



Дәріс-4
Химиялық синтез әдістері I:
гидротермальды, золь-гель, химиялық
тұндыру.

Пән: «ФУНКЦИОНАЛДЫ МАТЕРИАЛДАР МЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАРДЫ АЛУ
ӘДІСТЕРІ»

7M07103 - Материалтану және жаңа материалдар технологиясы
5 (1/0/2/2) кредит

Семестр: 1, күзгі, 2025- 2026 оқу жылы

Дәріскер – **Керимкулова Алмагуль Рыскуловна**

Дәрістің мақсаты

Наноматериалдарды алу кезінде қолданылатын негізгі химиялық синтез әдістерінің (гидротермальды, золь-гель және химиялық тұндыру) теориялық және практикалық негіздерін түсіндіру; синтез шарттарының (температура, рН, қысым, прекурсор табиғаты) материалдың морфологиясына, кристалдық құрылымына және қасиеттеріне әсерін түсіндіру.

Дәрістің міндеттері

Гидротермальды синтез әдісінің мәнін ашу: жоғары қысым мен температура жағдайында ерітіндіде нанобөлшектердің түзілу механизмін түсіндіру; автоклавтағы процесс параметрлерінің рөлін сипаттау.

Золь-гель әдісінің кезеңдерін (гидролиз және конденсация) талдап, сол арқылы алынатын аморфты немесе кристалдық оксидті материалдардың ерекшеліктерін көрсету.

Химиялық тұндыру әдісінің (precipitation) принциптерін, иондық тепе-теңдік пен рН реттеу арқылы ерітіндіден қатты фаза алу процесін сипаттау.

Әдістердің артықшылықтары мен шектеулерін салыстыру: бөлшек өлшемін бақылау, біртектілік, масштабтау мүмкіндігі.

Алынған материалдардың құрылымдық және фазалық құрамын анықтауда қосымша зерттеу әдістерімен (XRD, SEM, TEM, FTIR) байланысын түсіндіру.

Нақты мысалдар арқылы (TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 нанобөлшектері) синтез нәтижелерін интерпретациялау және олардың қолдану салаларын (катализ, сенсорлар, фотоэлектрлік элементтер) көрсету.

Қауіпсіздік талаптарын сақтау: жоғары қысымдағы гидротермальды процестерде автоклавпен, реагенттермен және жоғары температурамен жұмыс істеу кезінде қауіпсіздік шараларын сақтау.

Золь-гель әдісі: Тарихы

1. Алғашқы кезең

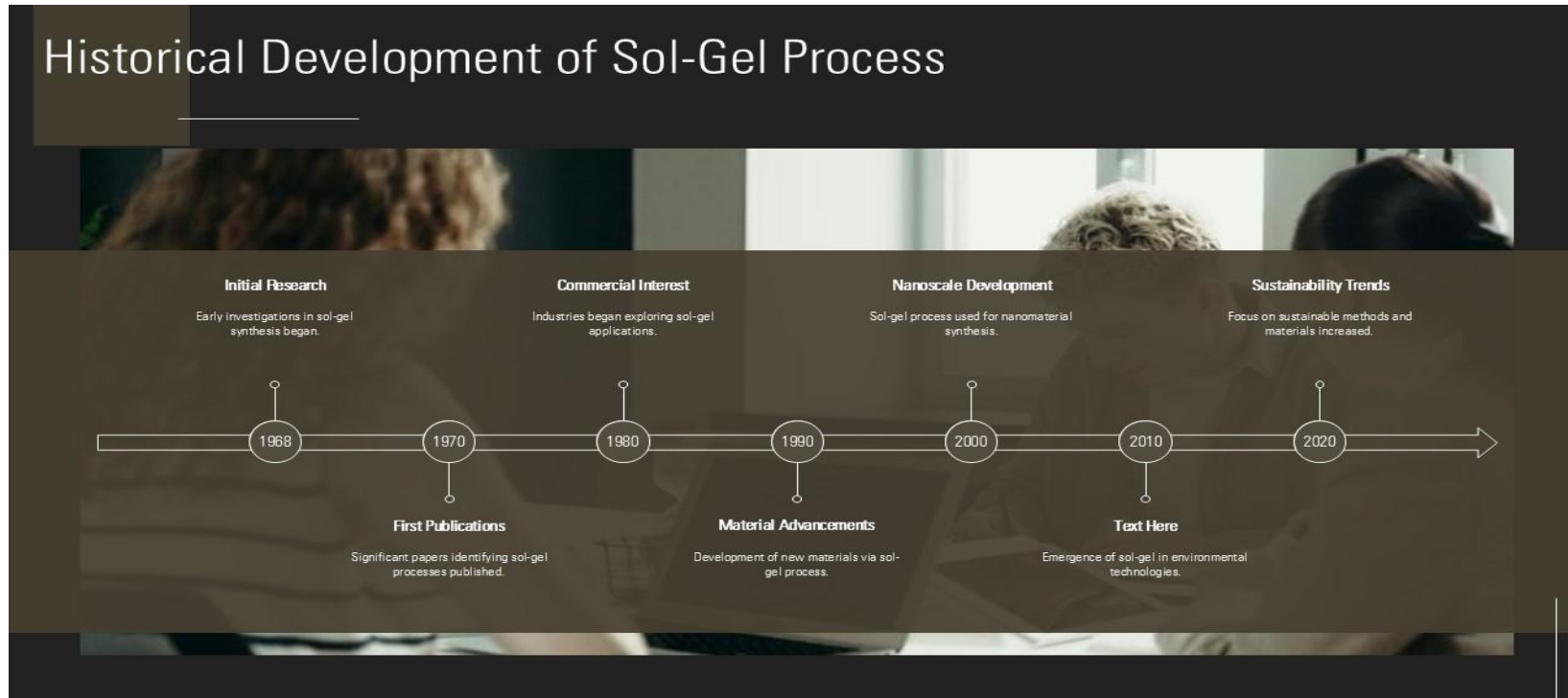
- «Sol-gel» термині алғаш рет 1864 жылы Graham тің силика (SiO_2) золь-желімен жүргізген зерттеулерінде қолданылған.
- Бұрын 1640 жылы «су шынысы» (alkali silicate) арқылы силика гелі алынғаны жазылған.
- XX ғасыр басында (1910-1915) Patrick Гёттингенде натрий силикаты арқылы силика гелін өндіруді зерттеген.

