

УДК 546.05;661.8

О. С. Денисов, Е. Н. Корчуганова

Восточно-украинский национальный университет имени Владимира Даля

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОЛЕЙ ЦИНКА

В статье представлена характеристика методов получения оксида цинка. Рассмотрены методы химического осаждения, золь-гель, осаждения из газовой фазы, магнетронное нанесение, а также приведена сравнительная характеристика. Выполнены расчеты равновесия в системе «раствор – осадок». Проведено осадительное потенциометрическое титрование солей цинка с несколькими осадителями. Построенные кривые в координатах соотношение концентраций осадитель/катион – pH были использованы для определения оптимальных соотношений реагентов.

Ключевые слова: оксид цинка, энергия Гиббса, гидролиз карбамида, потенциометрическое титрование.

Для цитирования: Денисов О. С., Корчуганова Е. Н. Потенциометрическое титрование солей цинка // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 24–29.

O. S. Denisov, E. N. Korchuganova

Volodymyr Dahl East Ukrainian National University

POTENTIOMETRIC TITRATION OF ZINC SALTS

This article describes the methods for producing zinc oxide. The methods of chemical precipitation, sol-gel, gas deposition, magnetron deposition, and a comparative characteristic are also considered. Calculations of the solution – precipitate equilibrium were performed. Precipitation potentiometric titration of zinc salts with several precipitants was carried out. The constructed curves in the coordinates of the concentration ratio of precipitant/cation – pH were used to determine the optimal ratios of the reagents.

Key words: zinc oxide, Gibbs energy, urea hydrolysis, potentiometric titration.

For citation: Denisov O. S., Korchuganova E. N. Potentiometric titration of zinc salts. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 24–29 (In Russian).

Введение. Цинк оксид обладает полупроводниковыми и каталитическими свойствами. Благодаря этому он нашел широкое применение в электронной и химической промышленности. Цинк оксид используется в химической промышленности как катализатор и фотокатализатор. В электронике он применяется в производстве транзисторов, светодиодов, MOSFET-транзисторов, диодов, а также в производстве солнечных панелей, при нанесении покрытия на кремний и стекло.

В электронной промышленности полупроводники оценивают по следующим показателям: ширина запрещенной зоны (эВ), толщина покрытия (мкм), сопротивление (Ом), КПД устройства (%). Часто для изменения сопротивления полученного изделия в компоненты покрытия вносят добавки (В, As и т. п.). Кроме того, используют многослойные покрытия, к примеру на подложку наносят алюминий оксид, а поверх него – цинк оксид [1].

Основными методами получения высокодисперсного оксида цинка являются: магнетронное напыление, химическое осаждение, в том числе из газовой фазы (CVD), золь-гель метод.

Магнетронное нанесение получило широкое распространение в промышленности, не только в области электроники, но и в стекольной

промышленности. Особенность процесса заключается в использовании электромагнитного поля в качестве движущей силы для нанесения сырья на поверхность подложки. Магнетрон представляет собой рабочую камеру, в которую помещают заготовку (рабочая зона находится под вакуумом и заполнена инертным газом, при необходимости к инертному газу добавляют кислород). Также в рабочей камере расположены «мишени» (электроды с нанесенным на них металлом). После подготовки к работе магнетрона на «мишени» подается питание, «мишень» выступает в качестве катода, а подложка – в качестве анода, и под действием электромагнитного поля происходит перенос металла с поверхности «мишени» на поверхность подложки. К преимуществам можно отнести равномерность нанесения, возможность непрерывной работы, многотоннажность процесса. Недостатком же можно назвать высокие энергозатраты (10 кВт и выше), работу под вакуумом, что увеличивает металлоемкость конструкции и затраты технологических газов (аргон, кислород, азот) [2].

Метод CVD обеспечивает нанесение оксида за счет термического разложения прекурсора (сопредшественник) в момент нанесения на подложку. В рабочую камеру устройства устанавливается

подложка, над подложкой находится форсунка, из которой будет подаваться прекурсор на поверхность подложки, камера разогревается до 300–500°C и на форсунку подается заданный расход прекурсора. В свою очередь прекурсор распыляется из форсунки над подложкой и в этот момент происходит его разложение за счет нагрева рабочей зоны камеры. Таким образом, на поверхность подложки наносится оксид металла.

