \cdot \sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}} + 7,3630, \quad (3.5)$$

$$R = 0,9996.$$

Таким образом, установлено, что существуют линейная зависимость между стандартной энергией Гиббса образования ОКМ и суммой стандартных энергий Гиббса образования соответствующих карбонатов, гидроксидов металлов и кристаллизационной воды, составляющих эти соединения. Следовательно, на основании справочных данных по энергиям Гиббса образования карбоната и гидроксида цинка возможно произвести расчет стандартных энергий Гиббса образования различных форм основных карбонатов цинка, и расширить сведения по термодинамическим базам данных неорганических соединений.

Эмпирическое уравнение (3.5) позволяет рассчитать стандартные энергии Гиббса образования ОКЦ по суммам стандартных энергий Гиббса образования ( $\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}$ ) карбоната, гидроксида цинка и кристаллизационной воды (уравнение 3.6):

$$\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}(\text{ОКЦ}) = x \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{ZnCO}_3} + y \cdot \Delta_f G^\circ(298)_{\text{Zn(OH)}_2} + z \cdot (-234,15), \quad (3.6)$$

где  $\sum \Delta_f G^\circ(298)_{\text{структ. часть}}$  – сумма стандартных энергий Гиббса образования карбоната, гидроксида цинка и кристаллизационной воды;

$z$  – число групп кристаллизационной воды в молекуле ОКЦ;

$\Delta_f G^\circ(298)_{\text{ZnCO}_3}$ ,  $\Delta_f G^\circ(298)_{\text{Zn(OH)}_2}$  – стандартные энергии Гиббса образования карбоната и гидроксида цинка соответственно.

В табл. 3.3 приведены стандартные энергии Гиббса образования ОКЦ, вычисленные методом сравнительного расчета (уравнения 3.5, 3.6), и изменения стандартных энергий Гиббса образования ОКЦ в реакциях взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в соответствии с уравнением (3.1).

Стандартные энергии Гиббса образования ОКЦ  
и изменения стандартных энергий Гиббса образования ОКЦ  
в реакции взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония

Стехиометрический состав ОКЦ	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль (уравнение 3.5)	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль (уравнение 3.1)
$Zn_2CO_3(OH)_2$	-1295,45	-67,26
$Zn_3CO_3(OH)_4$	-1855,71	-69,84
$Zn_4CO_3(OH)_6$	-2415,98	-72,43
$Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$	-2334,24	-67,79
$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	-2655,24	-71,41
$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	-3158,53	-137,09

Как видно из табл. 3.3, в суспензионных условиях синтеза ОКЦ в аммиачно-карбонатных растворах (уравнение 3.1) термодинамически вероятно образование ОКЦ всех известных стехиометрических составов.

Справочные и вычисленные методом сравнительного расчета стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов, карбонатов и гидроксидов металлов в твердом состоянии приведены в Приложении 8.

### 3.2. Расчет степени превращения оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

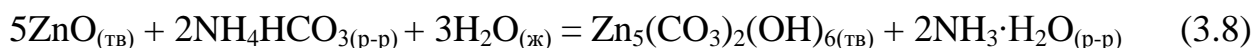
Степень превращения оксида цинка в основной карбонат цинка состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  рассчитывали по уравнению (3.7) по данным гравиметрического и газовольюмометрического анализов:

$$\alpha = \frac{m_o - m}{m_o} = 1 - \frac{m}{m_o}, \quad (3.7)$$

где  $m_o$  – исходная масса оксида цинка, г;

$m$  – масса оксида цинка к моменту времени опыта  $t$ , г (данные табл. 2.1).

Расчет степени превращения оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  проводили в соответствии со стехиометрическим уравнением (3.8):



Пусть прореагировало  $x$  грамм оксида цинка, а синтезировано  $y$  грамм основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Тогда в соответствии с уравнением реакции (3.8)  $y$  будет равен:

$$y = \frac{548,95 \cdot x}{5 \cdot 81,38}, \quad (3.9)$$

где 548,95 – молекулярная масса основного карбоната цинка состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , г/моль;

81,38 – молекулярная масса оксида цинка, г/моль.

Практическая масса осадка к моменту времени опыта  $t$  будет равна:

$$m = m_o - x + y, \quad (3.10)$$

где  $m$  – масса осадка к моменту времени опыта  $t$ , г;

$m_o$  – масса навески оксида цинка до начала опыта, г.

Подставляя уравнение (3.9) в уравнение (3.10), получим:

$$m = m_o - x + \frac{548,95 \cdot x}{5 \cdot 81,38}. \quad (3.11)$$

Упрощаем уравнение (3.11):

$$m - m_o = 0,3491 \cdot x. \quad (3.12)$$

Из уравнения (3.12) выражаем  $x$ :

$$x = \frac{m - m_o}{0,3491}. \quad (3.13)$$

Так как степень превращения – это отношение числа прореагировавших

частиц к исходному числу частиц, то формула для степени превращения оксида цинка в ОКЦ будет иметь вид:

$$\alpha = \frac{x}{m_o} \quad (3.14)$$

Подставляя уравнение (3.13) в уравнение (3.14), получим конечное выражение для расчета степени превращения оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ :

$$\alpha = \frac{(m - m_o)}{0,3491 \cdot m_o} \quad (3.15)$$

где  $\alpha$  – степень превращения оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

В табл. 3.4 при заданном времени опыта приведены массы синтезированного ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  и степени превращения оксида цинка в ОКЦ.

Таблица 3.4

Зависимость изменения массы синтезированного ОКЦ и степени превращения оксида цинка в ОКЦ от времени проведения опыта

t, мин	$m_o$ , г	m, г	$\alpha$
1	2	3	4
0	2,00	2,00	0
10	2,00	2,24±0,09	0,33±0,01
20	2,00	2,42±0,01	0,60±0,02
30	2,00	2,55±0,01	0,78±0,01
40	2,00	2,62±0,02	0,88±0,01
60	2,00	2,68±0,01	0,97±0,01



Продолжение таблицы 3.4

1	2	3	4
90	2,00	2,69±0,02	0,98±0,01
120	2,00	2,69±0,01	0,98±0,01
180	2,00	2,69±0,03	0,98±0,01

Достоверность результатов оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 9.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 4.1. Кинетика образования основного карбоната цинка

Изучена кинетика процесса образования основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  совместно гравиметрическим и газовольнометрическим методами.

В табл. 4.1. показано изменение мольных долей карбонатной и гидроксидной структурных составляющих ОКЦ и непрореагировавшего ZnO, входящие в состав осадка, в зависимости от времени опыта, рассчитанные на основании экспериментальных данных.

Таблица 4.1

Изменение мольных долей карбонатной и гидроксидной структурных составляющих ОКЦ и непрореагировавшего ZnO в зависимости от времени опыта

Время опыта, мин.	Мольные доли компонентов, входящих в состав осадка			Отношение $ZnCO_3/Zn(OH)_2$
	ZnCO <sub>3</sub> в ОКЦ (x)	Zn(OH) <sub>2</sub> в ОКЦ (y)	непрореагировавший ZnO	
1	2	3	4	5
0	0,00	0,00	1,00	0,00
10	0,27	0,15	0,58	1,83
20	0,31	0,25	0,44	1,19
30	0,34	0,43	0,23	0,81
40	0,36	0,53	0,11	0,68
60	0,38	0,62	0,00	0,62

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5
90	0,38	0,62	0,00	0,62
120	0,38	0,62	0,00	0,62
180	0,38	0,62	0,00	0,62

Изменение содержания карбоната, гидроксида и оксида цинка в составе осадка от времени опыта показано на рис. 4.1.

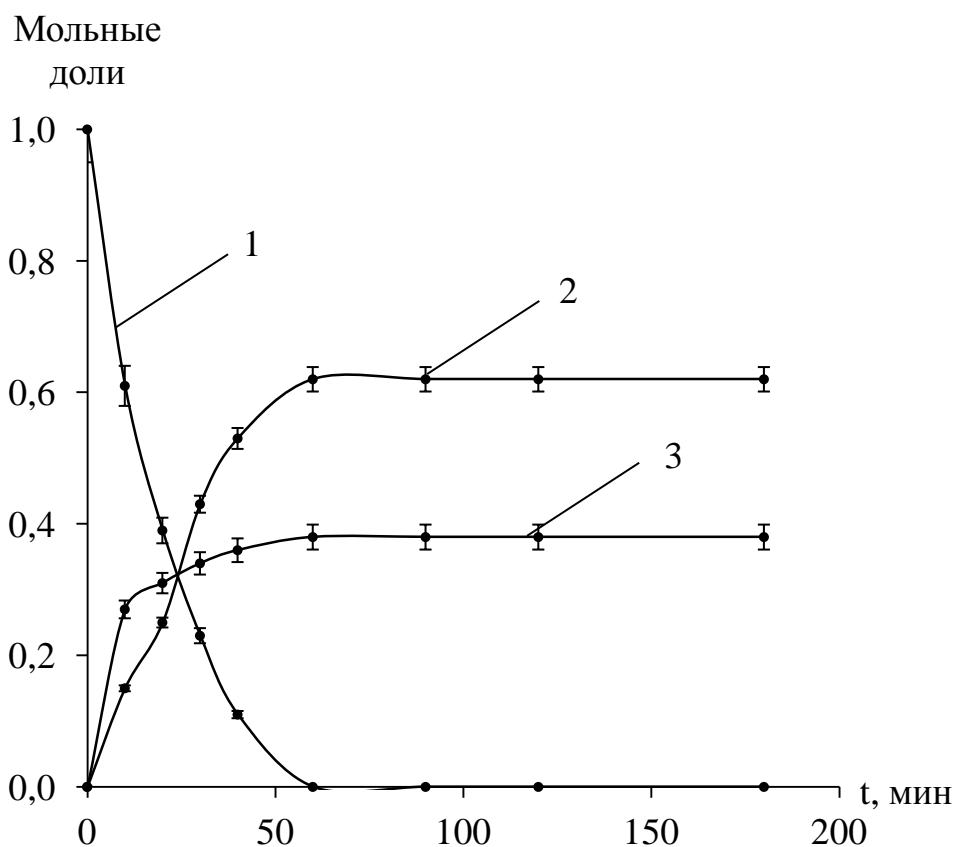


Рис. 4.1. Изменение мольных долей

ZnO (1), Zn(OH)<sub>2</sub> (2) и ZnCO<sub>3</sub> (3) в составе осадка от времени опыта

На рис. 4.2 показано изменение отношения карбонатной и гидроксидной мольных долей в осадке в зависимости от времени опыта.

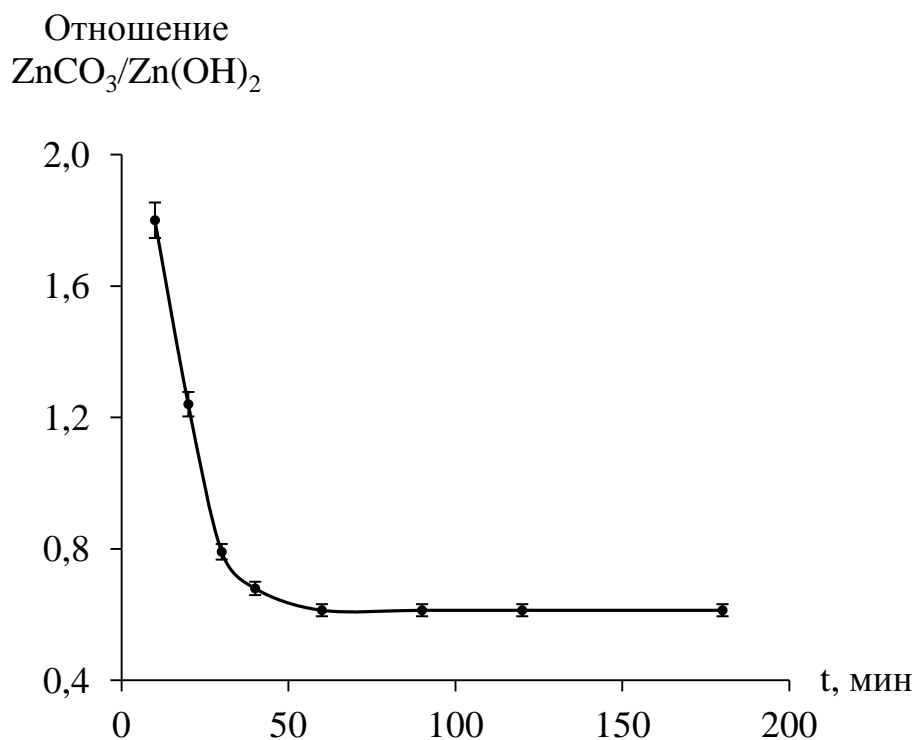


Рис. 4.2. Изменение отношения карбонатной ( $ZnCO_3$ ) и гидроксидной ( $Zn(OH)_2$ ) мольных долей в осадке в зависимости от времени опыта

При времени синтеза более 60 минут в реакционной смеси оксид цинка практически полностью отсутствует (рис. 4.1), а отношение  $ZnCO_3/Zn(OH)_2$  достигает  $0,63 \pm 0,02$  (рис. 4.2), что свидетельствует о завершении процесса.

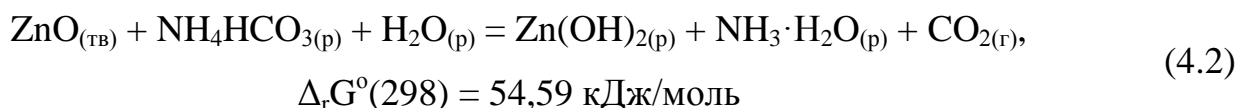
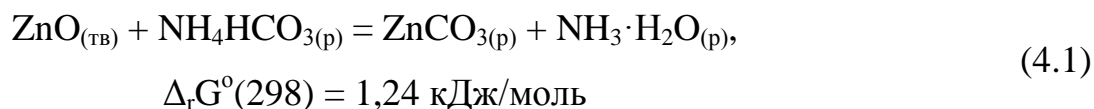
Особенностью процесса получения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  является то, что превращение твердого оксида цинка в твердый ОКЦ в аммиачно-карбонатном растворе протекает в суспензионных условиях<sup>9</sup>.

Для уточнения механизма образования зародышей ОКЦ и дальнейшего их роста проведем термодинамический анализ возможности протекания реакционного процесса в условиях гомогенной или гетерогенной нуклеации.

Процесс гомогенной нуклеации сопряжен с образованием молекул в

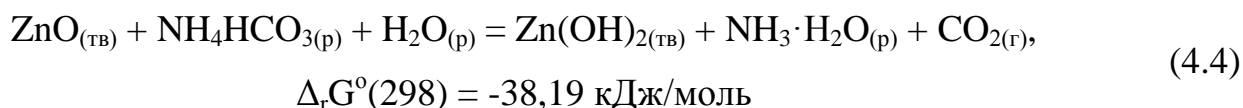
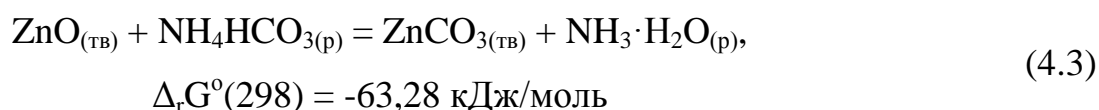
<sup>9</sup> Добрыднев С. В., Молодцова М. Ю. Кизим Н. Ф. Синтез и исследование основного карбоната цинка // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59. № 8. С. 1018 – 1022.

растворе и их последующей ассоциацией с появлением устойчивых зародышей твердой фазы. Следовательно, реакции образования карбоната и гидроксида цинка в молекулярной форме в растворе при взаимодействии оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде можно представить уравнениями:



Изменения стандартных энергий Гиббса в реакциях (4.1-4.2) образования  $\text{ZnCO}_3(\text{р})$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{р})$  имеют положительные значения, следовательно, образование ОКЦ в условиях процесса гомогенной нуклеации маловероятно.

Протекание процесса в условиях гетерогенной нуклеации предполагает образование карбоната и гидроксида цинка непосредственно на частицах  $\text{ZnO}$  в результате поверхностной реакции с аммиачно-карбонатным раствором. Как видно из экспериментальных данных (рис. 4.1, 4.2), во временном интервале от 0 до 10 минут преимущественно протекает процесс образования карбоната цинка по сравнению с гидроксидом. Это можно объяснить различием значений изменения стандартных энергий Гиббса в реакциях образования карбоната цинка  $\text{ZnCO}_3(\text{ТВ})$  (уравнение 4.3) и гидроксида цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{ТВ})$  (уравнение 4.4) на поверхности твердой фазы  $\text{ZnO}$ :



Изменение стандартной энергии Гиббса образования твердого карбоната цинка (реакция 4.3) составляет -63,28 кДж/моль, а гидроксида цинка (реакция 4.4) – -38,19 кДж/моль, следовательно, с термодинамической точки зрения образование твердого карбоната цинка более вероятно, чем твердого гидроксида цинка.