2. Даму кезеңі

- 1970-1980-жж. «sol-gel» әдісі шыны мен керамика өндірісінде төмен температуралы синтез тәсілі ретінде кең танылды.
- 1980-ж жылдары органикалық–танылмайтын (инорганикалық-органикалық) гибрид материялдар мен жоғары функциялы керамика жасау саласына кірісті.

3. Қазіргі кезең және маңыздылығы

- Қазіргі таңда sol-gel химиясы метал оксидтерінен (мысалы, SiO_2 , TiO_2) ультра біртекті құрылымдар жасау үшін қолданылады.
- Әдіс «жұмсақ химия» (soft chemistry) деп аталады: жоғары температура мен қысымды талап етпейді.
- Наноматериалдар, сенсорлар, фотокатализаторлар, көпфункционалы жабындар және т.б. салаларда кеңінен қолданылады.



Золь-гель әдісі: Жұмыс жасау принципі

Золь-гель әдісі — металл алкоксидтері немесе бейорганикалық тұздардың ерітінділері негізінде наноқұрылымды оксид материалдарын синтездеудің «жұмсақ химиялық» (soft chemistry) тәсілі. Бұл әдіс төмен температурада жүзеге асады және алынған материалдың құрылымы мен қасиеттерін дәл бақылауға мүмкіндік береді.

Негізгі кезеңдері:

1. Гидролиз (Hydrolysis)

Металл алкоксиді (мысалы, Ti(OR)_4 , Si(OR)_4) су немесе спирт ерітіндісінде гидролизге ұшырайды:

$$\text{M(OR)}_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)(OR)}_{n-1} + \text{ROHM(OR)}_{n-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
$$\text{M(OH)(OR)}_{n-1} + \text{ROHM(OR)}_n + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M(OH)(OR)}_{n-1} + \text{ROH}$$

Бұл кезде метал ионының айналасында $-\text{OH}$ топтары түзіледі.

2. Конденсация (Condensation / Polycondensation)

Гидроксил топтары өзара әрекеттесіп, металл-оттек-металл ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$) байланыстарын түзейді:

$$\text{M}-\text{OH} + \text{HO}-\text{M} \rightarrow \text{M}-\text{O}-\text{M} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{M}-\text{OH} + \text{HO}-\text{M} \rightarrow \text{M}-\text{O}-\text{M} + \text{H}_2\text{O}$$

Нәтижесінде үшөлшемді кеңістіктік тор түзіледі — бұл **гель** деп аталады.

3. Гель түзілу және қартаю (Gelation & Aging)