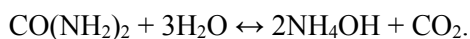
К достоинствам метода относятся работа при атмосферном давлении, возможность применения в промышленности из-за минимальной металлоконструкции. Недостатками метода являются энергетические затраты на разложение прекурсора, неравномерность покрытия оксида металла на подложке [3].

Химическое осаждение характеризуется тем, что при получении оксида сначала осаждают прекурсоры. Если речь идет об осаждении в жидкой фазе, то в качестве осадителя чаще всего используют гидроксиды или карбонаты щелочных металлов. Прекурсоры вначале растворяют, обычно в воде, но могут применяться и другие растворители – ацетон, диметиламин. Далее в раствор вносят нужные осадители и проводят процесс. После осаждения осадок фильтруют, а затем подвергают термообработке с получением оксида. При использовании в качестве осадителей растворов, содержащих карбонаты, чаще всего образуются гидрокарбонаты металлов.

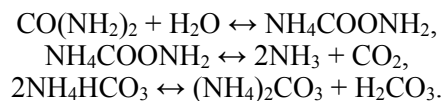
В частности, интерес представляет осаждение с получением цинк гидрокарбонатов, имеющих следующий состав: $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot 2H_2O$, $Zn_4(OH)_6CO_3 \cdot nH_2O$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $Zn_3CO_3(OH)_4$, $Zn_3CO_3(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Считается, что гидрокарбонаты – это соли, которые имеют переменный химический состав и кристаллическую структуру. А это в конечном итоге влияет на размер частиц получаемого из них цинк оксида [4].

Золь-гель метод – вид химического осаждения, связанный с использованием коллоидного раствора, в котором происходит образование золь, после чего золи в растворе переходят в гели. Существует также несколько методов нанесения на поверхность изделия золь-гель покрытия, основанных на испарении растворителя и использовании центробежной силы для нанесения. Преимуществами золь-гель метода являются небольшие энергетические и материальные затраты. Недостатками можно назвать токсичность некоторых растворителей, длительность процесса (иногда достигает 24 ч). Одним из популярных и экологичных осадителей в золь-гель процессе является карбамид [5].

Гидролиз карбамида в растворе протекает по суммарной реакции:



В процессе гидролиза в растворе возможно протекание реакций:

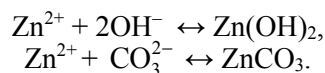


В результате реакций могут осаждаться как карбонаты, так и гидроксиды цинка.

В представленной работе выполнен сравнительный анализ взаимодействия растворов солей цинка с растворами натрий гидроксида, калий карбоната и раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида, а также раствором углеаммонийных солей с целью определения необходимого количества осадителя для технологического процесса.

Основная часть. Исследования проводили путем прямого потенциометрического титрования растворов солей металлов растворами NaOH, K_2CO_3 , раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида, раствором углеаммонийных солей. Растворы готовили 0,1 н. концентрацией. В экспериментах использовали следующие соли металлов реактивной квалификации «х.ч.»: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. После приготовления растворов солей из кристаллогидратов концентрация цинка в них уточнялась объемным комплексометрическим методом.

Ранее в [6] проводился расчет энергии Гиббса по реакциям:



Согласно расчетам, энергия Гиббса для реакции образования $Zn(OH)_2$ составляет $\Delta G_{298} = -163,36$ кДж. В то же время для реакции образования $ZnCO_3$ энергия Гиббса достигает $\Delta G_{298} = -610,82$ кДж. В обоих случаях отрицательные значения указывают на то, что реакции возможны [6].