Полученные осадки при различных временах опыта исследовали методом РФА и идентифицировали по данным базы JCPDS, в которой содержатся сведения для основных карбонатов цинка составов:  $Zn_4CO_3(OH)_6$  (номер карточки по базе данных JCPDS 11-0287),  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$  (номер карточки по базе данных JCPDS 03-787),  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot 2H_2O$  (номер карточки по базе данных JCPDS 14-0256),  $Zn_7(CO_3)_2(OH)_{10}$  (номер карточки по базе данных JCPDS 86-1719). Однако, по результатам РФА в полученных осадках наличие этих форм ОКЦ не установлено. Таким образом, единственным продуктом реакции взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде в суспензионных условиях является ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  (номер карточки по базе данных JCPDS 72-1100).

По результатам РФА установлено, что при временах синтеза 10 – 50 минут в осадке присутствуют непрореагировавший грубодисперсный оксид цинка (номер карточки по базе данных JCPDS 36-1451) и основной карбонат цинка, а при времени синтеза более 60 минут – только ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

Изменения водородного показателя (рН) реакционной смеси в зависимости от времени опыта (рис. 4.3) дают дополнительную информацию о механизме протекания процесса образования ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

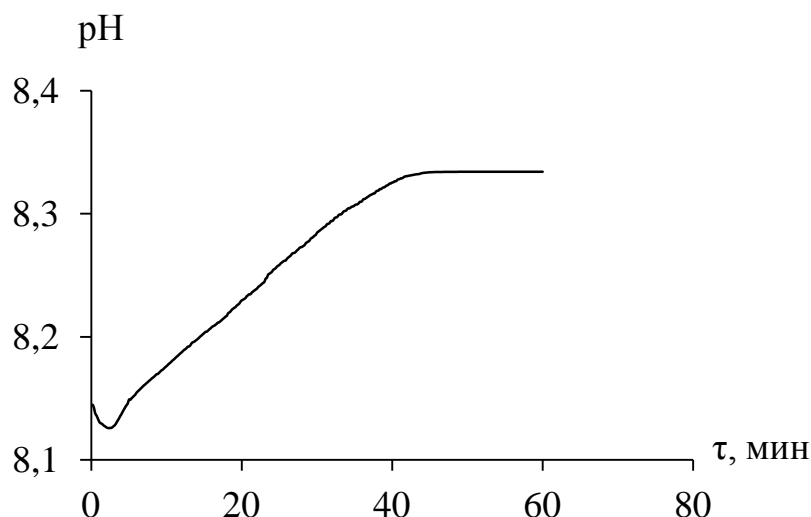
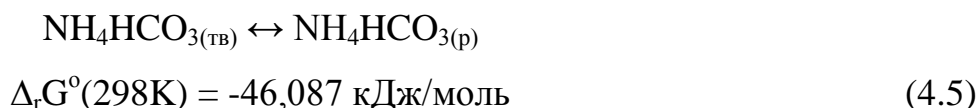


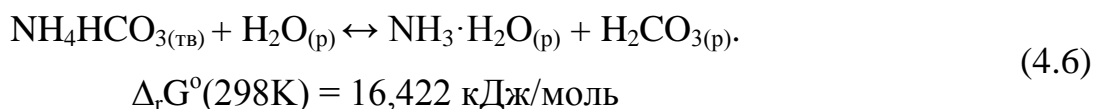
Рис. 4.3. Изменение рН реакционной смеси от времени опыта (результаты статистической обработки измерения рН (раздел 2.1, методика 2) от времени опыта приведены в приложении 1, табл. 1)

Для объяснения полученных результатов изменения водородного показателя реакционной смеси необходимо рассмотреть растворимость гидрокарбоната аммония:



(растворимость при 25°C составляет 24,8/100 г H<sub>2</sub>O [136]).

Гидрокарбонат аммония – соль, образованная слабым основанием и слабой кислотой, поэтому в водном растворе подвержена процессу гидролиза согласно уравнению:



Термодинамическая константа гидролиза, определенная по уравнению (4.7), равна:

$$K_z = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{16,42 \cdot 1000}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,32 \cdot 10^{-3}, \quad (4.7)$$

а константа гидролиза гидрокарбоната аммония, определенная по справочным

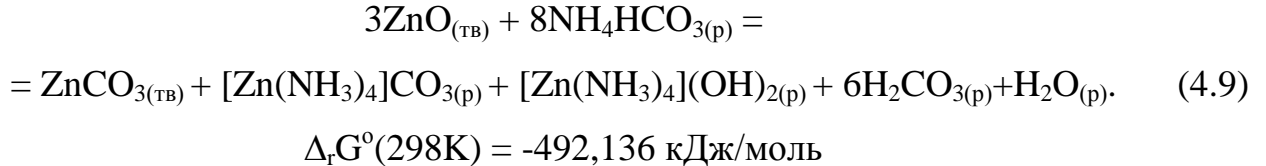
данным [135], составляет:

$$K_2 = \frac{K_w}{K_{NH_4^+OH^-} \cdot K_{H^+HCO_3^-}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 4,01 \cdot 10^{-7}} = 1,42 \cdot 10^{-3}, \quad (4.8)$$

где  $K_{NH_4^+OH^-}$ ,  $K_{H^+HCO_3^-}$  - константы диссоциации водного раствора аммиака и угольной кислоты соответственно.

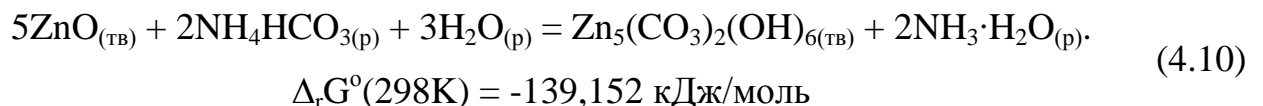
Полученные значения констант гидролиза, рассчитанные по уравнениям (4.7), (4.8), близки между собой и указывают на то, что гидрокарбонат аммония присутствует в водном растворе в основном в молекулярной форме.

Совместная интерпретация полученных кинетических (рис. 4.1, 4.2) и потенциометрических (рис. 4.3) данных дает основание предложить следующий механизм взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде в суспензионных условиях. В интервале времени опыта от 1 до 4 минут происходит уменьшение значений pH, что связано с образованием угольной кислоты согласно уравнению реакции (4.9):



Как видно из рис. 4.3, при времени опыта более 4 минут согласно реакций (4.3, 4.4) в реакционной смеси увеличивается содержание водного раствора аммиака, что в свою очередь приводит к повышению pH.

При времени синтеза свыше 40 минут pH достигает предельного постоянного значения, равного 8,34, что свидетельствует о завершении процесса образования ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ :



При расчете степени превращения считаем, что единственным продуктом реакции взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде является ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .



Зависимость степени превращения  $\alpha$  оксида цинка в ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  от времени проведения опыта представлена на рис. 4.4.

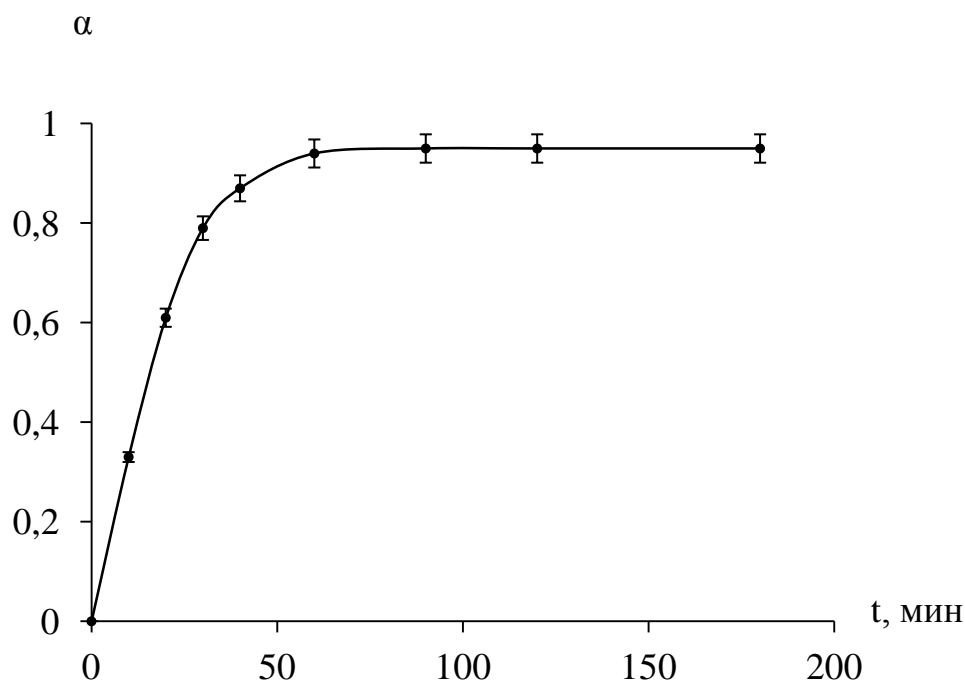


Рис. 4.4. Зависимость степени превращения  $\alpha$  оксида цинка в ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  от времени проведения опыта

При времени опыта более 60 минут степень превращения оксида цинка в ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  достигает максимального значения (отношение  $ZnCO_3/Zn(OH)_2$  составляет 0,63), что свидетельствует о завершении процесса.

Для аналитического описания кинетики гетерогенных процессов на границе раздела фаз «твердое – жидкость», «твердое - газ» применяют различные выражения [137-138].

Процессы в гетерогенных системах «твердое - жидкость», сходные по характеру химических превращений с реакцией взаимодействия оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде, достаточно точно описываются в рамках модели «сокращающейся сферы» [139-141] уравнением (4.11):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t. \quad (4.11)$$

где  $\alpha$  – степень превращения;

$k$  – константа скорости химической реакции;

$t$  – время.

Обработка экспериментальных данных степени превращения оксида цинка (табл. 3.4) при взаимодействии с гидрокарбонатом аммония в водной среде в координатах  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  от времени проведения опыта  $t$  показала, что указанная зависимость имеет линейный характер ( $R = 0,9994$ ).

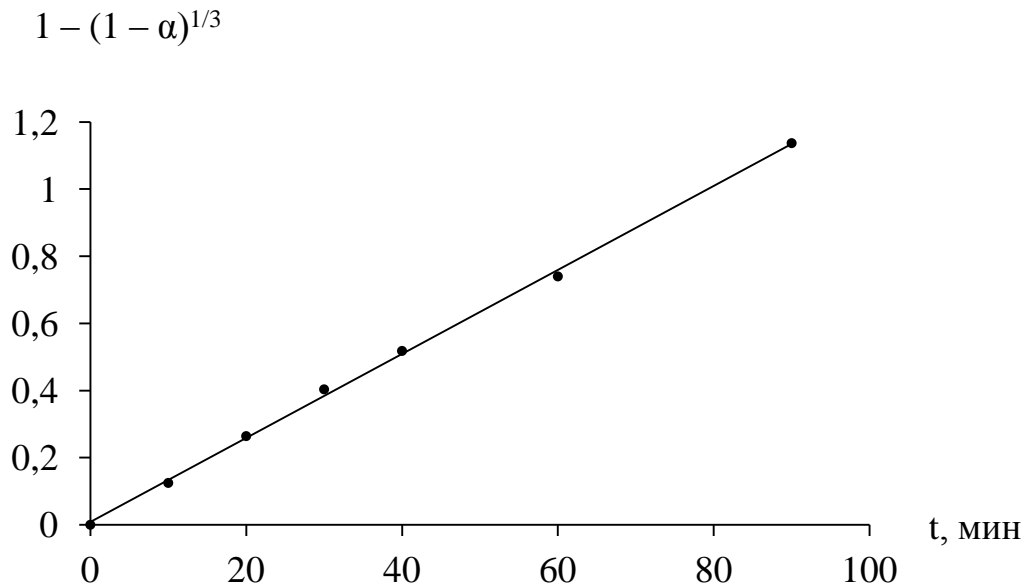


Рис. 4.5. Зависимость  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$  от времени опыта

Обработка данных графической зависимости (рис. 4.5) методом наименьших квадратов позволила получить эмпирическое уравнение (4.12).

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 0,0124 \cdot t, \quad (4.12)$$

$$R = 0,9994.$$

Уравнение (4.12) имеет вид, характерный для гетерогенных реакций, когда индукционный период и период ускорения процесса отсутствуют, скорость уменьшается со временем из-за уменьшения поверхности

реакционного фронта, и мгновенное зародышеобразование приводит к возникновению пористого слоя продукта [137].

#### 4.2. Обсуждение экспериментальных данных по термическому разложению основного карбоната цинка стехиометрического состава $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

Изучение последовательности химических превращений в процессах термического разложения основного карбоната цинка до ультрадисперсного оксида цинка представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как ультрадисперсный оксид цинка имеет высокую удельную поверхность, что обеспечивает его повышенную каталитическую активность и другие важные свойства.

Совместная интерпретация зависимостей объема газообразных продуктов и потери массы от температуры, полученных методами газовольмометрии и термогравиметрии, позволила оценить температурные интервалы стадий процессов дегидратации и декарбонизации в процессах термического разложения основного карбоната цинка. По результатам выполненных газовольмометрических измерений построена зависимость объема выделившегося диоксида углерода от температуры при термическом разложении основного карбоната цинка состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , показанная на рис. 4.6.

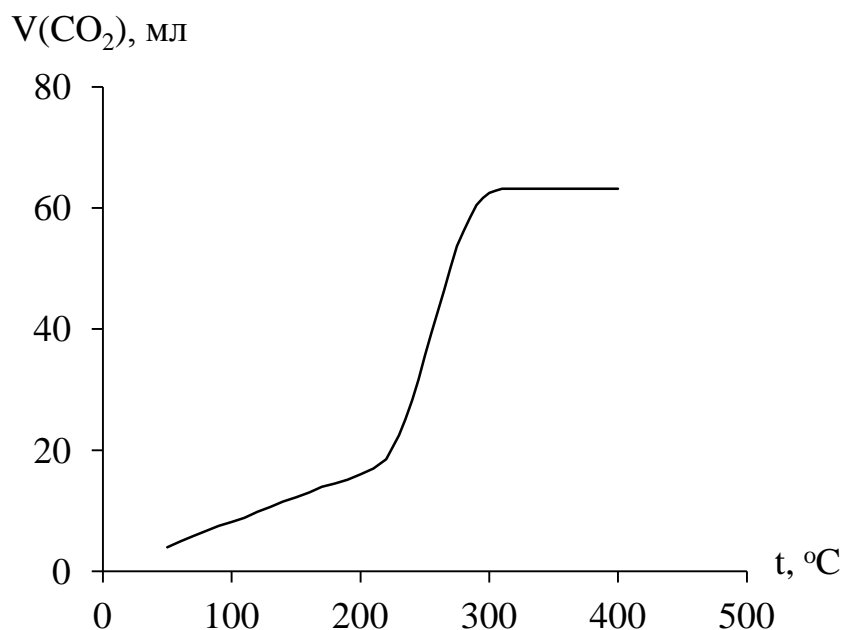


Рис. 4.6. Зависимость объема выделившегося диоксида углерода от температуры при термическом разложении ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  (результаты статистической обработки экспериментальных данных приведены в приложении 4, табл. 11)

Как видно из рис. 4.6, процесс интенсивного выделения диоксида углерода начинается при  $185-280^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $290-330^\circ\text{C}$ . Экспериментальные газоволюмометрические кривые носят S-образный характер, поэтому их можно разделить на три участка. Скорость процесса газовыделения продуктов нарастает постепенно, далее начинается процесс интенсивного газовыделения и в конце опыта газовыделение замедляется.

В литературе имеются сведения о температурах разложения основного карбоната цинка (табл. 4.2, столбец 2), полученных при различных условиях, которые различаются между собой и с экспериментальными данными (полученными в аргоне при атмосферном давлении) (табл. 4.2, столбец 3). Как видно из табл. 4.2 (столбец 2), литературные сведения о процессах разложения основного карбоната цинка недостаточно полно отражают температурные интервалы их протекания. Для определения технологических параметров

промышленных процессов термического разложения основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  для дальнейшего получения ультрадисперсных частиц оксида цинка необходимо экспериментально установить интервал температур интенсивного выделения газообразных продуктов. Температуры начала и конца процесса интенсивного газовыделения определялись по зависимости  $V=f(T)$  (рис. 4.6) методом «трех касательных» и для основного карбоната цинка приведены в табл. 4.2 (столбец 3).