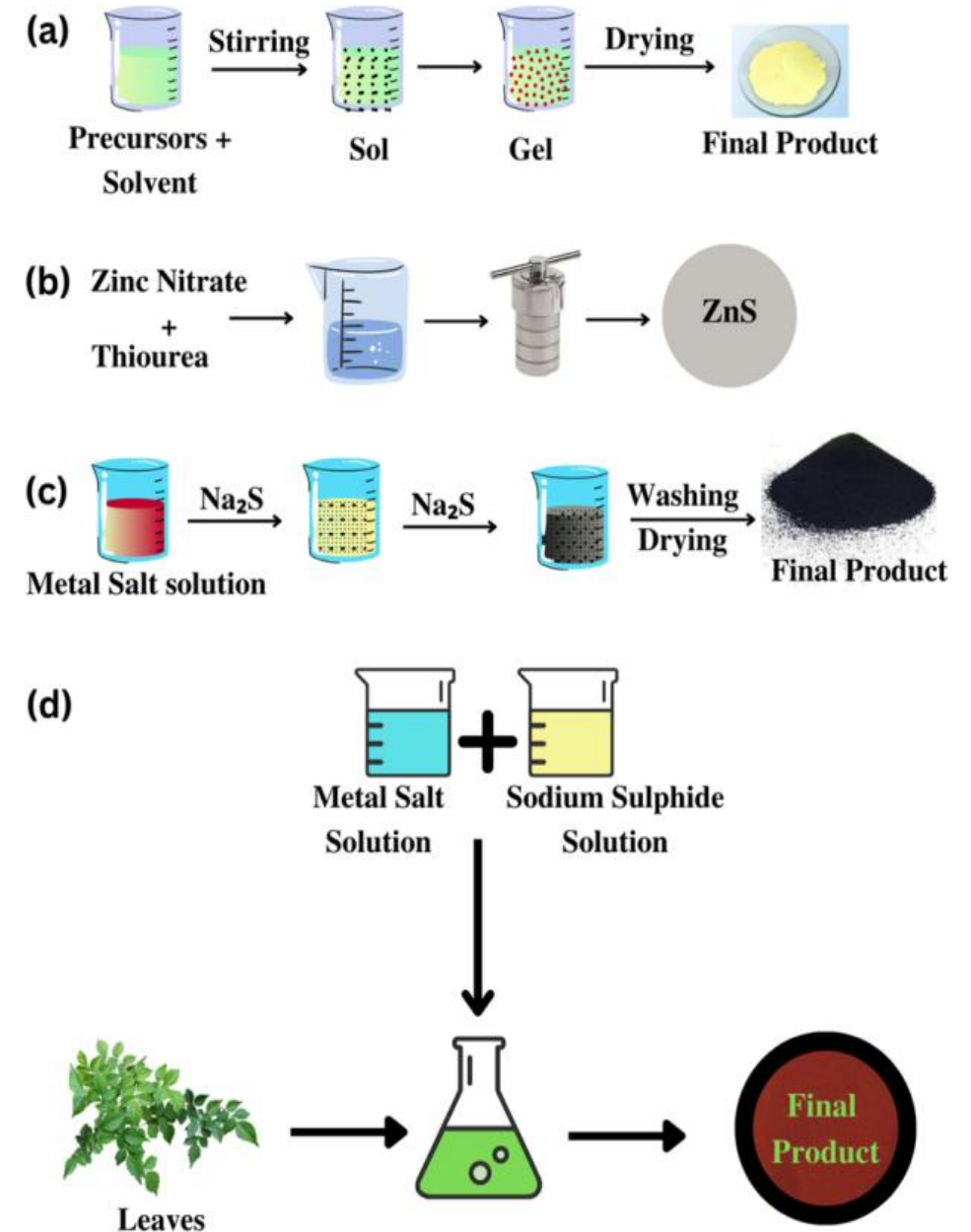
Золь (сұйық жүйе) біртіндеп гелге айналады. Уақыт өте келе құрылым нығаяды, еріткіштің бір бөлігі сыртқа шығады.

4. Кептіру (Drying)

Гельдегі артық еріткіш буланып, **xerogel** (құрғақ гель) түзіледі. Бұл кезеңде материалдың кеуектілігі мен тығыздығы қалыптасады.

5. Кальцинация (Calcination)

Соңғы кезеңде xerogel жоғары температурада ($300\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) өңделіп, аморфты құрылымнан кристалдық оксидке (мысалы, SiO_2 , TiO_2 , ZnO) айналады.



Золь-гель әдісі: Қолданыс аясы

1. Катализ және энергетика

Золь-гель арқылы алынған метал оксидік наноматериалдар жоғары беткі ауданды, модификацияланған морфологияны қамтамасыз етеді, сондықтан олар катализаторлар ретінде пайдаланылады (мысалы, CO оксидизациясы, NOx азайту). Энергия сақтау және конверсия салаларында: батареялар, суперконденсаторлар, сутекті отызу элементтері үшін электрод материалдары ретінде қолданылады.

Мысал: TiO₂, ZnO негізіндегі материалдар.