Поскольку для осаждения немаловажную роль играет pH раствора, следует учитывать его влияние. Поэтому проводились расчеты равновесия в системе «раствор – осадок» по следующим формулам:

$$\begin{aligned} a &= \frac{K_1 / K_2}{[H^+] + (K_1 \cdot K_2) + K \cdot [H^+]}, \\ a &= \frac{K_a}{K_a + [H^+]}, \\ C &= \sqrt{\frac{K_{sp}}{a}}, \end{aligned}$$

где K_1 , K_2 – константа диссоциации угольной кислоты соответственно по 1-й и 2-й ступени; $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л; K_a – константа диссоциации воды; C – равновесная концентрация соли, моль/л; K_{sp} – растворимость.

Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты расчета равновесия

Компонент осадка	K_{sp}	K_a	$[H^+]$, моль/л	a	C , моль/л
ZnCO ₃	$1,45 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	0,00001	$2,07 \cdot 10^{-7}$	0,0084
			0,000001	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,001
			0,0000001	0,0004	0,0002
			0,00000001	0,005	$5,6 \cdot 10^{-5}$
			0,000000001	0,05	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	0,00001	$1,0 \cdot 10^{-9}$	0,00011
			0,000001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
			0,0000001	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
			0,00000001	$9,99 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
			0,000000001	$9,99 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

Для проведения процессов осаждения с использованием карбамида вначале приготавливали раствор гидролизованного карбамида. В колбу емкостью 1 л наливали 1 л дистиллированной воды, после чего добавляли 60 г карбамида ДСТУ 7312:2013 [7]. Колбу ставили на электропечь. Раствор нагревали до 80–90°C и поддерживали температуру в течение часа. Таким образом, получали раствор, содержащий продукты гидролиза карбамида с концентрацией свободного аммиака 0,03 г-экв/л, концентрация CO₂ составляла 0,058 г-экв/л.

Потенциометрическое титрование проводилось по методике, описанной авторами работы [6]. Для измерения pH использовали pH-метр pH-101, оснащенный стеклянным электродом. Точность измерения составляла $\pm 0,01$, допустимый диапазон измерений pH варьировал в пределах 0–14.

Кривые прямого потенциометрического титрования были построены в координатах pH – соотношение эквивалентов осадитель/катион металла ($N_{oc}/N_{кат}$). Для определения точек эквивалентности использовался дифференциальный метод. Результаты расчетов по потенциометрическим кривым приведены в табл. 2.

На рис. 1 изображены кривые прямого титрования цинк нитрата разными осадителями. Из анализа кривых видно, что для осаждения цинк гидроксикарбонатов с разными осадителями требуется разное количество реагентов. Так, для натрий гидроксида – 1,429, калий карбоната – 1,719, карбамида – 1,44, углеаммонийных солей – 0,871. Наименьшее количество требуется для углеаммонийных солей. Карбамид является оптимальным выбором, осаждение с раствором продуктов гидролиза карбамида похоже с натрий гидроксидом, но процесс происходит более плавно, что свидетельствует о меньшем размере частиц полученного осадка.

Таблица 2

Соотношение осадитель/катион для солей цинка с разными реагентами

Раствор соли цинка	Осадитель	Начало осаждения		Точка перегиба		Конец перегиба	
		pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$	pH	$N_{oc}/N_{кат}$
Цинк ацетат	NaOH	7,10	0,893	8,43	1,403	9,01	1,531
	K ₂ CO ₃	7,33	1,046	8,31	1,378	9,53	1,658
	Гидролизированный карбамид	7,42	0,688	7,68	0,827	8,10	1,047
	(NH ₄) ₂ CO ₃	7,01	0,100	7,23	1,175	7,33	1,725
Цинк нитрат	NaOH	6,63	0,112	7,92	1,429	9,16	1,719
	K ₂ CO ₃	6,94	1,161	8,71	1,719	9,01	1,786
	Гидролизированный карбамид	6,13	0,050	7,20	1,440	8,10	2,610
	(NH ₄) ₂ CO ₃	6,21	0,847	6,23	0,871	8,01	1,647
Цинк сульфат	NaOH	5,98	0,088	8,07	1,050	10,46	1,310
	K ₂ CO ₃	6,52	0,400	8,14	1,300	8,94	1,440
	Гидролизированный карбамид	6,12	0,0141	7,23	1,860	7,89	2,350
	(NH ₄) ₂ CO ₃	7,27	0,540	7,54	0,800	7,93	1,040