Таблица 4.2

Сопоставление температур разложения исследуемого  
основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

Объект исследования	Температура (интервал) разложения, °С (литературные данные)	Температурный интервал интенсивного газовыделения, °С (экспериментальные данные)
$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	300 [142] 157-297 [143]	(200-280) ± 10

На рис. 4.7 приведена зависимость потери массы от температуры, построенная на основании данных ТГА.

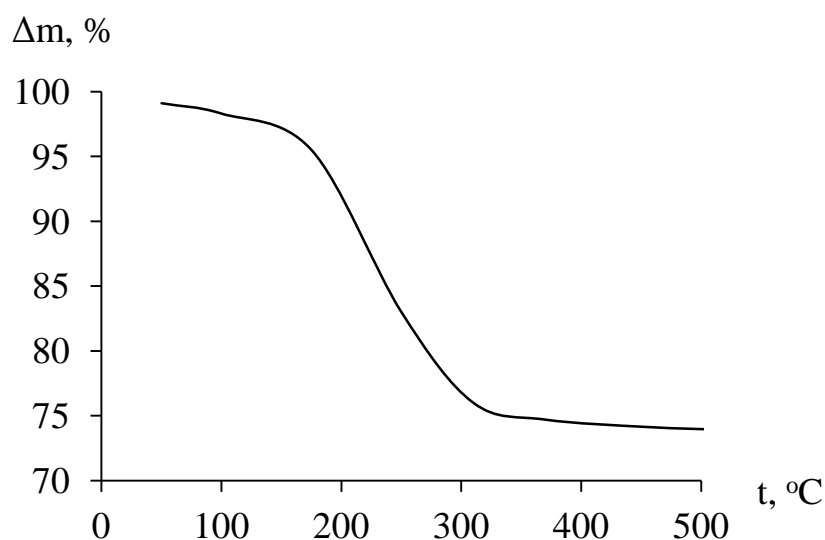


Рис. 4.7. Зависимость потери массы от температуры при термическом разложении ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

Совместная интерпретация зависимостей объема газообразных продуктов ( $V=f(T)$ , рис. 4.6) и потери массы от температуры ( $m=f(T)$ , рис. 4.7), полученных методами газовольнометрии и термогравиметрии, позволила оценить температурные интервалы стадий дегидратации и декарбонизации в процессе термического разложения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

Наблюдаемое уменьшение массы образца ОКЦ (рис. 4.7) в интервале температур  $50 - 160^\circ\text{C}$  соответствовало выделению химически несвязанной и гидратной воды (потеря массы составляет около 5%). Разложение гидроксида цинка до оксида с выделением гидроксидной воды протекает в интервале температур от  $160^\circ\text{C}$  до  $280^\circ\text{C}$  (потеря массы составляет около 25%). Как видно из результатов газовольнометрических измерений (рис. 4.6), наиболее интенсивное увеличение объема диоксида углерода в процессе разложения ОКЦ, происходило в интервале температур  $185-280^\circ\text{C}$ . По термограмме потеря массы образца в интервале температур  $185-280^\circ\text{C}$  составляет около 24%. Следовательно, реакции дегидратации и декарбонизации протекали одновременно в перекрывающихся температурных интервалах. Разложение

гидроксида и карбоната цинка продолжалось и при более высоких температурах, но потеря массы образца в интервале температур 300-500°C составляет менее 1 % (рис. 4.7).

По результатам проведенных физико-химических исследований можно представить реакцию термического разложения основного карбоната цинка следующим уравнением:



Изучение влияния температуры на скорость реакции термического разложения основного карбоната цинка позволило оценить энергию активации, которая составляет  $120 \div 130$  кДж/моль, что говорит о кинетическом режиме протекания данного процесса.

Состав твердых продуктов изучался рентгенофазовым анализом, который подтвердил, что реакция термического разложения основного карбоната цинка протекала практически полностью с образованием ультрадисперсных частиц оксида цинка.

На рис. 4.8 представлены результаты структурных исследований ультрадисперсных частиц оксида цинка, полученные с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии.

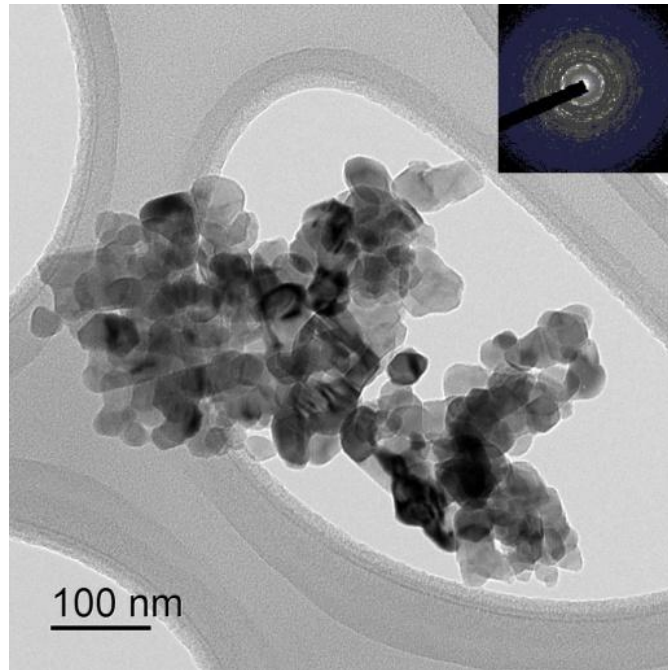


Рис. 4.8. ПЭМ-изображение ультрадисперсных частиц оксида цинка

Как видно из рис. 4.8, ультрадисперсные частицы оксида цинка имеют форму, близкую к сферической.

Гистограмма распределения частиц оксида цинка по размерам приведена на рис. 4.9.

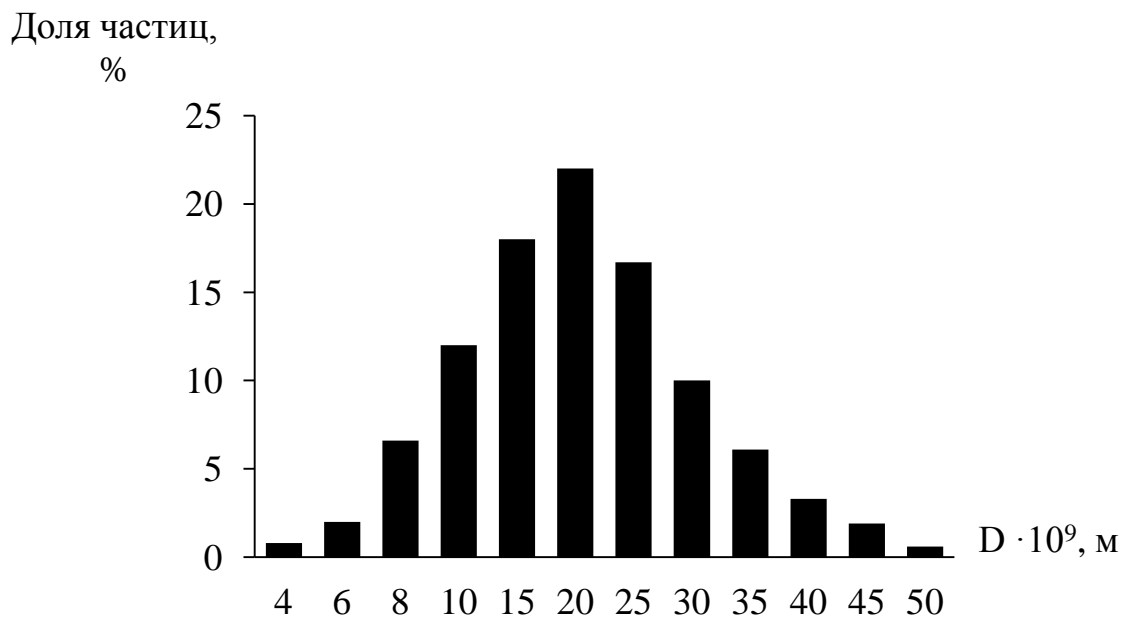


Рис. 4.9. Гистограмма распределения частиц оксида цинка по размерам



Как видно из рис. 4.9, средний размер частиц кристаллитов ультрадисперсного оксида цинка составляет 15 – 25 нм.

На рис. 4.10 показана зависимость среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от температуры разложения ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

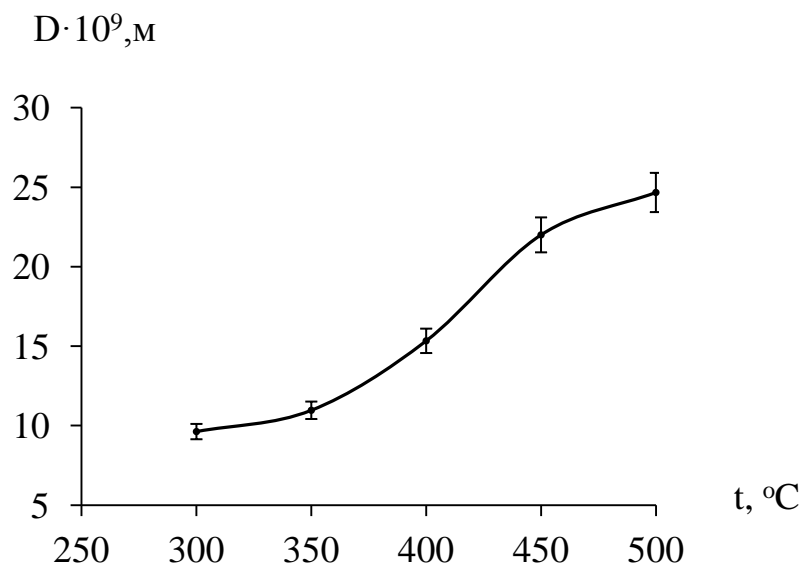


Рис. 4.10. Зависимость среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от температуры разложения ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

На рис. 4.11 показана зависимость среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от времени изотермической выдержки процесса термического разложения при 400°C ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

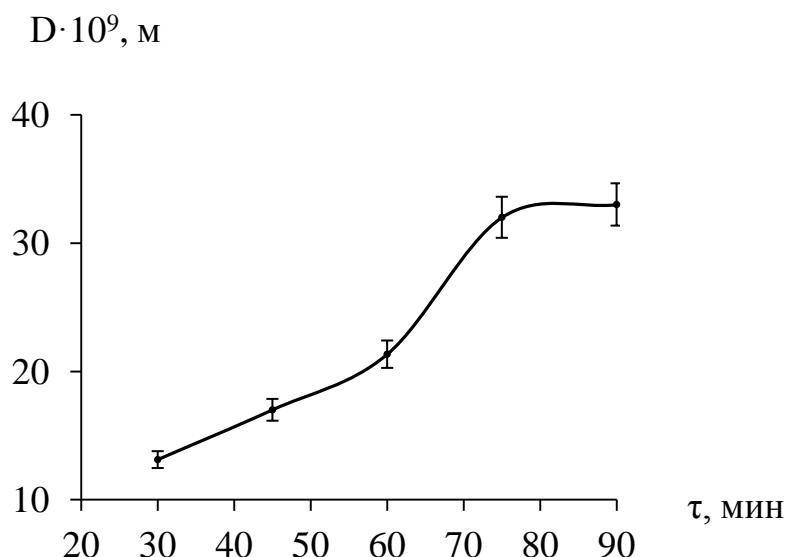


Рис. 4.11. Зависимость среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от времени изотермической выдержки процесса термического разложения ОКЦ стехиометрического состава  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  при  $400^\circ\text{C}$

По данным рентгеноструктурного анализа с повышением температуры разложения образцов (рис. 4.10) средний размер частиц кристаллитов оксида цинка увеличивается от 10 до 25 нм, а с повышением времени изотермической выдержки при  $400^\circ\text{C}$  ОКЦ (рис. 4.11) – средний размер частиц кристаллитов оксида цинка увеличивается от 12 до 35 нм, что объясняется агрегацией частиц в результате самопроизвольного уменьшения свободной избыточной энергии системы.

Достоверность полученных данных оценивали статистически для серии опытов из пяти измерений. Статистическая обработка результатов экспериментальных данных приведена в Приложении 10.

#### 4.3. Исследование влияния агрегативной устойчивости порошков ультрадисперсного оксида цинка

В течение года от образцов порошков ультрадисперсного оксида цинка отбирали пробы, которые исследовали методом рентгеноструктурного анализа с целью определения среднего размера частиц кристаллитов. В табл. 4.3 приведены результаты по изменению среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка в течение 360 суток

Таблица 4.3

##### Изменение среднего размера частиц

Время, сутки	Истинное физическое уширение линии, $\beta \cdot 10^3$ , м	Средний размер частиц, $\cdot 10^9$ , м
7	39	15
30	40	15
90	39	15
180	39	15
360	40	15

Как показали результаты проведенных исследований, (в пределах погрешности) увеличение среднего размера частиц кристаллитов ультрадисперсного оксида цинка не наблюдалось, что свидетельствует об агрегативной устойчивости полученных порошков ZnO в интервале температур 15 – 30°C.

## ВЫВОДЫ

1. Предложена оригинальная методика синтеза основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  (гексагидроксодикарбонат пентацинка) в суспензионных условиях.

2. Получены эмпирические зависимости стандартных энергий Гиббса образования основных карбонатов металлов  $\Delta_f G^\circ(298)$  от суммы стандартных энергий Гиббса образования  $\sum \Delta_f G^\circ(298)$  карбоната и гидроксида металла и кристаллизационной воды. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования ОКЦ составов  $Zn_2CO_3(OH)_2$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6$ ,  $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ , отсутствующие в термодинамических базах данных.

3. Изучена кинетика процесса образования основного карбоната цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  в результате взаимодействия грубодисперсного оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде в суспензионных условиях.

4. Предложен механизм, объясняющий образование ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  на основании потенциометрических измерений.

5. Установлено, что взаимодействие оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде в суспензионных условиях описывается уравнением вида  $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot t$  ( $R = 0,9994$ ).

6. Получены экспериментальные данные о процессах термического разложения ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  газовольюметрическим и термогравиметрическим методами анализа в интервале температур 50 – 500°C. Показано, что реакции дегидратации и декарбонизации протекают в перекрывающемся температурном интервале 185 – 280°C.

7. Установлено, что с повышением температуры разложения ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  от 300 до 500°C и времени изотермической выдержки

при 400°C от 30 до 90 минут средний размер частиц кристаллитов ультрадисперсного оксида цинка увеличивается с 10 нм до 35 нм.

8. Показано, что полученные образцы ультрадисперсного оксида цинка в интервале температур 15 – 30°C агрегативно устойчивы в течение 360 суток.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
2. Zhong Lin W. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. V. 16. P. 829-858.
3. De Sousa V.C., Morelli M.R., Kiminami G.A., Castro M.S. Electrical properties of ZnO-based varistors prepared by combustion synthesis // *Journal of materials science // Materials in electronics*. 2002. № 13. P. 319-325.
4. Zhao X.B., Ashley G.M., Garcia-Gancedo L., Jin H., Luo J.K., Flewitt A.J., Lu J.R. Protein functionalized ZnO thin film bulk acoustic resonator as an odorant biosensor // *Sensors and Actuators*. 2012. V. 163. P. 242-246.
5. Barui A.K., Veeriah V., Mukherjee S., Manna J., Patel A.K., Patra S., Pal K., Murali S., Rana R.K., Chatterjee S., Patra C.R. Zinc oxide nanoflowers make new blood vessels // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 7861-7869.
6. McCall M.J. Nanoparticles in the real world // *Nature nanotechnology*. 2011. V. 6. P. 613-614.
7. Gulson B., McCall M., Korsch M., Gomez L., Casey P., Oytam Y., Taylor A., McCulloch M., Trotter J., Kinsley L., Greenoak G. Small amounts of zinc from zinc oxide particles in sunscreens applied outdoors are absorbed through human skin // *Toxicol Sci*. 2010. V. 118. № 1. P. 140-149.
8. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г.В. Самсонов. М.: Металлургия, 1978. 471 с.
9. Wilmer H., Kurtz M., Klementiev K.V., Tkachenko O.P., Grünert W., Hinrichsen O., Birkner A., Rabe S., Merz K., Driess M., Wöll C., Muhler M. Methanol synthesis over ZnO: A structure-sensitive reaction? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003. V. 5. P. 4736-4742. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J. and Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys*. 2005. V. 98. P.103.

10. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты газоочистки. Учебное пособие. Пенза: Изд-во ПГУ, 2006. 82 с.
11. Википедия. Свободная энциклопедия [Электронный ресурс] // Оксид цинка. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид\\_цинка](https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_цинка).
12. Calnan, Hüpkes J., Rech B., Siekmann H. and Tiwari A. High deposition rate aluminium-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 6. P. 1242-1248.
13. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J. and Morkoçd H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P.103.
14. ZINC [Электронный ресурс] // Где и в каких отраслях применяется оксид цинка, как его получают? URL: <http://www.zdc.ru/faq/oksid-tsinka.htm>.
15. Chang C.C, Chang J.H. A study on fabrication of zinc oxide thin film acoustic sensors // Journal of the material science and technology. 1996. V. 4. P. 49-53.
16. Фельдблюм В. «Нано» на стыке наук: нанообъекты, нанотехнологии, нанобудущее. Ярославль: Электронное междисциплинарное издание, 2013. 267 с.
17. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперстных оксидов: учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.
18. Groenen R., Linden J.L., Van Lierop H.R., Schram D.C., Kuypers A.D., Van de Sanden M. Использование расширяющейся термической плазмы для осаждения пленок ZnO:Al с текстурированной поверхностью, предназначенных для тонкопленочных солнечных элементов // Appl. Surface Sci. 2001. V. 173. P. 40-43.
19. Рябушкин С.Л. Структура и свойства пленок оксида цинка, полученных в зоне рекомбинационного горения низкотемпературной плазмы // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 5. С. 130-132.

20. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors // *J. of Crystal Growth*. 2009. V. 311. P. 1223-1228.
21. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. М.: «Металлургия», 1992. 431 с.
22. Залесский В.Б., Леонова Т.Р., Викторов И.А. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления // *Journal Physics and chemistry of solid state*. 2005. V. 6. № 1. P. 44-49.
23. Способ получения пленок оксида цинка: пат. 2316613 Рос. Федерация. № 2006113291/02; заявл. 19.04.06; опубл. 10.02.08, Бюл. № 4. 7 с.
24. Способ получения оксида цинка: пат. 2420458 Рос. Федерация. № 2009133047/05; заявл. 02.09.09; опубл. 10.06.11, Бюл № 16. 6 с.
25. Аракелова Э.Р., Хачатрян А.М., Авджян К.Э., Ктеян А.А. Оптимизация процесса магнетронного осаждения для формирования качественных, ориентированных пленок ZnO // *Известия НАН Армении*. 2012. Т. 47. № 4. С. 277-287.
26. Артемов В.В., Лавриков А.С., Грецкая И.Ю., Киселев Н.А. Индивидуальные полевые эмиттеры на основе стержневидных кристаллов ZnO // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 9. С. 64-68.
27. Briois V., Giorgetti C. In situ and simultaneous nanostructural and spectroscopic studies of ZnO nanoparticle and Zn-HDS formations from hydrolysis of ethanolic zinc acetate solutions induced by water // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2006. V. 39. P. 25-36.
28. Garces N.Y., Wang L., Bai L., Giles N.C., Halliburton L.E., Gantroell G. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 622-624.



29. Andelman T., Gong Y., Neumark G., O'Brien S. Diameter Control and photoluminescence of ZnO Nanorods from Trialkylamines // J. of Nanomaterials. 2007. Article ID 73824. P. 4.
30. Bai S.L., Chen L.Y., Chen S., Luo R.X., Li D.Q., Chen A.F., Liu C.C. Reverse microemulsion in situ crystallizing growth of ZnO nanorods and application for NO<sub>2</sub> sensor // Sensors and Actuators. 2014. V. 190. P. 760-767.
31. Lim S.K., Hwang S.H., Kim S., Park H. Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor // Sensors and Actuators. 2011. V. 160. P. 94-98.
32. Sarkara D., Tikkub S., Thaparb V., Srinivasac R.S., Khilarb K.C. Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion // Colloids and Surfaces: Physicochem. 2011. Eng. Aspects 381. P. 123-129.
33. Altintas O., Durucan Y.C. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method // Journal of Alloys and Compounds. 2010. № 506. P. 944-949.
34. Inoguchi M., Suzuki K., Kageyama K., Takagi H., Sakabe Y. Monodispersed and well-crystallized zinc oxide nanoparticles fabricated by microemulsion method // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 3850-3855.
35. Liu Y., Hua L., Li S., Xi G. Preparation and characterization of mesoporous ZnO by polystyrene microemulsion // Desalination and Water Treatment. 2011. V. 26. P. 297-300.
36. O'Connor, J.R. Red phosphor on a basis ittrium vanadate // Apple Physics. 1964. № 8. P. 118-120.
37. Википедия. Свободная энциклопедия [Электронный ресурс] // Triton X-100. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Triton\\_X-100](https://ru.wikipedia.org/wiki/Triton_X-100).
38. Shang T.M., Sun J.H., Zhou Q.F., Guan M.Y. Controlled synthesis of various morphologies of nanostructured zinc oxide: flower, nanoplate, and urchin // Crystal Research and Technology. 2007. V. 42. № 10. P. 1002-1006.

39. Yu N., Dong B., Yu W.W., Hu B.Y., Zhang Y.Q., Cong Y. Investigations of ZnO nanostructures grown on patterned sapphire using different precursors in aqueous solutions // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 5729-5732.
40. Mazhdi M., Hossein Khani P., Moghadam M.C. Effect of Mn low concentration on the optical properties of ZnO nanocrystals // *Int. J. Nano Dim*. 2011. V. 2. P. 117-123.
41. Lanje A.S., Sharma S.J, Ningthoujam R.S., Ahn J.S., Pode R.B. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method // *Advanced Powder Technology*. 2013. V. 24. P. 331-335.
42. Bhattacharjee C.R., Purkayastha D.D., Bhattacharjee S., Nath A. Homogeneous Chemical Precipitation Route to ZnO Nanosphericals // *Assam University Journal of Science & Technology : Physical Sciences and Technology*. 2011. V. 7. P. 122-127.
43. Kumar S.S., Venkateswarlu P., Rao V.R., Rao G.N. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles // *International Nano Letters*. 2013. V. 5. P. 1-6.
44. Sambath K., Saroja M., Venkatachalam M., Rajendran K., Muthukumarasamy N. Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2012. V. 23. P. 431-436.
45. Wang Y., Li J., Hong R. Large scale synthesis of ZnO nanoparticles via homogeneous precipitation // *J. Cent. South Univ*. 2012. V. 19. P. 863-868.
46. Aimable A., Buscaglia M.T., Buscaglia V., Bowen P. Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. V. 30. P. 591-598.
47. Xie J., Li Y.T., Zhao W., Bian L., Wei Y. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies // *Powder Technology*. 2011. V. 207. P. 140-144.

48. Hu Z., Oskam G., Searson P.C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V. 263. P. 454-460.
49. Pompermayer N.B., Porto M.B., Souza E.F. Environmental Analysis of the Zinc Oxide Nanophotocatalyst Synthesis // *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2013. V. 78. P. 728-732.
50. Udayakumar S., Renuga V. Kavitha K. Synthesis and characterization of Ni - doped ZnO by chemical precipitation method // *International Journal of Recent Scientific Research*. 2012. V. 3. P. 118-122.
51. Yuan F., Ryu H. Microstructure of Varistors Prepared with Zinc Oxide Nanoparticles Coated with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 4. № 87. P. 736-738.
52. Jayakumar O.D., Salunke H.G, Kadam R.M., Mohapatra M., Yaswant G., Kulshreshtha S.K. Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a coprecipitation method // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 1278-1285.
53. Viswanatha R., Venkatesh T.G., Vidyasagar C.C., Arthoba Nayaka Y. Preparation and Characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticle // *Archives of Applied Science Research*. 2012. V. 4. P. 480-486.
54. Geetha D., Thilagavathi T. Hydrothermal synthesis of nano ZnO structures from CTAB // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2010. V. 5. № 1. P. 297-301.
55. Hu Y., Chen H.J. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process // *J. Nanopart. Res.* 2008. V. 10. P. 401-407.
56. Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2009. V. 10. P. 18.
57. Janga J.M., Kimb S.D., Choia H.M., Kima J.Y., Junga W.G. Morphology change of self-assembled ZnO 3D nanostructures with different pH in the simple hydrothermal process // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V. 113. P. 389-394.

58. Bae S.Y., Na C.W., Kang J.H., Park J. Comparative structure and optical properties of Ga-, In-, and Sn-doped ZnO nanowires synthesized via thermal evaporation // *J. Phys Chem.* 2005. V. 7. № 109. P. 2526-2531.
59. Li F., Hu L., Li Z., Huang X.T. Influence of temperature on the morphology and luminescence of ZnO micro and nanostructures prepared by CTAB-assisted hydrothermal method // *Journal of Alloys and Compounds.* 2008. V. 465. P. 114-119.
60. Majumder S.B., Jain M., Dobal P.S., Katiyar R.S. Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films // *Mat. Sci. Eng.* 2003. № 103. P. 16-25.
61. Chen Y.W., Qiao Q., Liu Y.C., Yang G.L. Size-controlled synthesis and optical properties of small-sized ZnO nanorods // *Journal of Physical Chemistry.* 2009. V. 113. P. 7497-7502.
62. Cimitan S., Albonetti S., Forni L., Peri F., Lazzari D. Solvothermal synthesis and properties control of doped ZnO nanoparticles // *J. Colloid. Interface Sci.* 2009. № 329. P. 73-80.
63. Thilagavathil T., Geetha D. Low-temperature hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanoparticles // *Indian J. Phys.* 2013. V. 87. № 8. P. 747-750.
64. Topnani N., Hamplova V., Kaspar M., Novotna V., Gorecka E. Synthesis, characterisation and functionalisation of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanostructures: used as dopants in liquid crystal polymers // *Liquid Crystals.* 2014. V. 41. №. 1. P. 91-100.
65. Cheng B., Samulski E.T. Hydrothermal synthesis of one dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios // *Chemical Communications.* 2004. V. 38. P. 986-987.
66. Laudise R.A., Ballman A.A. Hydrothermal synthesis of Zinc oxide and Zinc sulfide // *Journal of Physical Chemistry.* 1960. V. 64. P. 688-691.

67. Sakagami N. Hydrothermal growth and characterization of ZnO single crystals of high purity // *Journal of Crystal Growth*. 1990. V. 99. P. 905-909.
68. Yoshida T., Tochimoto M., Schlettwein D., Wohrle D., Sugiura T., Minoura H. Self-assembly of zinc oxide thin films modified with tetrasulfonated metallophthalocyanines by one-step electrodeposition // *Chemistry of Materials*. 1999. V. 11. P. 2657-2667.
69. Parawee T., Okorn M., Suphot P., Varong P., Piyasan P. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols // *Ceramics International*. 2008. V. 34. P. 57-62.
70. Bai S.L., Liu X., Li D.Q., Chen S., Luo R.X., Chen A.F. Synthesis of ZnO nanorods and its application in NO<sub>2</sub> sensors // *Sensors and Actuators*. 2011. V. 153. P. 110-116.
71. Yang J.H., Zheng J.H., Zhai H.J., Yang L.L., Zhang Y.J., Lang J.H., Gao M. Growth mechanism and optical properties of ZnO nanotube by the hydrothermal method on Si substrates // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 475. P. 741-744.
72. Brinker C.J., Sherer G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
73. Rani S., Suri P., Shishodia P.K., Mehra R.M. Synthesis of nanocrystalline ZnO powder via sol-gel route for dye-sensitized solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2008. V. 92. P. 1639-1645.
74. Zhang Y.L., Yang Y., Zhao J.H., Tan R.Q., Cui P., Song W.J. Preparation of ZnO nanoparticles by a surfactant-assisted complex sol-gel method using zinc nitrate // *J. Sol-Gel Sci Technol*. 2009. V. 51. P. 198-203.
75. Chandrasekaran P., Viruthagiri G., Srinivasan N. The effect of various capping agents on the surface modifications of sol-gel synthesised ZnO nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. V. 540. P. 89-93.
76. Farhadi-Khouzani M., Fereshteh Z., Loghman-Estarki M.R., Razavi R.S. Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel

method: synthesis and characterization // J. Sol-Gel Sci Technol. 2012. V. 64. P. 193-199.

77. BCC Research [Электронный ресурс]. URL: <http://www.bccresearch.com/>.

78. РОСНАНО [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rusnano.com/>.

79. ZINC [Электронный ресурс] // Оксид цинка. URL: <http://www.zdc.ru/rangeofuse/oxide/>.

80. Новые химические технологии [Электронный ресурс] // Аналитический портал химической промышленности. URL: <http://newchemistry.ru>.

81. Roifexpert [Электронный ресурс] // Маркетинговые исследования рынков. URL: <http://roif-expert.ru/khimicheskaya-promyshlennost/61-zinkbelila.html>.

82. ООО «Ресурс» [Электронный ресурс] // Оксид цинка (белила цинковые). URL: [http://www.resurs-zink.narod.ru/zinc\\_oxide.htm](http://www.resurs-zink.narod.ru/zinc_oxide.htm).

83. Фотозащитные косметические препараты, содержащие оксид цинка: пат. 61-297899 Япония МПК А 61 К 7/42, А 61 К 7/02. № 62"28006; заявл. 15.12.86; опубл. 6.10.87, БД ВИНТИ.

84. Косметические составы, содержащие наночастицы оксида цинка: пат. 7182938 США, МПК А 61 Q 17/04 (2006.01). № 11/74760; заявл. 09.03.05; опубл. 27.02.07, НПК 424/59. Англ.

85. Вертопрахов В.Н. Никулина Л.Д., Игуменов И.К. Синтез оксидных сегнетоэлектрических тонких пленок из металлорганических соединений и их свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 797-819.

86. Коваль Ю.В. Датчики // Мир автоматизации. 2006. № 6. С. 18-23.

87. Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука, 1978. 384 с.

88. Курносое А.И. Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: учеб. пособие для вузов. М.: Высш шк., 1986. 368 с.
89. Физико-химические свойства окислов: Справочник. / Г.В. Самсонов. М.: Металлургия, 1978. 471 с.
90. Большая Энциклопедия Нефти Газа [Электронный ресурс] // Тонкодисперсная система. URL: <http://www.ngpedia.ru/id428981p4.html>.
91. Э-Хим. Производство метанола [Электронный ресурс] // Катализаторы для синтеза метанола при высоком давлении. URL: <http://e-him.ru/?page=dynamic&section=49&article=524>.
92. Большая Энциклопедия Нефти Газа [Электронный ресурс] // Хемосорбент. URL: <http://www.ngpedia.ru/id577290p2.html>.
93. Гусев А.И., Рампель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 548 с.
94. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех [Электронный ресурс]. URL: [http://www.initkms.ru/umk/etf/d/ryibalkina\\_-\\_nanotehnologii\\_dlya\\_vseh.pdf](http://www.initkms.ru/umk/etf/d/ryibalkina_-_nanotehnologii_dlya_vseh.pdf).
95. Нанометр. Нанотехнологическое сообщество [Электронный ресурс] // Водоотталкивающие пленки из оксида цинка. URL: [http://www.nanometer.ru/2007/10/09/11918804243445\\_4804.html](http://www.nanometer.ru/2007/10/09/11918804243445_4804.html).
96. Достанко А.П., Агеев О.А., Голосов Д.А., Завадский С.М., Замбург Е.Г., Вакулов Д.Е., Вакулов З.Е. Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. В. 9. С. 1274-1279.
97. Шевченко В.Я. Белая книга по нанотехнологиям: исследования в области наночастиц, наноструктур и наноконпозитов в Российской Федерации. М.: Издательство ЛКИ, 2008. 344 с.
98. Бураков В.С., Тарасенко Н.В., Невар Е.А., Неделько М.И. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка,

синтезированных методами термического и электроразрядного распыления // Журнал технической физики. 2011. Т. 81. В. 2. С. 89-97.

99. ZOOM [Электронный ресурс] // Новое поколение УФ-лазеров увеличит емкость DVD. URL: [http://zoom.cnews.ru/rnd/news/top/novoe\\_pokolenie\\_uflazerov\\_uvelichit\\_emkost\\_dvd](http://zoom.cnews.ru/rnd/news/top/novoe_pokolenie_uflazerov_uvelichit_emkost_dvd).

100. Солнечные технологии [Электронный ресурс] // Гибкие солнечные батареи на основе нанопроводов оксида цинка. URL: <http://www.solar-ct.com/news/371>.

101. Ассоциация. Технология непознанного [Электронный ресурс] // Солнечные батареи на основе наностержней оксида цинка. URL: <http://aeninform.org/worldnews/solnechnye-batarei-na-osnove-nanosterzhnei>.

102. Groenen R., Linden J.L., Van Lierop H.R. M., Schram D.C., Kuypers A.D., Van de Sanden M. Использование расширяющейся термической плазмы для осаждения пленок ZnO:Al с текстурированной поверхностью, предназначенных для тонкопленочных солнечных элементов см// Appl. Surface Sci. 2001. V. 173, № 1. P. 40-43.