2. Сенсорлар және оптика

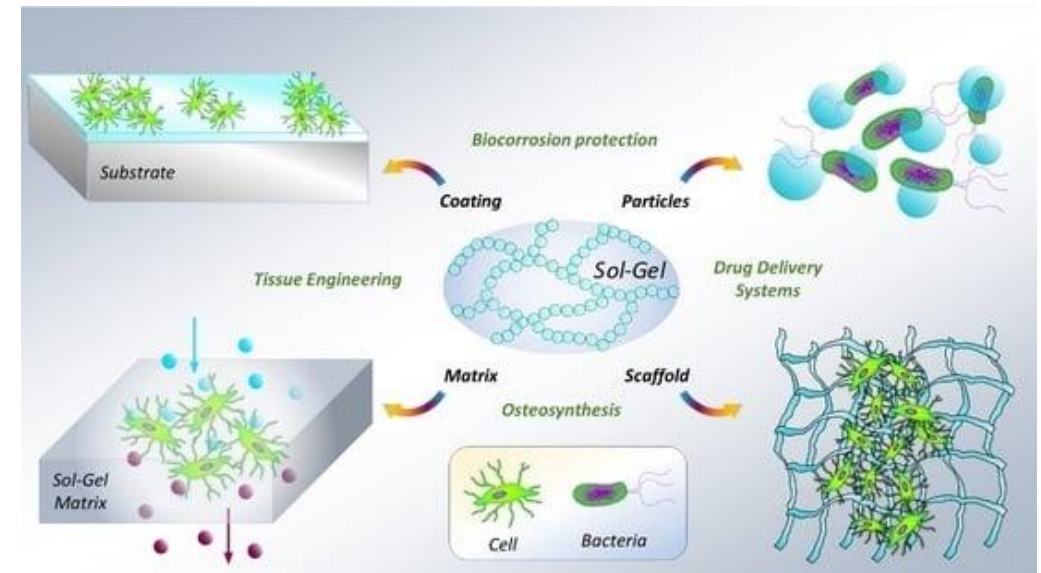
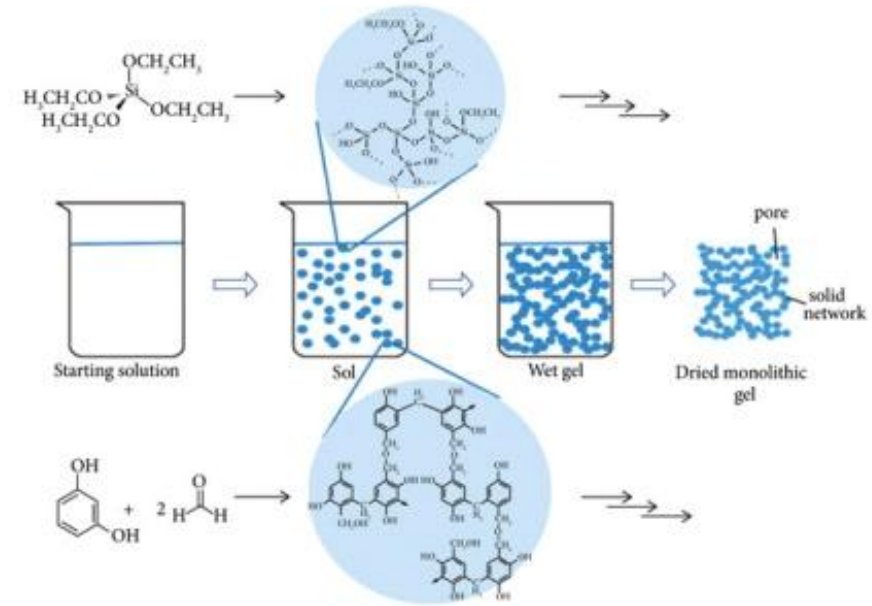
Нанобөлшектер мен жұқа қабаттар арқылы алынған золь-гель материалдары оптикалық орта ретінде, жарық өткізгіштер, фотокатализ, сонсор жүйелерінде пайдаланылады. Электроника мен микроэлектроникада: мысалы, сенсорлар, транзисторлар, жұқа пленкалар арқылы интеграцияланған құрылғылар.

3. Биомедицина және қорғау жабындары

Биомедицинада: нанобөлшектер, порозды золь-гель құрылымдары дәрі жеткізу жүйелері, жараны емдеу, тін инженериясы үшін қолданылады. Жабындар (coatings): коррозияға қарсы, антибактериалды, өзін-өзі тазалайтын беттер ретінде золь-гель әдісі арқылы жасалған жабындар қолданылады.

Қысқаша қорытынды

Золь-гель әдісі өте икемді, төмен температурада материалдарды синтездеуге мүмкіндік береді, және өндіріске, құрылғыларға оңай интеграциялануы — оны қазіргі заманғы наноматериалдар мен жабындар саласында маңызды етеді.



Гидротермальды әдіс: Тарихы

Гидротермальды синтез әдісі өзінің түпкі мәнін табиғаттан алады: жер қыртысында жоғары температура мен қысым жағдайында ерітінділерден минералдар түзілу үрдісі негізінде жасалған. Алғашқы ғылыми есептер 1845 жылы Karl Emil von Schafhäütl тарапынан жасалған: микрокварц кристалдарын қысыммен қыздыру арқылы өсірген.

20-ғасырдың ортасында («1950–1960 жж.») гидротермальды әдіс өнеркәсіптік түрде кварц кристалдарын өсіру үшін қолданылған. Материалтанудағы заманауи кезеңде әдіс кеңінен қолданыс тапты: жоғары қысым-жоғары температуралы суды ерітінді ретінде пайдаланып, нанокұрылымдар мен керамикалық материалдарды синтездеуде.



Гидротермальный метод: Принцип работы

Подготовка раствора

- Исходные реагенты (металлические соли, оксиды или органические прекурсоры) дистиллируют в воду.
- Если необходимо, регулируют pH (например, добавляют NaOH).

Автоклавная обработка

- Раствор помещают в герметичный автоклав (обычно из тефлона, с внутренней футеровкой) и закрывают.
- Внутреннее пространство заполняют на 20–30 % для предотвращения взрыва при нагревании.

Высокая температура и давление

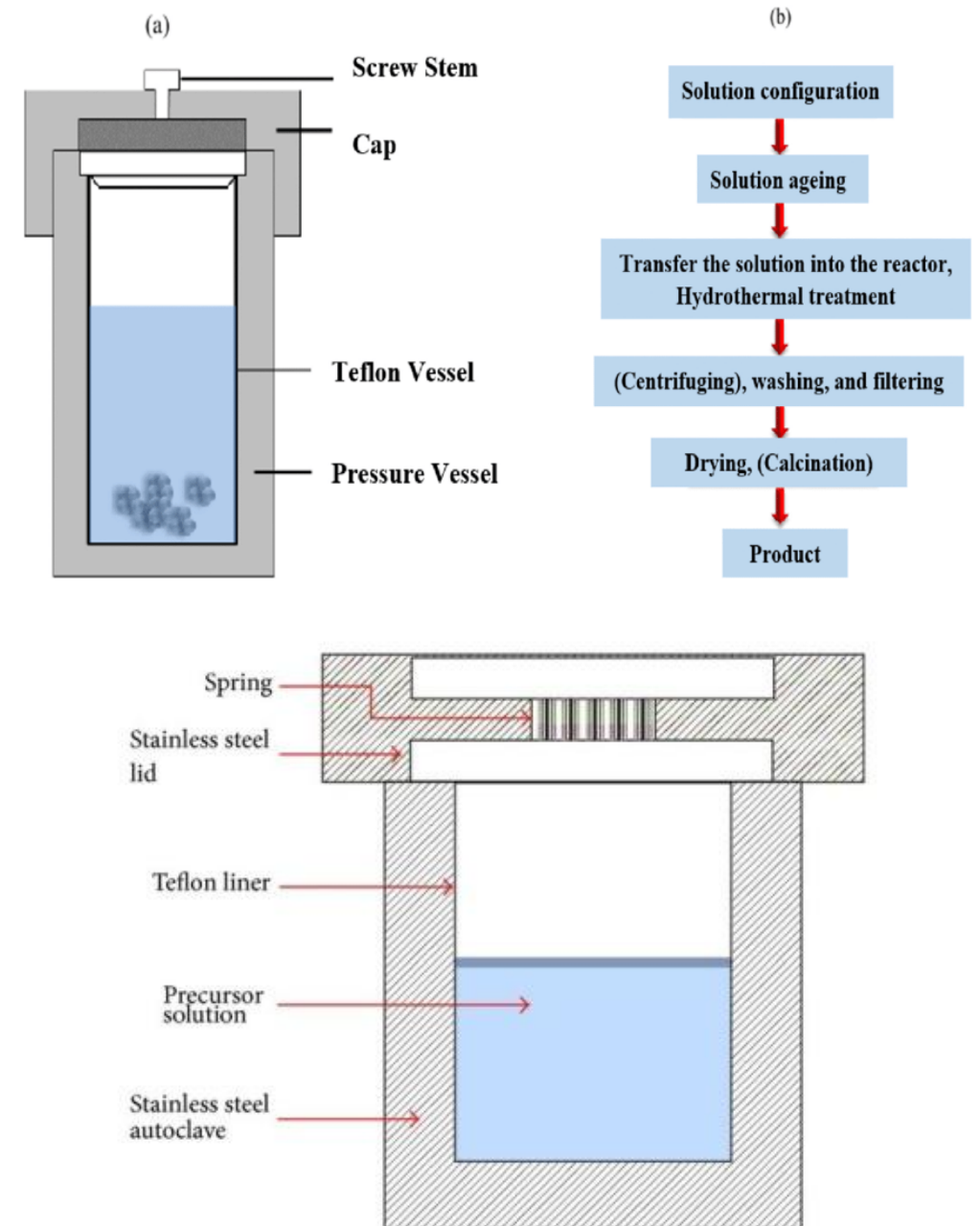
- Автоклав нагревают до 150 – 250 °C при давлении 1–10 МПа.
- В это время вода переходит в сверхкритическое или субкритическое состояние, что ускоряет реакцию.

Кристаллизация

- Реагенты вступают в реакцию, образуя новые фазы (например, наноструктуры, оксиды, сульфиды или фосфаты).
- Кристаллы растут из раствора — это процесс “**solution-precipitation**” (осаждение-кристаллизация).

Сушка и очистка

- Автоклав охлаждают, и осадок собирают, промывают и сушат.



Гидротермальды әдіс: Қолданыс аясы

Нанооксидтер мен керамика синтезі

– TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZrO_2 сияқты металл оксидтері гидротермальды жолмен алынады.

– Мұндай материалдар фотокатализаторлар, газ сенсорлар және оптикалық жабындар ретінде пайдаланылады.

Фотокатализ және экологиялық технологиялар

– TiO_2 нанокұрылымдары күн сәулесінің әсерімен суды ыдырату немесе органикалық ластаушыларды жою үшін қолданылады.

– Бұл процесс энергия өндіру мен су тазалау саласында өзекті.

Пьезоэлектрлік және ферроэлектрлік материалдар

– BaTiO_3 , PZT сияқты материалдар сенсорлар мен пьезоэлементтерде қолданылады.

– Гидротермальды әдіс бұл кристалдарды төмен температурада өсіруге мүмкіндік береді.