103. Нанометр [Электронный ресурс] // Газовые сенсоры на основе оксида цинка. URL: [http://www.nanometer.ru/2008/04/06/gazovie\\_sensori\\_11725.html](http://www.nanometer.ru/2008/04/06/gazovie_sensori_11725.html).

104. Gao Fenglei, Zhang Lijie, Huang Sh. Катализированный оксидом цинка рост одностенных углеродных нанотрубок // Appl. Surface Sci. 2010. V. 256, № 8, P. 2323-2326.

105. Специальные материалы [Электронный ресурс] // Оксид цинка / цинковые белила. URL: <http://s-m.su/oksid-cinka-cinkovye-belila.html>.

106. Галочкин В.А. Введение в нанотехнологии и нанoeлектронику. Конспект лекций. Самара: ГОБУВПО ПГУТИ, 2013. 367 с.

107. Jing L., Xu Z. The preparation and characterization of ZnO ultrafine particles // Materials Science and Engineering. 2002. V. 332. P. 356-361.



108. Li Z., Shen X. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 438. P. 102-106.
109. Wu W., Jiang Q. Preparation of nanocrystalline zinc carbonate and zinc oxide via solid-state reaction at room temperature // *Materials Letters*. 2006. V. 60. P. 2791-2794.
110. Zhang S., Fortier H. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions // *Materials Research Bulletin*. 2004. V. 39. № 12. P. 1939-1948.
111. Castellanot M., Matijevi M. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies // *Chemistry of Materials*. 1989. V. 1. P. 78-82.
112. Liu Y., Zhou J. Preparation and characterization of nano-zinc oxide // *Journal of Materials Processing Technology*. 2007. V. 189. P. 379-383.
113. Способ получения основных углекислых солей меди, цинка, никеля и кобальта и их оксидов: пат. 2043301 Рос. Федерация. № 4949670/26; заявл. 25.06.91; опубл. 10.09.95. 12 с.
114. Jinmin W. Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties // *J. Mater. Chem*. 2003. V. 13. № 10. P. 2551-2554.
115. Sawada Y. Thermal analysis of basic zinc carbonate. I. Carbonation process of zinc oxide powders at 8 and 13 °C // *Thermochim. acta*. 1996. V. 273. P. 95-102.
116. Li Zh. Non-isothermal kinetics studies on the thermal decomposition of zinc hydroxide carbonate // *Thermochim. acta*. 2005. V. 438, № 1 – 2. P. 102-106.
117. Chen J. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide hydrate powders of different particle size and sample mass // *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*. 1998. V. 8. № 1. P. 149-153.
118. Kanari N. Thermal decomposition of zinc carbonate hydroxide // *Thermochim. acta*. 2004. V. 410. №1. P. 293-300.

119. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
120. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. СПб.: Иван Федоров, 2002. 240 с.
121. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. М.: Химия, 1982. 400 с.
122. Фролов Ю.Г., Гродский А.С. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1986. 216 с.
123. Цюрупа Н.Н. Практикум по коллоидной химии: учебное пособие для студентов химико-технологических вузов и факультетов. М.: Высшая школа, 1963. 184 с.
124. Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 272 с.
125. Голубина Е.Н. Практикум по физической химии: учебно-методическое пособие. Новомосковск: НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. 96 с.
126. Волкова П.А., Шипунов А.Б. Статистическая обработка данных в учебно-исследовательских работах. М.: Экопресс, 2008. 60 с.
127. Wong-Ng W., McMurdie H. F., Hubbard C. R., Mighell A. D. JCPDS-ICDD Research Associateship (Cooperative Program with NBS/NIST) // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 2001. V. 106, № 6. P. 1013-1028.
128. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
129. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Издательство АСТ, 2003. 683 с.
130. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Journal of Siberian Federal University. 2010. V. 3. № 2. P. 153-173.

131. Термические константы веществ. Вып.4. Ч.1 / Глушко В.П., Медведев В.А., Берман Г.А. [и др.]. М.: ВИНТИ АН СССР, Ч.1, 1970. 510 с.; ч.2, 1971. 432 с.
132. Термодинамические свойства / Рябин В.А. Л.: Химия, 1977. 392с.
133. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
134. Справочник по общей и неорганической химии / Гусева А.Ф., Закс Е.В. Екатеринбург, 2001. 75 с.
135. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1971. 456 с.
136. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьев. Л.: Химия, 1972. 248 с.
137. Вишняков А.В., Кизим Н.Ф. Физическая химия: учебник. М.: Химия, 2012. 840 с.
138. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
139. Гринева О.В., Кантаев И.С., Киселев А.Д., Крайденко Р.И. Хлораммонийное разделение оксида магния и кремния, полученных методом магнетермии диоксида кремния // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 66-69.
140. Козырев А.С., Шикерун Т.Г., Рябов А.С., Шамин В.И., Михайлова Н.А., Романов М.Е., Буйновский А.С., Макаеев Ю.Н. Исследование процесса растворения концентратов октаоксида триурана в азотной кислоте // Известия томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. С. 20-25.
141. Манучарян А.Г., Киканян С.Л., Хачатрян Э.А. Коррозионная стойкость СВС-металлокерамического композита  $\text{Si}_3\text{N}_4 - 30 \text{ об. } \% \text{ TiN}$  в тройной смеси серная кислота – фосфорная кислота – вода // «Молодой ученый». 2014. № 2. В. 61. С. 260-263.

142. Hales M.C., Frost R.L. Thermal analysis of smithsonite and hydrozincite // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. V. 91. P. 855-860.

143. Music S., Popovic S. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 347. P. 324-332.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

В табл. 1 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению водородного показателя (рН) реакционной суспензии оксида цинка и гидрокарбоната аммония в водной среде.

Таблица 1

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных  
по определению водородного показателя (рН)

Время опыта t, мин	n	рН	рН <sub>ср</sub>	$ \Delta pH_i  \cdot 10^2$	$(\Delta pH_i)^2 \cdot 10^3$	$\sum (\Delta pH_i)^2 \cdot 10^3$	$S_n \cdot 10^2$	$S_x \cdot 10^2$	$\varepsilon_{абс}$	$\varepsilon_{отн}, \%$	рН <sub>ср</sub> ±Δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,5	1	8,09	8,12	3,34	1,12	4,07	3,19	1,43	0,04	0,48	8,12±0,04
	2	8,16		3,16	0,99						
	3	8,09		3,54	1,25						
	4	8,14		1,66	0,28						
	5	8,14		2,06	0,42						
1	1	8,12	8,14	2,40	0,58	4,59	3,39	1,51	0,04	0,52	8,14±0,04
	2	8,16		1,51	0,23						
	3	8,10		4,72	2,21						
	4	8,17		2,60	0,68						
	5	8,17		3,01	0,91						
1,5	1	8,11	8,14	2,96	0,88	3,69	3,04	1,36	0,04	0,46	8,14±0,04
	2	8,15		2,14	0,46						
	3	8,10		3,66	1,34						
	4	8,15		2,04	0,42						
	5	8,16		2,44	0,59						

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	1	8,10	8,13	3,34	1,12	3,23	2,84	1,27	0,04	0,43	8,13±0,04
	2	8,16		2,46	0,61						
	3	8,11		2,84	0,81						
	4	8,15		1,66	0,28						
	5	8,14		2,06	0,42						
2,5	1	8,10	8,13	3,40	1,16	3,06	2,77	1,24	0,03	0,42	8,13±0,03
	2	8,14		2,41	0,58						
	3	8,11		2,60	0,68						
	4	8,15		1,62	0,26						
	5	8,15		2,00	0,40						
3	1	8,10	8,13	3,36	1,13	2,97	2,72	1,22	0,03	0,42	8,13±0,03
	2	8,16		2,24	0,51						
	3	8,11		2,56	0,66						
	4	8,15		1,64	0,27						
	5	8,15		2,04	0,42						
3,5	1	8,10	8,14	3,30	1,09	2,93	2,71	1,21	0,03	0,41	8,14±0,03
	2	8,16		2,11	0,44						
	3	8,11		2,63	0,68						
	4	8,15		1,71	0,29						
	5	8,15		2,11	0,44						
4	1	8,11	8,14	3,22	1,04	2,96	2,72	1,21	0,03	0,41	8,14±0,03
	2	8,16		1,98	0,39						
	3	8,12		2,72	0,74						
	4	8,16		1,78	0,32						
	5	8,16		2,18	0,48						
4,5	1	8,12	8,15	3,18	1,01	2,98	2,73	1,22	0,03	0,42	8,15±0,03
	2	8,17		1,92	0,37						
	3	8,12		2,78	0,78						
	4	8,17		1,82	0,33						
	5	8,17		2,22	0,49						

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	1	8,12	8,15	3,10	0,96	3,11	2,79	1,25	0,03	0,43	8,15±0,03
	2	8,17		1,91	0,36						
	3	8,12		3,02	0,91						
	4	8,17		1,90	0,37						
	5	8,18		2,30	0,53						
10	1	8,15	8,18	3,02	0,91	0,32	2,81	1,26	0,03	0,43	8,18±0,03
	2	8,20		1,78	0,32						
	3	8,15		3,12	0,97						
	4	8,20		1,98	0,39						
	5	8,20		2,38	0,57						
15	1	8,18	8,21	2,80	0,78	0,38	3,09	1,38	0,04	0,47	8,21±0,04
	2	8,23		1,91	0,36						
	3	8,17		3,92	0,15						
	4	8,23		2,24	0,48						
	5	8,23		2,60	0,68						
20	1	8,21	8,23	2,66	0,71	0,43	3,27	1,46	0,04	0,49	8,23±0,04
	2	8,25		1,94	0,38						
	3	8,19		4,36	1,91						
	4	8,26		2,34	0,55						
	5	8,26		2,74	0,75						
25	1	8,24	8,26	2,64	0,68	0,36	2,98	1,34	0,04	0,45	8,26±0,04
	2	8,28		1,26	0,16						
	3	8,23		3,74	1,40						
	4	8,29		2,36	0,56						
	5	8,29		2,76	0,76						
30	1	8,26	8,29	2,76	0,76	0,28	2,66	1,19	0,03	0,40	8,29±0,03
	2	8,30		0,74	0,05						
	3	8,26		2,86	0,82						
	4	8,31		2,24	0,50						
	5	8,32		2,64	0,70						

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
35	1	8,28	8,31	2,88	0,83	0,23	2,43	1,08	0,03	0,36	8,31±0,03
	2	8,31		0,32	0,01						
	3	8,29		2,08	0,43						
	4	8,33		2,12	0,45						
	5	8,34		2,52	0,63						
40	1	8,30	8,33	2,84	0,81	0,23	2,38	1,06	0,03	0,35	8,33±0,03
	2	8,33		0,40	0,01						
	3	8,31		1,84	0,34						
	4	8,35		2,16	0,47						
	5	8,35		2,56	0,66						
45	1	8,32	8,34	2,68	0,72	0,25	2,49	1,11	0,03	0,37	8,34±0,03
	2	8,34		0,18	0,01						
	3	8,32		2,18	0,48						
	4	8,37		2,32	0,54						
	5	8,37		2,72	0,74						
50	1	8,33	8,34	2,60	0,68	0,25	2,50	1,12	0,03	0,37	8,34±0,03
	2	8,34		0,05	0,02						
	3	8,34		2,10	0,44						
	4	8,33		2,42	0,58						
	5	8,35		2,83	0,78						
60	1	8,35	8,34	2,51	0,62	0,26	2,53	1,13	0,03	0,37	8,34±0,03
	2	8,34		0,90	0,08						
	3	8,34		2,00	0,41						
	4	8,43		2,51	0,62						
	5	8,43		2,90	0,84						



Требования к составу использованных в работе реактивов  
в соответствии с ТУ/ГОСТ

Оксид цинка, соответствует требованиям ГОСТ 10262-73 (квалификация «Ч») с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 2.

Таблица 2

Требования к составу оксида цинка в соответствии с ГОСТ 10262-73

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1121 1083 03	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1121 1082 04	Чистый (ч.) ОКП 26 1121 1081 05
1	2	3	4
Массовая доля Окиси цинка (ZnO), %, не менее	99,5	99,5	99,0
Массовая доля нерастворимых в соляной кислоте веществ, %, не более	0,005	0,005	0,010
Массовая доля нитратов (NO <sub>3</sub> ), %, не более	0,0005	0,0005	0,001
Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,005	0,005	0,010
Массовая доля фосфатов (PO <sub>4</sub> ), %, не более	0,0005	0,0005	Не нормируется
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0005	0,001	0,004

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0003	0,0005	0,0010
Массовая доля калия (K), %, не более	0,005	0,005	0,005
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,001	0,005	0,010
Массовая доля натрия (Na), %, не более	0,001	0,010	Не нормируется
Массовая доля марганца (Mn), %, не более	0,0002	0,0002	0,0005
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00005	0,00005	0,00020
Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,0005	0,0005	0,0010
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,005	0,005	0,010
Массовая доля кадмия (Cd), %, не более	0,001	0,002	Не нормируется
Массовая доля веществ восстанавливающих $\text{KMnO}_4$ , %, не более	0,0016	0,0016	0,01

Карбонат аммония, соответствует требованиям ГОСТ 3770-35 с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 3.

Таблица 3

Требования к составу карбоната аммония  
в соответствии с ГОСТ 3770-35

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 2116 0783 03	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 2116 0782 04	Чистый (ч.) ОКП 26 2116 0781 05
Массовая доля аммиака (NH <sub>3</sub> ), %, не менее	31	31	30
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,002	0,005	0,010
Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,002	0,005	0,010
Органические вещества	Остаток должен быть чисто-белого цвета		
Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ) - общее количество сульфатов, тиосульфатов и сульфидов, %, не более	0,002	0,005	0,008
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0005	0,0005	0,0020
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0001	0,0003	0,0005
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005	0,0005	0,0010
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00004	Не нормируется	

По физико-химическим показателям водный раствор аммиака ГОСТ 24147-80 соответствует нормам, указанным в табл. 4.

Таблица 4

Требования к составу водного раствора аммиака  
в соответствии с ГОСТ 24147-80

Наименование показателя	Норма	
	ос.ч. 23-5	ос.ч. 16-4
	ОКП 26 1141 0034 04	ОКП 26 1141 0024 06
1	2	3
Массовая доля аммиака (NH <sub>3</sub> ), %, не менее	25	25
Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	1·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>
Массовая доля алюминия (Al), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>
Массовая доля бора (B), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>
Массовая доля висмута (Bi), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-6</sup>
Массовая доля галлия (Ga), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	Не нормируется
Массовая доля железа (Fe), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>
Массовая доля золота (Au), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	Не нормируется
Массовая доля индия (In), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	Не нормируется
Массовая доля кадмия (Cd), %, не более	5·10 <sup>-7</sup>	Не нормируется
Массовая доля калия (K), %, не более	1·10 <sup>-6</sup>	-
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	2·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
Массовая доля карбонатов (CO <sub>3</sub> ), %, не более	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-3</sup>
Массовая доля кобальта (Co), %, не более	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-6</sup>
Массовая доля магния (Mg), %, не более	5·10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-6</sup>
Массовая доля марганца (Mn), %, не более	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-6</sup>
Массовая доля меди (Cu), %, не более	1·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-6</sup>

Продолжение таблицы 4

1	2	3
Массовая доля натрия (Na), %, не более	$1 \cdot 10^{-6}$	Не нормируется
Массовая доля никеля (Ni), %, не более	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля олова (Sn), %, не более	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля серебра (Ag), %, не более	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля титана (Ti), %, не более	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Массовая доля хрома (Cr), %, не более	$3 \cdot 10^{-7}$	Не нормируется
Массовая доля фосфора (P), %, не более	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Массовая доля цинка (Zn), %, не более	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Массовая доля веществ, восстанавливающих (KMnO <sub>4</sub> ), %, не более	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля бария (Ba), %, не более	$1 \cdot 10^{-5}$	Не нормируется
Массовая доля кремния (Si), %, не более	$5 \cdot 10^{-6}$	Не нормируется
Массовая доля лития (Li), %, не более	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Массовая доля пиридина (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N), %, не более	$2 \cdot 10^{-5}$	-
Массовая доля ртути (Hg), %, не более	$5 \cdot 10^{-6}$	-
Массовая доля сульфидной серы (S), %, не более	$5 \cdot 10^{-6}$	-
Массовая доля стронция (Sr), %, не более	$5 \cdot 10^{-6}$	-

Хлороводородная кислота, соответствует требованиям ГОСТ 3118-67 с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 5.