Құнды минералдар мен жасанды асыл тастар алу

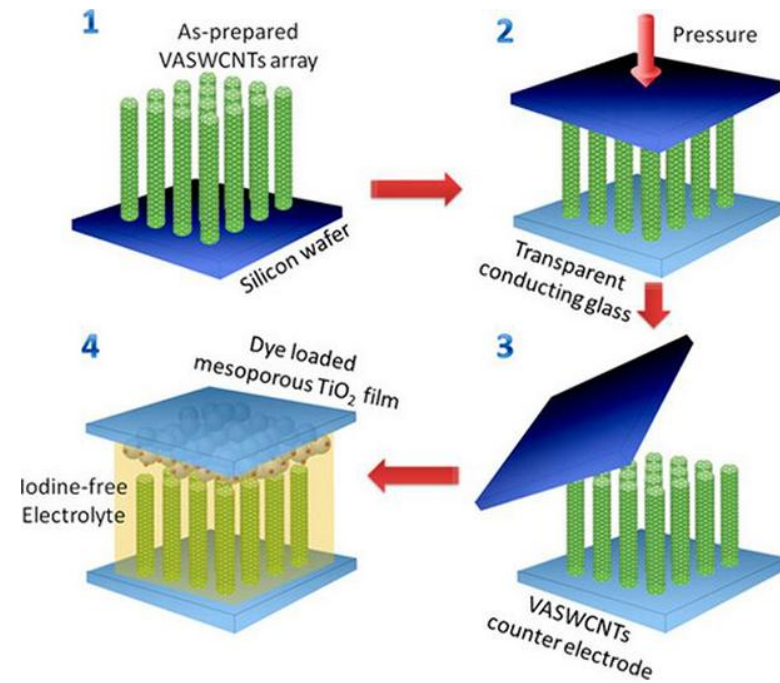
– Гидротермальды синтез табиғи кварц, рубин, берилл сияқты минералдарды жасанды өсіруде пайдаланылады.

– Мұндай әдіс зергерлік және оптикалық өнеркәсіпте маңызды.

Энергетика және электрохимия

– LiFePO_4 , NiCo_2O_4 сияқты қосылыстар литий-иондық аккумуляторлар үшін электрод материалдары ретінде қолданылады.

– Артықшылығы — жоғары кристалдық тазалық пен наномөлшерлі бөлшектер алу.



Химиялық тұндыру әдісі: Тарихы

Химиялық тұндыру әдістері ерітіндіде метал иондарының қатты фазаға тез өтуіне негізделген — классикалық «тұндыру» реакциялары (мысалы, металл хлориді + щелочь → металл гидроксиді) ғылыми зерттеу алаңында XIX–XX ғасырларда кеңінен қолданылған.

XX ғасыр ортасында, әсіресе 1960-1970 жж., материалтануда ұнтақтар мен керамикалық оксидтерді алу мақсатында «жүздеген иондық ерітінділерден біртекті сабақтас тұнба алу» тәсілі ретінде қалыптасты.

Жақындай келе, 1990-2000 жж. наноматериалдарға деген қызығушылықтың артуымен бірге, ұсақ бөлшектерді, нанобөлшектерді, магниттік және оксидтік материалдарды алу үшін химиялық тұндыру/ко-тұндыру (co-precipitation) әдісі белсенді қолданыла бастады. (Мысалы, ZnS нанобөлшектері «chemical precipitation method» арқылы синтезделді. Бүгінде бұл әдіс — біртекті құрамалы наноматериалдар алуда, мысалы метал-оксид нанопорошоктарда, сенсорлық материалдарда, электродтарда — кең қолданыста. (Мысалы, ZnO нанобөлшектерді химиялық тұндыру арқылы алу зерттелді.

Қорытындысы:

Химиялық тұндыру әдісі материалтануда салыстырмалы түрде қарапайым болғанымен, оның тарихы классикалық ерітінділік химиядан басталып, қазіргі наноматериалдар мен жоғары технологиялық қолданбаларға дейін дамыды. Бұл әдіс нанобөлшектерді масштабты әрі экономикалық түрде алу үшін маңызды құрал болып табылады.



Химиялық тұндыру әдісі: Жұмыс жасау принципі

Ерітінді дайындау (Solution preparation)

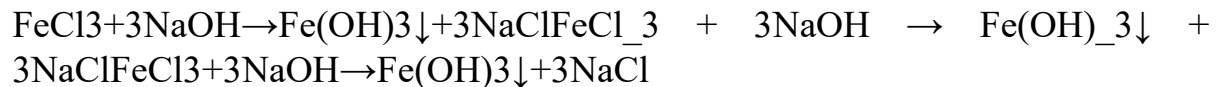
Негізгі және қосымша реагенттер су немесе басқа еріткіште ериді.

Мысалы: металл хлориді (FeCl_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) және тұндырғыш агент (NaOH , NH_4OH , Na_2CO_3) ерітінділері.

Реакция және тұнба түзілу (Precipitation reaction)

Екі ерітінді араластырылған кезде, иондар бірігіп ерімейтін қосылыс түзеді.

Мысалы:



Бұл кезде ерітіндіде **суперқанығу (supersaturation)** пайда болады, нәтижесінде ұсақ ядролар түзіледі.

Ядролардың өсуі және агрегация (Nucleation and growth)

Алғашқы ұсақ бөлшектер (ядролар) өсіп, нанобөлшек немесе микрокристалл түзеді.

Тұндыру жылдамдығы мен температура бөлшек өлшеміне тікелей әсер етеді.