Таблица 5

Требования к составу хлороводородной кислоты  
в соответствии с ГОСТ 3118-67

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1234 0013 04	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 1234 0012 05	Чистый (ч.) ОКП 26 1234 0011 06
Внешний вид	Должен выдерживать испытание по п.3.2		
Массовая доля соляной кислоты (HCl), %	35-38	35-38	35-38
Массовая доля остатка после прокаливании (в виде сульфатов), %, не более	0,0005 (0,001)	0,001	0,002 (0,005)
Массовая доля сульфитов (SO <sub>3</sub> ), %, не более	0,0002 (0,0005)	0,0005 (0,0010)	0,0010
Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,0002	0,0002 (0,0005)	0,0005 (0,0010)
Массовая доля свободного хлора (Cl), %, не более	0,00005	0,00005	0,00010
Массовая доля аммонийных солей (NH <sub>3</sub> ), %, не более	0,0003	0,0003	0,0003
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,00005	0,00010	0,00030 (0,00050)
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,000005	0,000005 (0,000010)	0,000010 (0,000020)

Карбонат натрия, соответствует требованиям ГОСТ 83-79 с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 6.

Таблица 6

Требования к составу карбоната натрия  
в соответствии с ГОСТ 83-79

Наименование показателя	Норма		
	химически чистый (х.ч.) ОКП 26 2112 1023 08	чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 2112 1022 09	чистый (ч.) ОКП 26 2112 1021 10
1	2	3	4
Массовая доля углекислого натрия в прокаленном препарате, %, не менее	99,8	99,8	99,8
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,25	0,5	0,5
Массовая доля не растворимых в воде веществ, %, не более	0,004	0,007	0,02
Массовая доля общего азота (N), %, не более	0,001	0,001	Не нормируется
Массовая доля кремнекислоты (SiO <sub>2</sub> ), %, не более	0,003	0,003	0,01
Массовая доля общей серы в пересчете на сульфаты (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,002	0,005	0,01
Массовая доля фосфатов (PO <sub>4</sub> ), %, не более	0,001	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,001	0,002	0,005

## Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Массовая доля алюминия (Al), %, не более	0,0003	0,001	Не нормируется
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0003	0,0005	0,001
Массовая доля калия (Ca), %, не более	0,005	0,005	Не нормируется
Массовая доля кальция и магния в пересчете на Mg, %, не более	0,005	0,01	Не нормируется
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00002	0,00002	0,00005
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005	0,0005	0,001



Хлорид натрия, соответствует требованиям ГОСТ 4233-77 с содержанием основных компонентов, представленных в табл. 7.

Таблица 7

Требования к составу хлориду натрия  
в соответствии с ГОСТ 4233-77

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 2112 1223 02	Чистый для анализа (ч.д.а.) ОКП 26 2112 1222 03	Чистый (ч.) ОКП 26 2112 1221 04
1	2	3	4
Массовая доля хлористого натрия (NaCl) в прокаленном препарате, %, не менее	99,9	99,9	99,8
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,003	0,005	0,010
Массовая доля потерь при прокаливании, %, не более	0,5	0,5	1,0
Массовая доля общего азота (N), %, не более	0,0005	0,0010	0,0010
Массовая доля йодидов (I), %, не более	0,001	0,001	Не нормируется
Массовая доля бромидов (Br), %, не более	0,005	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля сульфатов (SO <sub>4</sub> ), %, не более	0,001	0,002	0,010
Массовая доля фосфатов (PO <sub>4</sub> ), %, не более	0,0005	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля бария (Ba), %, не более	0,001	0,003	0,010

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0001	0,0002	0,0010
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,0005	0,0010	0,0050
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00002	0,00005	0,00010
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0002	0,0005	0,0010
Массовая доля калия (K), %, не более	0,005	0,010	0,020
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,002	0,002	0,010
pH раствора препарата с массовой долей 5 %	5-8	5-8	Не нормируется

В табл. 8 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению объема выделившегося диоксида углерода при разложении хлороводородной кислотой карбоната натрия.

Таблица 8

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению объема выделившегося диоксида углерода при разложении хлороводородной кислотой карбоната натрия

Число моль карбоната натрия	n	$V \cdot 10^{-1}$ , мл	$V_{\text{ср}} \cdot 10^{-1}$ , мл	$ \Delta V_i  \cdot 10^3$	$(\Delta V_i)^2 \cdot 10^6$	$\sum (\Delta V_i)^2 \cdot 10^6$	$S_n \cdot 10^3$	$S_x \cdot 10^3$	$\epsilon_{\text{абс}} \cdot 10^{-1}$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$(V_{\text{ср}} \pm \Delta) \cdot 10^{-1}$ , мл
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,1	1	0,42	0,44	2,40	5,76	15,20	1,95	0,87	0,02	4,47	0,44±0,02
	2	0,43		1,40	1,96						
	3	0,45		0,60	0,36						
	4	0,45		0,60	0,36						
	5	0,47		2,60	6,76						
0,2	1	0,62	0,61	0,60	0,36	9,20	1,52	0,68	0,02	2,51	0,61±0,02
	2	0,61		0,40	0,16						
	3	0,62		0,60	0,36						
	4	0,59		2,40	5,76						
	5	0,63		1,60	2,56						
0,3	1	0,83	0,83	0,20	0,04	32,80	2,86	1,28	0,03	3,52	0,83±0,03
	2	0,85		2,20	4,84						
	3	0,79		3,80	14,40						
	4	0,81		1,80	3,24						
	5	0,86		3,20	10,20						

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0,4	1	0,99	1,01	1,40	1,96	31,20	2,79	1,25	0,03	2,83	1,01±0,03
	2	1,01		0,60	0,36						
	3	1,05		4,60	21,20						
	4	0,98		2,40	4,76						
	5	0,99		1,40	1,96						
0,5	1	1,13	1,15	2,20	4,84	14,80	1,92	0,86	0,02	1,70	1,15±0,02
	2	1,18		2,80	7,84						
	3	1,15		0,20	0,04						
	4	1,16		0,80	0,64						
	5	1,14		1,20	1,44						
0,6	1	1,38	1,36	1,60	2,56	17,20	2,07	0,93	0,02	1,74	1,36±0,02
	2	1,35		1,40	1,96						
	3	1,34		2,40	5,76						
	4	1,36		0,40	0,16						
	5	1,39		2,60	6,76						
0,7	1	1,64	1,64	0,60	0,36	15,20	1,95	0,87	0,02	1,21	1,64±0,02
	2	1,62		2,40	5,76						
	3	1,67		2,60	6,76						
	4	1,63		1,40	1,96						
	5	1,65		0,60	0,36						
0,8	1	1,85	1,86	0,80	0,64	14,80	1,92	0,86	0,02	1,05	1,86±0,02
	2	1,84		1,80	3,24						
	3	1,85		0,80	0,64						
	4	1,86		0,20	0,04						
	5	1,89		3,20	10,20						
0,9	1	2,03	2,04	0,80	0,64	30,80	2,77	1,24	0,03	1,39	2,04±0,03
	2	2,02		1,80	3,24						
	3	2,05		1,20	1,44						
	4	2,08		4,20	17,60						
	5	2,01		2,80	7,84						

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,0	1	2,35	2,35	0,40	0,16	29,20	2,70	1,21	0,03	1,17	2,35±0,03
	2	2,36		0,60	0,36						
	3	2,31		4,40	19,40						
	4	2,37		1,60	2,56						
	5	2,38		2,60	6,76						
2,0		4,63	4,63	0,20	0,04	30,80	2,77	1,24	0,03	0,61	4,63±0,03
		4,68		4,80	23,00						
		4,61		2,20	4,84						
		4,62		1,20	1,44						
		4,62		1,20	1,44						

В табл. 9 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению объема выделившегося диоксида углерода при разложении хлороводородной кислотой ОКЦ, синтезированного по методике 2 (пункт 2.1).

Таблица 9

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению объема выделившегося диоксида углерода при разложении хлороводородной кислотой ОКЦ

n	V, мл	V <sub>ср</sub> , мл	ΔV <sub>i</sub>	(ΔV <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	Σ (ΔV <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>n</sub>	S <sub>x</sub>	ε <sub>абс</sub>	ε <sub>отн</sub> , %	(V <sub>ср</sub> ±Δ), мл
1	95,0	96,6	1,6	25,6	52,0	3,61	1,61	4,4	4,6	96,6±4,4
2	96,0		0,6	3,6						
3	97,0		0,4	1,6						
4	97,0		0,4	1,6						
5	98,0		1,4	19,6						

В табл. 10 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению отношения карбонатной и гидроксидных частей в ОКЦ, синтезированном по методике 2 (пункт 2.1).

Таблица 10

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных  
по определению отношения карбонатной и гидроксидных частей  
в синтезированном ОКЦ

Параметр	n	X	X <sub>ср</sub>	$ \Delta X_i  \cdot 10^2$	$(\Delta X_i)^2 \cdot 10^4$	$\sum (\Delta X_i)^2 \cdot 10^4$	$S_n \cdot 10^2$	$S_x \cdot 10^2$	$\epsilon_{абс}$	$\epsilon_{отн}, \%$	X <sub>ср</sub> ±Δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n(ZnCO <sub>3</sub> ), моль	1	0,36	0,36	0,68	0,46	0,93	0,48	0,21	0,05	1,35	0,36±0,05
	2	0,36		0,25	0,65						
	3	0,37		0,17	0,29						
	4	0,37		0,17	0,29						
	5	0,37		0,59	0,35						
n(Zn(OH) <sub>2</sub> ), моль	1	0,56	0,58	0,85	0,72	1,47	0,61	0,27	0,06	1,13	0,58±0,06
	2	0,57		0,32	0,10						
	3	0,60		0,21	0,05						
	4	0,59		0,21	0,05						
	5	0,59		0,74	0,55						
$\frac{ZnCO_3}{Zn(OH)_2}$	1	0,64	0,63	2,25	5,08	10,45	1,62	0,72	0,02	2,48	0,63±0,02
	2	0,63		0,86	0,74						
	3	0,62		0,56	0,31						
	4	0,63		0,56	0,31						
	5	0,63		2,00	4,01						

В табл. 11 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению объема выделившегося диоксида углерода при термическом разложении ОКЦ состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

Таблица 11

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных по определению объема выделившегося диоксида углерода при термическом разложении ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$

$t, ^\circ C$	n	$V, \text{мл}$	$V_{\text{ср}}, \text{мл}$	$ \Delta V_i $	$(\Delta V_i)^2$	$\sum (\Delta V_i)^2$	$S_n$	$S_x$	$\epsilon_{\text{абс}}$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$(V_{\text{ср}} \pm \Delta), \text{мл}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
50	1	4,01	3,97	0,05	0,01	0,01	0,06	0,03	0,07	1,83	3,97±0,07
	2	3,98		0,01	0,01						
	3	3,89		0,07	0,01						
	4	3,92		0,05	0,01						
	5	4,03		0,06	0,01						
70	1	5,37	5,84	0,47	0,22	1,27	0,56	0,25	0,70	11,97	5,84±0,70
	2	6,49		0,65	0,42						
	3	5,56		0,28	0,08						
	4	6,41		0,57	0,32						
	5	5,37		0,47	0,22						
90	1	7,52	7,52	0,01	0,01	0,03	0,08	0,04	0,10	1,33	7,52±0,10
	2	7,65		0,12	0,01						
	3	7,51		0,01	0,01						
	4	7,42		0,10	0,01						
	5	7,52		0,01	0,01						

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
100	1	8,06	8,17	0,12	0,01	0,23	0,24	0,11	0,30	3,64	8,17±0,30
	2	8,05		0,12	0,01						
	3	8,14		0,03	0,01						
	4	8,02		0,15	0,02						
	5	8,59		0,42	0,18						
110	1	8,59	8,83	0,24	0,06	0,88	0,47	0,21	0,58	6,59	8,83±0,58
	2	8,57		0,26	0,07						
	3	8,62		0,22	0,05						
	4	8,71		0,12	0,01						
	5	9,67		0,83	0,69						
120	1	9,13	9,85	0,72	0,51	1,67	0,65	0,29	0,80	8,15	9,85±0,80
	2	9,20		0,64	0,41						
	3	10,59		0,74	0,55						
	4	10,11		0,26	0,07						
	5	10,20		0,36	0,13						
130	1	9,67	10,65	0,99	0,98	3,03	0,87	0,39	1,08	10,13	10,65±1,08
	2	10,26		0,40	0,16						
	3	11,81		0,16	1,35						
	4	10,26		0,40	0,16						
	5	11,28		0,62	0,39						
140	1	10,20	11,51	1,30	1,70	2,52	0,79	0,35	0,99	8,56	11,51±0,99
	2	11,60		0,09	0,01						
	3	12,35		0,84	0,71						
	4	11,57		0,07	0,01						
	5	11,81		0,31	0,09						
150	1	10,74	12,19	0,45	2,10	4,56	1,07	0,48	1,33	10,88	12,19±1,33
	2	11,54		0,65	0,42						
	3	12,35		0,16	0,03						
	4	13,43		1,24	1,53						
	5	12,89		0,70	0,49						



## Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
200	1	13,43	16,00	2,58	6,64	12,34	1,76	0,79	2,18	13,63	16,00±2,18
	2	18,26		2,25	5,09						
	3	16,11		0,11	0,01						
	4	15,57		0,43	0,18						
	5	16,65		0,64	0,42						
250	1	30,61	35,14	4,53	20,55	116,09	5,39	2,41	6,69	19,03	35,14±6,69
	2	42,00		6,86	47,02						
	3	39,20		4,06	16,47						
	4	29,54		5,61	31,45						
	5	34,37		0,77	0,60						
300	1	59,07	60,45	1,39	1,92	4,24	1,03	0,46	1,28	2,12	60,45±1,28
	2	61,70		1,24	1,55						
	3	60,14		0,31	0,10						
	4	61,22		0,76	0,58						
	5	60,14		0,31	0,10						
350	1	61,22	61,16	0,06	0,01	4,05	1,01	0,45	1,25	2,04	61,16±1,25
	2	62,00		0,84	0,71						
	3	60,14		1,02	1,03						
	4	62,29		1,13	1,28						
	5	60,14		1,02	1,03						
400	1	61,22	61,16	0,06	0,01	4,05	1,01	0,45	1,25	2,04	61,16±1,25
	2	62,00		0,84	0,71						
	3	60,14		1,02	1,03						
	4	62,29		0,13	1,28						
	5	60,14		1,02	1,03						

В табл. 12 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения массы оксида цинка после термического разложения основного карбоната цинка, синтезированного по методике 2 (пункт 2.1) от времени проведения опыта.

Таблица 12

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных  
изменения оксида цинка после термического разложения ОКЦ  
от времени проведения опыта

Время опыта $t$ , мин	$n$	$m$ , г	$m_{\text{ср}}$ , г	$ \Delta m_i  \cdot 10^2$	$(\Delta m_i)^2 \cdot 10^4$	$\sum (\Delta m_i)^2 \cdot 10^4$	$S_n \cdot 10^2$	$S_x \cdot 10^2$	$\epsilon_{\text{абс}}$	$\epsilon_{\text{отн}}$ , %	$(m_{\text{ср}} \pm \Delta)$ , г
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	1	0,84	0,84	0,27	0,07	0,76	0,43	0,19	0,01	0,52	0,84±0,01
	2	0,84		0,27	0,07						
	3	0,85		0,73	0,54						
	4	0,84		0,07	0,01						
	5	0,84		0,27	0,07						
20	1	0,82	0,82	0,07	0,01	0,09	0,15	0,07	0,01	0,18	0,82±0,01
	2	0,82		0,07	0,01						
	3	0,82		0,07	0,01						
	4	0,82		0,07	0,01						
	5	0,82		0,27	0,07						
30	1	0,78	0,77	0,77	0,59	0,87	0,47	0,21	0,01	0,61	0,77±0,01
	2	0,77		0,23	0,05						
	3	0,77		0,23	0,05						
	4	0,77		0,10	0,01						
	5	0,77		0,40	0,02						

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	1	0,74	0,74	0,33	0,11	0,67	0,41	0,18	0,01	0,56	0,74±0,01
	2	0,75		0,66	0,44						
	3	0,74		0,33	0,11						
	4	0,74		0,00	0,00						
	5	0,74		0,00	0,00						
60	1	0,74	0,74	0,33	0,11	0,67	0,41	0,18	0,01	0,56	0,74±0,01
	2	0,73		0,67	0,44						
	3	0,74		0,33	0,11						
	4	0,74		0,00	0,00						
	5	0,74		0,00	0,00						
90	1	0,74	0,74	0,33	0,11	0,67	0,41	0,18	0,01	0,56	0,74±0,01
	2	0,73		0,67	0,44						
	3	0,74		0,33	0,11						
	4	0,74		0,00	0,00						
	5	0,74		0,00	0,00						
120	1	0,74	0,74	0,13	0,02	0,13	0,18	0,08	0,01	0,25	0,74±0,01
	2	0,74		0,13	0,02						
	3	0,74		0,13	0,02						
	4	0,74		0,20	0,04						
	5	0,74		0,20	0,04						
180	1	0,74	0,74	0,33	0,11	0,67	0,41	0,18	0,01	0,56	0,74±0,01
	2	0,74		0,67	0,44						
	3	0,74		0,33	0,11						
	4	0,74		0,00	0,00						
	5	0,74		0,00	0,00						

В табл. 13 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения объема выделившегося диоксида углерода при разложении хлороводородной кислотой ОКЦ от времени проведения опыта.