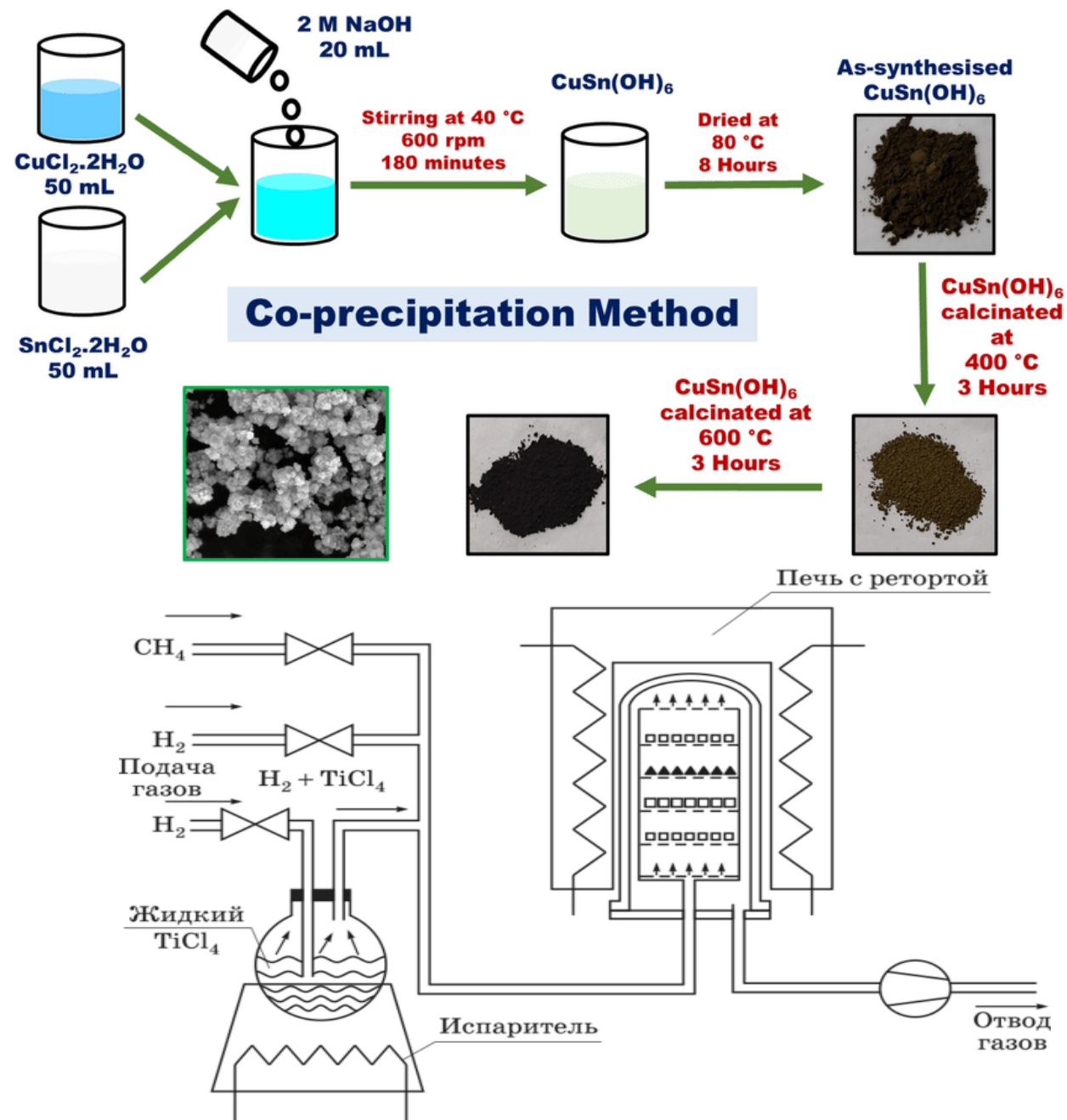
Жуу және кептіру (Washing and drying)

Алынған тұнба сүзгіден өткізіліп, дистилденген сумен жуылады.

Соңында кептіріліп немесе термиялық өңделіп дайын ұнтаққа айналады.

Қосымша термиялық өңдеу (Calcination)

Кейде алынған тұнба 400–600 °C температурада күйдіріледі, бұл кристалдық құрылымды жетілдіреді.



Химиялық тұндыру әдісі: Қолданыс аясы

1. Электроника және жартылай өткізгіштер өндірісі

Кремний, германий, GaAs, InP сияқты жартылай өткізгіштердің жұқа қабықшаларын алу; Транзисторлар, диодтар, интегралдық схемалар және микрочиптер жасау; Оқшаулаушы (SiO_2 , Si_3N_4) және өткізгіш (W, TiN) қабаттарды қалыптастыру.

*2. Күн батареялары

Тонкопленкалық фотоэлектрлік элементтер (мысалы, CdTe, CIGS, перовскитті элементтер) өндіруде қолданылады; Жоғары біртектілік пен жарық өткізгіштік қажет ететін қабаттарды (ZnO , ITO, Al_2O_3) алу үшін пайдаланылады.

3. Машина жасау және құрал өндірісі

Қатты қорғаныс қабықшалары (TiN, TiC, CrN, Al_2O_3) құралдың тозуға төзімділігін арттырады; Құралдардың (кескіштер, бұрғылар, штамптар) қызмет мерзімін бірнеше есе ұзартады.

4. Оптика және микромеханика

Оптикалық линзаларға, айна және фильтр беттеріне жоғары сапалы қабықшалар (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) тұндырылады; Микроэлектромеханикалық жүйелерде (MEMS) микродетальдар мен сенсорлар жасау.