Таблица 13

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения объема выделившегося диоксида углерода при разложении хлороводородной кислотой ОКЦ от времени проведения опыта

Время опыта $t$ , мин	$n$	$V$ , мл	$V_{\text{ср}}$ , мл	$ \Delta V_i $	$(\Delta V_i)^2$	$\sum (\Delta V_i)^2$	$S_n$	$S_x$	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\varepsilon_{\text{отн}}$ , %	$(V_{\text{ср}} \pm \Delta)$ , мл
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	1	76	75,2	0,8	0,6	2,8	0,8	0,4	0,9	1,1	75,2±0,9
	2	74		1,2	1,4						
	3	75		0,2	0,1						
	4	75		0,2	0,1						
	5	76		0,8	0,6						
20	1	82	81,5	0,5	0,3	1,1	0,5	0,2	0,5	0,6	81,5±0,5
	2	82		0,5	0,3						
	3	81		0,5	0,2						
	4	81		0,5	0,2						
	5	81		0,1	0,1						
30	1	84	84,8	0,8	0,6	0,9	0,5	0,2	0,5	0,6	84,8±0,5
	2	85		0,2	0,1						
	3	85		0,2	0,1						
	4	85		0,1	0,1						
	5	85		0,1	0,1						

Продолжение таблицы 13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	1	96	95,7	0,3	0,1	0,67	0,4	0,2	0,4	0,4	95,7±0,4
	2	95		0,7	0,4						
	3	96		0,3	0,1						
	4	96		0,0	0,0						
	5	96		0,0	0,0						
60	1	98	97,7	0,3	0,1	0,7	0,4	0,2	0,4	0,4	97,7±0,4
	2	97		0,7	0,4						
	3	98		0,3	0,1						
	4	98		0,0	0,0						
	5	98		0,0	0,0						
90	1	99	98,9	0,3	0,1	0,7	0,4	0,2	0,4	0,4	98,9±0,4
	2	98		0,7	0,4						
	3	99		0,3	0,1						
	4	99		0,0	0,0						
	5	99		0,0	0,0						
120	1	100	100,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	100,3±0,2
	2	100		0,1	0,1						
	3	101		0,2	0,1						
	4	100		0,2	0,1						
	5	100		0,1	0,1						
180	1	101	100,8	0,3	0,1	0,7	0,4	0,2	0,4	0,4	100,8±0,4
	2	100		0,7	0,4						
	3	101		0,3	0,1						
	4	101		0,0	0,0						
	5	101		0,0	0,0						

В табл. 14 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных мольных долей карбоната, гидроксида и непрореагировавшего оксида цинка от времени проведения опыта.

Таблица 14

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных мольных долей карбоната, гидроксида и непрореагировавшего оксида цинка от времени проведения опыта

Параметр	Время опыта t, мин	n	$X \cdot 10^2$	$X_{cp} \cdot 10^2$	$ \Delta X_i  \cdot 10^2$	$(\Delta X_i)^2 \cdot 10^4$	$\sum (\Delta X_i)^2 \cdot 10^4$	$S_n \cdot 10^2$	$S_x \cdot 10^2$	$\epsilon_{абс} \cdot 10^2$	$\epsilon_{отн}, \%$	$(X_{cp} \pm X) \cdot 10^2$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Мольные доли ZnCO <sub>3</sub>	10	1	26,75	26,22	0,53	0,28	0,41	0,32	0,14	0,42	1,51	26,22±0,42
		2	25,93		0,29	0,08						
		3	26,03		0,90	0,03						
		4	26,24		0,02	0,00						
		5	26,14		0,08	0,01						
	20	1	29,93	29,54	0,39	0,15	0,30	0,28	0,12	0,34	1,16	29,54±0,34
		2	29,15		0,39	0,15						
		3	29,51		0,03	0,01						
		4	29,53		0,01	0,01						
		5	29,57		0,03	0,01						
	30	1	32,35	32,96	0,62	0,38	0,53	0,36	0,16	0,45	1,37	32,96±0,45
		2	33,22		0,25	0,06						
		3	33,22		0,25	0,06						
		4	32,93		0,04	0,01						
		5	33,11		0,15	0,02						

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Мольные доли $ZnCO_3$	40	1	39,69	39,32	0,37	0,13	0,68	0,41	0,18	0,51	1,31	39,32±0,51
		2	38,70		0,62	0,39						
		3	39,69		0,37	0,13						
		4	39,36		0,04	0,01						
		5	39,17		0,15	0,02						
	60	1	40,62	40,69	0,07	0,01	0,04	0,11	0,05	0,13	0,32	40,69±0,13
		2	40,70		0,01	0,01						
		3	40,62		0,07	0,01						
		4	40,65		0,04	0,01						
		5	40,87		0,18	0,03						
	90	1	40,72	40,65	0,07	0,01	0,17	0,21	0,09	0,26	0,64	40,65±0,26
		2	40,75		0,10	0,01						
		3	40,82		0,17	0,03						
		4	40,68		0,03	0,01						
		5	40,29		0,36	0,13						
	120	1	41,37	41,69	0,32	0,10	0,64	0,40	0,18	0,51	1,19	41,69±0,51
		2	41,95		0,26	0,07						
		3	41,82		0,13	0,02						
		4	41,18		0,51	0,26						
		5	42,13		0,44	0,19						
180	1	42,47	42,31	0,16	0,03	1,98	0,70	0,31	0,87	2,07	42,31±0,87	
	2	41,55		0,76	0,57							
	3	42,72		0,41	0,17							
	4	43,18		0,87	0,75							
	5	41,63		0,68	0,46							
10	1	20,68	21,01	0,33	0,11	5,69	1,19	0,53	1,48	7,04	21,01±1,48	
	2	22,68		1,67	2,79							
	3	20,11		0,90	0,81							
	4	19,82		1,19	1,41							
	5	21,76		0,75	0,56							

Мольные доли $Zn(OH)_2$	20	1	26,04	24,41	1,62	2,64	21,92	2,34	1,05	2,91	11,91	24,41±2,91
		2	21,30		3,12	9,72						
		3	27,07		2,65	7,03						
		4	24,80		0,39	0,15						
		5	22,87		1,54	2,38						
	30	1	48,38	52,02	3,64	13,26	19,48	2,21	0,99	2,74	5,27	52,02±2,74
		2	53,78		1,76	3,10						
		3	53,78		1,76	3,10						
		4	51,98		0,04	0,00						
		5	52,18		0,16	0,03						
	40	1	61,76	59,85	1,90	3,62	21,84	2,34	1,05	2,91	4,85	59,85±2,91
		2	56,03		3,82	14,59						
		3	61,76		1,90	3,62						
		4	59,85		0,01	0,01						
		5	59,87		0,02	0,01						
	60	1	59,48	62,72	3,23	10,46	49,68	3,52	1,58	4,38	6,98	62,72±4,38
		2	67,64		4,92	24,22						
		3	59,48		3,23	10,46						
		4	62,20		0,52	0,27						
		5	64,78		2,06	4,26						
	90	1	61,48	63,19	1,71	2,91	28,14	2,65	1,19	3,29	5,21	63,19±3,29
		2	67,65		4,46	19,89						
		3	61,25		1,94	3,76						
		4	61,99		1,20	1,43						
		5	63,57		0,38	0,15						
120	1	62,48	64,11	1,63	2,66	14,90	1,93	0,86	2,40	3,74	64,11±2,40	
	2	67,25		3,14	9,84							
	3	63,45		0,66	0,44							
	4	62,79		1,32	1,74							
	5	64,59		0,48	0,23							



Мольные доли непроореагировавшего ZnO	180	1	61,48	63,31	1,83	3,34	17,97	2,12	0,95	2,63	4,16	63,31±2,63
		2	64,25		0,94	0,88						
		3	62,45		0,86	0,74						
		4	66,58		3,27	10,70						
		5	61,79		1,52	2,31						
	10	1	62,57	63,51	0,94	0,88	27,44	2,62	1,17	3,25	5,12	63,51±1,17
		2	61,38		2,12	4,50						
		3	67,85		4,35	18,91						
		4	63,94		0,43	0,18						
		5	61,81		1,72	2,95						
	20	1	44,03	44,87	0,83	0,69	35,70	2,99	1,34	3,71	8,27	44,87±3,71
		2	49,55		4,68	21,94						
		3	43,43		1,44	2,07						
		4	45,67		0,80	0,65						
		5	41,65		3,22	10,34						
	30	1	23,27	22,98	0,29	0,08	11,15	1,67	0,75	2,07	9,02	22,98±2,07
		2	23,00		0,02	0,00						
		3	22,00		0,98	0,96						
		4	21,09		1,89	3,57						
		5	25,54		2,56	6,54						
40	1	10,56	11,14	0,59	0,34	4,37	1,04	0,47	1,30	11,64	11,14±1,30	
	2	10,27		0,87	0,76							
	3	11,56		0,41	0,17							
	4	12,79		1,65	2,73							
	5	10,54		0,60	0,36							

В табл. 15 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных отношения карбонатной и гидроксидной частей в осадках ОКЦ от времени проведения опыта.

Таблица 15

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных  
отношения карбонатной и гидроксидной частей в осадках ОКЦ  
от времени проведения опыта

Время опыта t, мин	n	X	$\bar{X}_{cp}$	$ \Delta X_i $	$(\Delta X_i)^2$	$\sum (\Delta X_i)^2$	$S_n$	$S_x$	$\epsilon_{абс}$	$\epsilon_{отн}, \%$	$\bar{X}_{cp} \pm X$
10	1	1,89	1,83	0,06	0,01	0,02	0,08	0,03	0,09	5,15	1,83±0,09
	2	1,74		0,09	0,01						
	3	1,82		0,02	0,01						
	4	1,92		0,09	0,01						
	5	1,78		0,05	0,01						
20	1	1,25	1,26	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,05	3,93	1,26±0,05
	2	1,27		0,01	0,01						
	3	1,19		0,07	0,01						
	4	1,29		0,03	0,01						
	5	1,28		0,02	0,01						
30	1	0,85	0,81	0,04	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	4,57	0,81±0,04
	2	0,82		0,01	0,01						
	3	0,78		0,04	0,01						
	4	0,83		0,02	0,01						
	5	0,79		0,02	0,01						

40	1	0,64	0,66	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	3,81	0,66±0,03
	2	0,69		0,03	0,01						
	3	0,64		0,02	0,01						
	4	0,66		0,00	0,01						
	5	0,67		0,01	0,01						
60	1	0,68	0,66	0,03	0,01	0,01	0,03	0,02	0,04	6,57	0,66±0,04
	2	0,60		0,06	0,01						
	3	0,68		0,02	0,01						
	4	0,66		0,01	0,01						
	5	0,65		0,01	0,01						
90	1	0,63	0,65	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	4,65	0,65±0,03
	2	0,65		0,01	0,01						
	3	0,68		0,03	0,01						
	4	0,63		0,03	0,01						
	5	0,67		0,02	0,01						
120	1	0,66	0,66	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	3,31	0,66±0,02
	2	0,68		0,02	0,01						
	3	0,66		0,01	0,01						
	4	0,64		0,03	0,01						
	5	0,67		0,01	0,01						
180	1	0,65	0,65	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	3,43	0,65±0,02
	2	0,67		0,02	0,01						
	3	0,65		0,01	0,01						
	4	0,62		0,03	0,01						
	5	0,66		0,01	0,01						

В табл. 16 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных седиментационного анализа порошка грубодисперсного оксида цинка.

Таблица 16

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных седиментационного анализа порошка грубодисперсного оксида цинка

Параметр	n	X	$X_{\text{ср}}$	$ \Delta X_{i,j} $	$(\Delta X_{i,j})^2$	$\sum (\Delta X_{i,j})^2$	$S_n$	$S_x$	$\epsilon_{\text{абс}}$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$X_{\text{ср}} \pm \Delta$
1	2	3	5	5	6	7	8	9	10	11	12
$Q_m, \text{ мг}$	1	106	106,4	0,4	0,2	5,2	1,1	0,5	1,2	1,1	$106,4 \pm 1,2$
	2	105		1,4	2,0						
	3	107		0,6	0,4						
	4	106		0,4	0,2						
	5	108		1,6	2,6						
$\tau, \text{ сек}$	1	137	137,6	0,6	0,4	5,2	1,1	0,5	1,4	1,1	$137,6 \pm 1,4$
	2	138		0,4	0,2						
	3	138		0,4	0,2						
	4	139		1,4	2,0						
	5	136		1,6	2,6						
$\Gamma_{\text{мин}} \cdot 10^6, \text{ м}$	1	1,011	1,022	0,011	0,001	0,001	0,009	0,004	0,011	1,116	$1,022 \pm 0,011$
	2	1,020		0,002	0,000						
	3	1,032		0,010	0,001						
	4	1,015		0,007	0,00						
	5	1,030		0,008	0,00						

## Продолжение таблицы 16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$r_H \cdot 10^6, \text{M}$	1	2,549	2,531	0,018	0,001	0,003	0,028	0,013	0,035	1,401	2,531±0,035
	2	2,487		0,044	0,002						
	3	2,553		0,022	0,001						
	4	2,517		0,014	0,001						
	5	2,549		0,018	0,001						
$\Gamma_{\text{макс}} \cdot 10^5, \text{M}$	1	1,713	1,706	0,007	0,001	0,001	0,016	0,007	0,019	1,149	1,706±0,019
	2	1,685		0,021	0,001						
	3	1,714		0,008	0,001						
	4	1,695		0,011	0,001						
	5	1,724		0,018	0,001						
II	1	16,92	16,79	0,13	0,02	1,18	0,54	0,24	0,67	4,01	16,79±0,67
	2	15,85		0,94	0,89						
	3	17,01		0,22	0,05						
	4	16,95		0,16	0,02						
	5	17,24		0,45	0,20						

В табл. 17 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных седиментационного анализа порошка основного карбоната цинка, синтезированного по методике 2 (пункт 2.1).

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных  
седиментационного анализа порошка основного карбоната цинка

Параметр	n	X	$X_{cp}$	$ \Delta X_i $	$(\Delta X_i)^2$	$\sum (\Delta X_i)^2$	$S_n$	$S_x$	$\varepsilon_{абс}$	$\varepsilon_{отн}, \%$	$X_{cp} \pm \Delta$
$Q_m, \text{ мг}$	1	113	113,6	0,6	0,4	9,2	1,5	0,7	1,5	1,4	113,6±1,5
	2	114		0,4	0,2						
	3	113		0,6	0,4						
	4	116		2,4	5,8						
	5	112		1,6	2,6						
$\tau, \text{ сек}$	1	228	228,6	0,6	0,4	5,2	1,1	0,5	1,2	0,5	228,6±1,2
	2	230		1,4	2,0						
	3	227		1,6	2,6						
	4	229		0,4	0,2						
	5	229		0,4	0,2						
$\Gamma_{мин} \cdot 10^6, \text{ м}$	1	1,137	1,161	0,023	0,001	0,004	0,033	0,015	0,041	3,526	1,161±0,041
	2	1,124		0,036	0,001						
	3	1,208		0,048	0,002						
	4	1,156		0,004	0,001						
	5	1,174		0,014	0,001						
$\Gamma_H \cdot 10^6, \text{ м}$	1	1,975	1,934	0,038	0,001	0,011	0,053	0,024	0,066	3,391	1,934±0,066
	2	1,859		0,078	0,006						
	3	1,942		0,005	0,001						
	4	1,917		0,020	0,001						
	5	1,994		0,057	0,003						
$\Gamma_{макс} \cdot 10^5, \text{ м}$	1	1,378	1,404	0,026	0,001	0,001	0,017	0,008	0,022	1,532	1,404±0,022
	2	1,421		0,017	0,001						
	3	1,398		0,006	0,001						
	4	1,418		0,014	0,001						
	5	1,406		0,002	0,001						
$\Pi$	1	11,68	11,93	0,25	0,06	0,21	0,23	0,10	0,28	2,38	11,93±0,28
	2	12,23		0,30	0,09						
	3	12,05		0,12	0,01						
	4	11,97		0,04	0,01						
	5	11,73		0,20	0,04						

## Определение уширения рентгеновского дифракционного профиля

Для определения уширения пика необходимо:

1. найти на рентгенограмме самый широкий пик;
2. от вершины выбранного пика провести перпендикуляр к его основанию (определить высоту пика  $H$ , см);
3. определить половину от полученной высоты пика ( $H/2$ ), см;
4. через найденную точку провести параллель к основанию пика;
5. измерить ширину линии, лежащей между двумя сторонами пика ( $\beta$ ), см.

На рис. 1 представлен фрагмент рентгенограммы ультрадисперсного оксида цинка полученного термолизом ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  при  $400^\circ C$ .

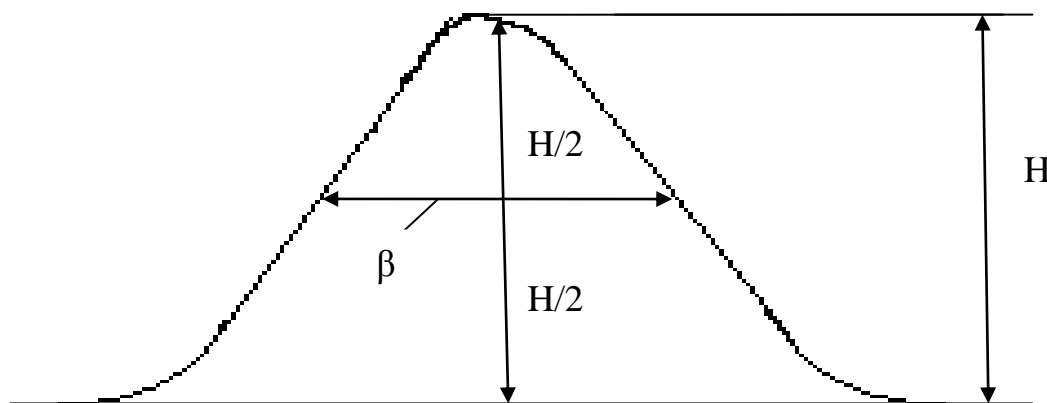


Рис. 1. Определение уширение зоны ультрадисперсного оксида цинка, полученного термолизом ОКЦ стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  при  $400^\circ C$

Стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов металлов в твердом состоянии

Соединение	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль	Карбонат Me	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль (карбонат)	Гидроксид Me	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль (гидроксида)	Вода	$\Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль (воды)	$\Sigma \Delta_f G^\circ(298)$ , кДж/моль
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$	-1865,87	$MgCO_3$	-1012,11	$Mg(OH)_2$	-833,71	-	-237,41	-1848,57
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	-2568,33	$MgCO_3$	-1012,11	$Mg(OH)_2$	-833,71	$H_2O$	-237,41	-2558,03
$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$	-5863,92	$MgCO_3$	-1012,11	$Mg(OH)_2$	-833,71	$H_2O$	-237,41	-5831,76
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	-900,89	$CuCO_3$	-518,36	$Cu(OH)_2$	-359,48	-	-	-877,84
$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	-1431,14	$CuCO_3$	-518,36	$Cu(OH)_2$	-359,48	-	-	-1396,21
$Zn_2CO_3(OH)_2$	-1295,45	$ZnCO_3$	-736,81	$Zn(OH)_2$	-555,93	-	-	-1292,72
$Zn_3CO_3(OH)_4$	-1855,71	$ZnCO_3$	-736,81	$Zn(OH)_2$	-555,93	-	-	-1848,73
$Zn_4CO_3(OH)_6$	-2415,98	$ZnCO_3$	-736,81	$Zn(OH)_2$	-555,93	-	-	-2404,67
$Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$	-2334,24	$ZnCO_3$	-736,81	$Zn(OH)_2$	-555,93	$H_2O$	-237,41	-2323,55
$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	-2655,24	$ZnCO_3$	-736,81	$Zn(OH)_2$	-555,93	$H_2O$	-237,41	-2642,09
$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$	-3158,53	$ZnCO_3$	-736,81	$Zn(OH)_2$	-555,93	-	-	-3141,46



В табл. 19 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения массы основного карбоната цинка, синтезированного по методике 2 (пункт 2.1) от времени проведения опыта.

Таблица 19

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения массы основного карбоната цинка от времени проведения опыта

Время опыта $t$ , мин	$n$	$m$ , г	$m_{\text{ср}}$ , г	$ \Delta m_i $	$(\Delta m_i)^2 \cdot 10^2$	$\sum (\Delta m_i)^2 \cdot 10^2$	$S_n$	$S_x$	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\varepsilon_{\text{отн}}$ , %	$(m_{\text{ср}} \pm \Delta)$ , г
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	1	2,13	2,24	0,11	1,30	2,89	0,09	0,04	0,09	3,86	2,24±0,09
	2	2,36		0,12	1,34						
	3	2,24		0,01	0,01						
	4	2,21		0,03	0,12						
	5	2,28		0,04	0,13						
20	1	2,43	2,42	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,48	2,42±0,01
	2	2,42		0,01	0,01						
	3	2,41		0,01	0,01						
	4	2,40		0,02	0,03						
	5	2,42		0,01	0,01						
30	1	2,57	2,55	0,02	0,03	0,05	0,01	0,01	0,01	0,45	2,55±0,01
	2	2,55		0,01	0,01						
	3	2,54		0,01	0,02						
	4	2,55		0,01	0,01						
	5	2,56		0,02	0,01						

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	1	2,65	2,62	0,03	0,07	0,11	0,02	0,01	0,02	0,64	2,62±0,02
	2	2,63		0,01	0,01						
	3	2,61		0,01	0,02						
	4	2,62		0,01	0,01						
	5	2,61		0,01	0,02						
60	1	2,69	2,68	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,43	2,68±0,01
	2	2,66		0,02	0,03						
	3	2,67		0,01	0,01						
	4	2,68		0,01	0,01						
	5	2,68		0,01	0,01						
90	1	2,69	2,69	0,01	0,01	0,11	0,02	0,01	0,02	0,63	2,69±0,02
	2	2,71		0,02	0,03						
	3	2,71		0,02	0,03						
	4	2,67		0,02	0,06						
	5	2,69		0,01	0,01						
120	1	2,68	2,69	0,01	0,01	0,07	0,01	0,01	0,01	0,49	2,69±0,01
	2	2,67		0,02	0,03						
	3	2,70		0,01	0,01						
	4	2,70		0,01	0,01						
	5	2,69		0,01	0,01						
180	1	2,71	2,69	0,02	0,05	0,27	0,03	0,01	0,03	0,98	2,69±0,03
	2	2,72		0,03	0,10						
	3	2,68		0,01	0,01						
	4	2,67		0,02	0,03						
	5	2,66		0,03	0,08						

В табл. 20 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения степени превращения оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  от времени проведения опыта.

Таблица 20

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения степени превращения оксида цинка в основной карбонат цинка стехиометрического состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  от времени проведения опыта

Время опыта $t$ , мин	$n$	$\alpha$	$\alpha_{\text{ср}}$	$ \Delta\alpha_i  \cdot 10^1$	$(\Delta\alpha_i)^2 \cdot 10^4$	$\sum (\Delta\alpha_i)^2 \cdot 10^4$	$S_n \cdot 10^2$	$S_x \cdot 10^2$	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\varepsilon_{\text{отн}}, \%$	$\alpha_{\text{ср}} \pm \Delta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	1	0,33	0,33	0,04	0,16	5,20	1,14	0,51	0,01	3,56	0,33±0,01
	2	0,31		0,16	2,56						
	3	0,34		0,14	1,96						
	4	0,32		0,06	0,36						
	5	0,33		0,04	0,16						
20	1	0,57	0,60	0,26	6,76	15,20	1,95	0,87	0,02	3,33	0,60±0,02
	2	0,59		0,06	0,36						
	3	0,61		0,14	1,96						
	4	0,62		0,24	5,76						
	5	0,59		0,06	0,36						
30	1	0,78	0,78	0,04	0,16	3,20	0,89	0,40	0,01	1,16	0,78±0,01
	2	0,79		0,06	0,36						
	3	0,77		0,14	1,96						
	4	0,79		0,06	0,36						
	5	0,79		0,06	0,36						

## Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	1	0,87	0,88	0,08	0,64	2,80	0,84	0,37	0,01	0,97	0,88±0,01
	2	0,89		0,12	1,44						
	3	0,87		0,08	0,64						
	4	0,88		0,02	0,04						
	5	0,88		0,02	0,04						
60	1	0,96	0,97	0,08	0,64	2,80	0,84	0,37	0,01	0,88	0,97±0,01
	2	0,98		0,12	1,44						
	3	0,96		0,08	0,64						
	4	0,97		0,02	0,04						
	5	0,97		0,02	0,04						
90	1	0,99	0,98	0,08	0,64	2,80	0,84	0,37	0,01	0,87	0,98±0,01
	2	0,98		0,02	0,04						
	3	0,99		0,08	0,64						
	4	0,97		0,12	1,44						
	5	0,98		0,02	0,04						
120	1	0,97	0,98	0,10	1,00	8,00	1,41	0,63	0,01	1,47	0,98±0,01
	2	0,99		0,10	1,00						
	3	0,96		0,20	4,00						
	4	0,99		0,10	1,00						
	5	0,99		0,10	1,00						
180	1	0,99	0,98	0,06	0,36	3,20	0,89	0,49	0,01	0,93	0,98±0,01
	2	0,99		0,06	0,36						
	3	0,98		0,04	0,16						
	4	0,97		0,14	1,96						
	5	0,99		0,06	0,36						

В табл. 21 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения уширения пика рентгеновского дифракционного профиля для определения среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка при различных температурах разложения основного карбоната цинка.

Таблица 21

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения уширения пика рентгеновского дифракционного профиля

Температура разложения, °С	n	уширение, мм	уширение <sub>ср</sub> , мм	$ \Delta\text{уширение}_i $	$(\Delta\text{уширение}_i)^2$	$\sum(\Delta\text{уширение}_i)^2$	$S_n$	$S_x$	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\varepsilon_{\text{отн}}, \%$	(уширение <sub>ср</sub> ± Δ), мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
300	1	61	61	0	0	8	1,4	0,6	1,4	2,4	61±1,4
	2	63		2	4						
	3	59		2	4						
	4	61		0	0						
	5	61		0	0						
350	1	53	55	2	4	8	1,4	0,6	1,4	2,6	55±1,4
	2	57		2	4						
	3	55		0	0						
	4	55		0	0						
	5	55		0	0						
400	1	47	44	3	9	14	1,9	0,8	1,9	4,3	55±1,9
	2	42		2	4						
	3	43		1	1						
	4	44		0	0						
	5	44		0	0						

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
450	1	33	30,7	2,3	5,4	8,67	1,5	0,7	1,5	4,9	30,7±1,5
	2	29		1,7	2,8						
	3	30		0,7	0,4						
	4	31		0	0						
	5	31		0	0						
500	1	31	31,3	0,3	0,1	12,7	1,8	0,1	1,8	5,8	31,3±1,8
	2	34		2,7	7,1						
	3	29		2,3	5,4						
	4	31		0	0						
	5	31		0	0						

В табл. 22 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от температуры разложения основного карбоната цинка.

Таблица 22

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от температуры разложения основного карбоната цинка

Температура разложения, °С	n	D, нм	D <sub>ср</sub> , нм	ΔD <sub>i</sub>	(ΔD <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	Σ (ΔD <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>n</sub>	S <sub>x</sub>	ε <sub>абс</sub>	ε <sub>отн</sub> , %	(D <sub>ср</sub> ±Δ), нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
300	1	9,83	9,84	0,01	0,01	0,21	0,23	0,10	0,23	2,36	9,84±0,23
	2	9,52		0,32	0,10						
	3	10,17		0,33	0,11						
	4	9,84		0,00	0,00						
	5	9,84		0,00	0,00						
350	1	11,32	10,92	0,40	0,16	0,32	0,28	0,13	0,29	2,62	10,92±0,29
	2	10,52		0,39	0,15						
	3	10,91		0,01	0,01						
	4	10,92		0,00	0,00						
	5	10,92		0,00	0,00						
400	1	16,76	15,67	0,90	0,81	1,28	0,56	0,25	0,57	4,20	15,67±0,57
	2	15,28		0,62	0,38						
	3	16,95		0,28	0,08						
	4	15,67		0,00	0,00						
	5	15,67		0,00	0,00						

Продолжение таблицы 22

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
450	1	20,18	22,62	0,33	2,08	3,36	0,92	0,40	0,93	4,75	22,62±0,93
	2	22,69		2,67	1,14						
	3	22,70		0,33	0,14						
	4	22,62		0,00	0,00						
	5	21,62		0,00	0,00						
500	1	24,35	25,23	0,12	0,02	4,65	1,08	0,48	1,10	5,71	25,23±1,10
	2	25,64		1,58	2,51						
	3	25,89		1,46	2,13						
	4	24,23		0,00	0,00						
	5	24,23		0,00	0,00						



В табл. 23 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения уширения пика рентгеновского дифракционного профиля для определения среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка при различных временах изотермической выдержки основного карбоната цинка.

Таблица 23

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения уширения пика рентгеновского дифракционного профиля

Время выдержки, мин	n	уширение, мм	уширение <sub>ср</sub> , мм	$ \Delta\text{уширение}_i $	$(\Delta\text{уширение}_i)^2$	$\sum(\Delta\text{уширение}_i)^2$	$S_n$	$S_x$	$\varepsilon_{\text{абс}}$	$\varepsilon_{\text{отн}}, \%$	(уширение <sub>ср</sub> ± $\Delta$ ), мм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
30	1	44	45,6	1,6	2,6	9,2	1,5	0,7	1,5	3,4	45,6±1,5
	2	45		0,6	0,4						
	3	48		2,4	5,8						
	4	46		0,4	0,2						
	5	45		0,6	0,04						
45	1	40	41	1	1	2	0,7	0,3	0,7	1,8	41±0,7
	2	42		1	1						
	3	41		0	0						
	4	41		0	0						
	5	41		0	0						
60	1	37	38	1	1	2	0,7	0,3	0,7	1,9	38±0,7
	2	38		0	2						
	3	39		1	1						
	4	38		0	0						
	5	38		0	0						

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	1	35	35	0	0	2	0,7	0,3	0,7	2,1	35±0,7
	2	36		1	1						
	3	34		1	1						
	4	35		0	0						
	5	35		0	0						
90	1	36	36	0	0	2	0,7	0,3	0,7	1,9	36±0,7
	2	37		1	1						
	3	35		1	1						
	4	36		0	0						
	5	36		0	0						

В табл. 24 приведена статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от времени изотермической выдержки основного карбоната цинка.

Таблица 24

Статистическая обработка результатов экспериментальных данных изменения среднего размера частиц ультрадисперсного оксида цинка от времени изотермической выдержки основного карбоната цинка

Время выдержки, мин	n	D, нм	D <sub>ср</sub> , нм	ΔD <sub>i</sub>	(ΔD <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	Σ (ΔD <sub>i</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>n</sub>	S <sub>x</sub>	ε <sub>абс</sub>	ε <sub>отн</sub> , %	(D <sub>ср</sub> ±Δ), нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
30	1	13,63	13,15	0,48	0,23	0,69	0,42	0,19	0,42	3,22	13,15±0,42
	2	13,33		0,18	0,03						
	3	12,50		0,66	0,43						
	4	13,15		0,00	0,00						
	5	13,15		0,00	0,00						
45	1	16,00	15,64	0,36	0,13	0,26	9,25	0,12	0,26	1,76	15,64±0,26
	2	15,28		0,35	0,13						
	3	15,63		0,03	0,01						
	4	15,64		0,00	0,00						
	5	15,64		0,00	0,00						
60	1	22,21	21,79	0,42	0,18	0,36	0,29	0,13	0,31	1,89	21,79±0,31
	2	21,79		0,02	0,01						
	3	21,38		0,41	0,17						
	4	21,79		0,00	0,00						
	5	21,79		0,00	0,00						

Продолжение таблицы 24

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	1	32,14	32,15	0,01	0,01	0,48	0,35	0,16	0,35	2,06	32,15±0,35
	2	31,66		0,49	0,24						
	3	32,64		0,49	0,24						
	4	32,15		0,00	0,00						
	5	32,15		0,00	0,00						
90	1	34,66	34,67	0,01	0,01	0,43	0,33	0,15	0,33	2,01	34,67±0,33
	2	34,21		0,46	0,21						
	3	35,14		0,46	0,22						
	4	34,67		0,00	0,00						
	5	34,67		0,00	0,00						