5. Химия және энергетика

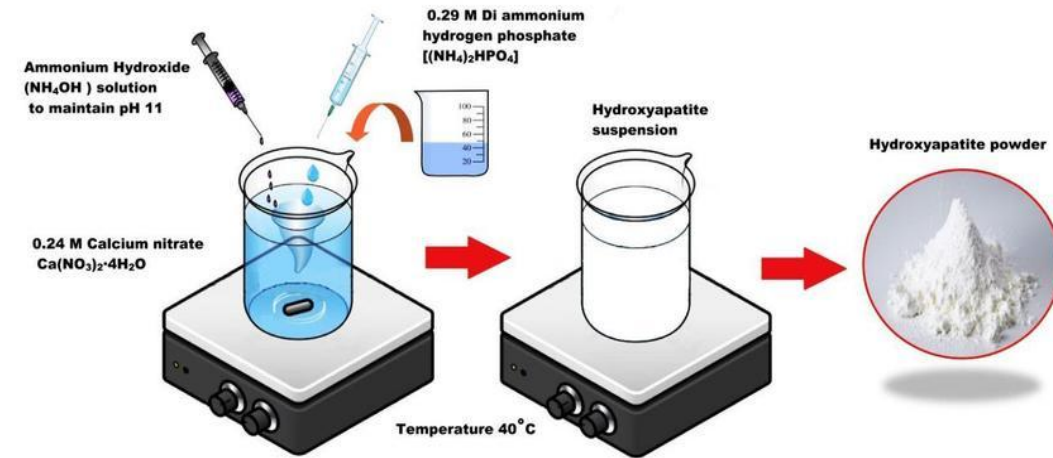
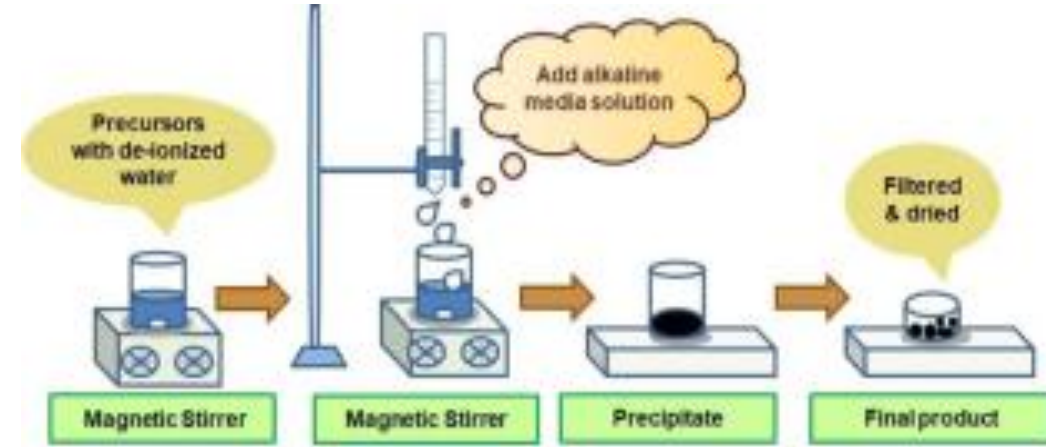
Катализаторлар үшін белсенді беттер жасау (мысалы, Pt, Pd, Ni қабықтары); Отын элементтері мен аккумулятор электродтарына өткізгіш жабындар қалыптастыру.

6. Материалтану және нанотехнология

Алмаз және алмазтекес көміртек (DLC) қабықшаларын синтездеу; Нанотүтікшелер, наноталшықтар мен нанокұрылымды қабаттар алу.

7. Биомедицина

Импланттар мен медициналық аспаптарға биоинертті немесе биосәйкесті қабықшалар (TiN, DLC, SiO_2) тұндыру; Микроқұралдар мен сенсорлардың беткі қабатын функционалдау



Synthesis of Hydroxyapatite by wet precipitation method

Қорытынды

- Химиялық синтез әдістері — наноматериалдар алудың негізгі бағыттарының бірі болып табылады. Олардың ішінде гидротермальды, золь-гель және химиялық тұндыру әдістері ерекше орын алады. Бұл тәсілдер әртүрлі физика-химиялық принциптерге негізделгенімен, барлығының мақсаты — құрамын, құрылымын және қасиеттерін дәл басқаратын материал алу.
- Гидротермальды әдіс жоғары температура мен қысым жағдайында ерітіндідегі реакцияларды жүргізуге мүмкіндік береді, нәтижесінде біртекті кристалдық нанобөлшектер мен оксидтер алынады. Золь-гель әдісі ерітінді фазасындағы химиялық реакциялар арқылы металл-органикалық прекурсорлардан гель түзіп, кейін оны термиялық өңдеу арқылы наноқабаттар мен нанобөлшектерге айналдыруға негізделген. Химиялық тұндыру әдісі қарапайым, арзан және өнімді әдіс ретінде ерітіндіден қатты фаза (тұнба) алу арқылы наноқұрылымдық материалдар синтездеуге мүмкіндік береді.
- Бұл әдістердің барлығы катализаторлар, оптикалық және электрондық жабындар, биомедициналық материалдар, жартылай өткізгіштер және энергетикалық құрылғылар саласында кеңінен қолданылады.
- Қорытындылай келе, химиялық синтез әдістерін дұрыс таңдау материалдың қасиеттерін тиімді басқаруға, функционалды наноқұрылымдар алуға және заманауи технологиялардың дамуына жол ашады.