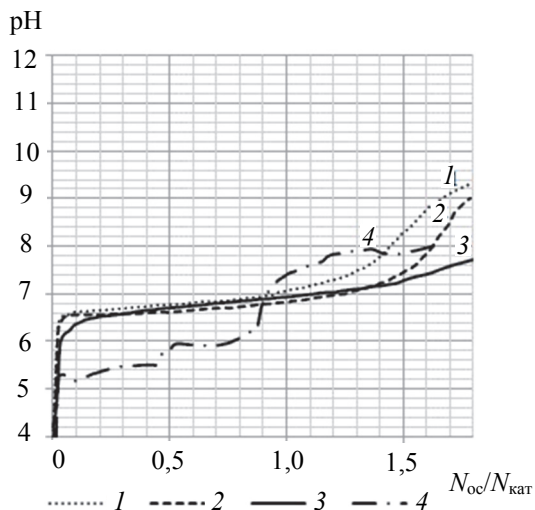


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования цинк нитрата:
 1 – натрий гидроксидом;
 2 – калий карбонатом;
 3 – продуктами гидролиза карбамида;
 4 – углеаммонийными солями

В работе [4] был описан состав осадка цинк гидроксокарбоната, получаемого из раствора цинк нитрата и карбамида. Он может быть охарактеризован химической формулой $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Также авторами [4] был описан внешний вид осадка в виде кристаллов, имеющих вид стержня размером 10 мкм.

На рис. 2 изображены графики прямого титрования цинк сульфата разными осадителями. По кривым осаждения из раствора цинк сульфата были определены такие соотношения реагентов $N_{ox}/N_{кат}$: натрий гидроксид – 1,05; калий карбонат – 1,3; карбамид – 1,86; углеаммонийные соли – 0,8. Из рис. 2 по кривым титрования соответствующими осадителями заметно, что при осаждении карбамидом процесс протекает более плавно, чем в других случаях, что говорит в пользу однородности состава осадка, хотя процесс и является более материалоемким. В работе [4] описан метод получения гидроксокарбоната цинка сферической формы и размером 60 нм из 0,003 М раствора цинк сульфата и 2 М раствора карбамида при температуре 363 К. Также в этой же работе указано, что при снижении температуры до 353 К полученный осадок имеет аморфный, «гелеобразный» вид.

На рис. 3 представлены кривые прямого титрования цинк ацетата разными осадителями.

Из анализа кривых видно, что для осаждения из раствора цинк ацетата требуются такие количества осадителей: натрий гидроксид – 1,403; калий карбонат – 1,378; карбамид – 0,827; углеаммонийные соли – 1,175. Следует

отметить, что осаждение карбамидом оптимально как с точки зрения ресурсозатрат, так и равномерности осаждения.

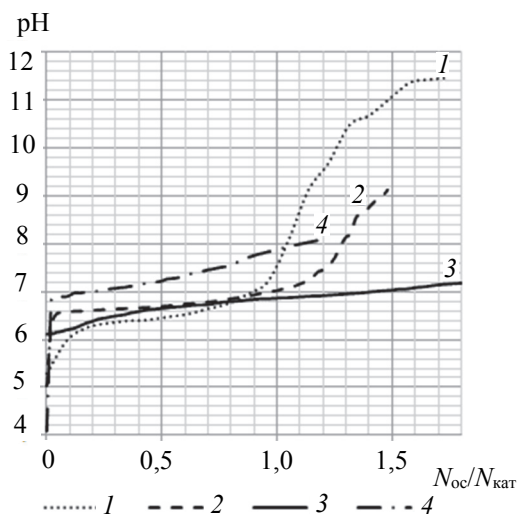


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования цинк сульфата:
 1 – натрий гидроксидом;
 2 – калий карбонатом;
 3 – продуктами гидролиза карбамида;
 4 – углеаммонийными солями

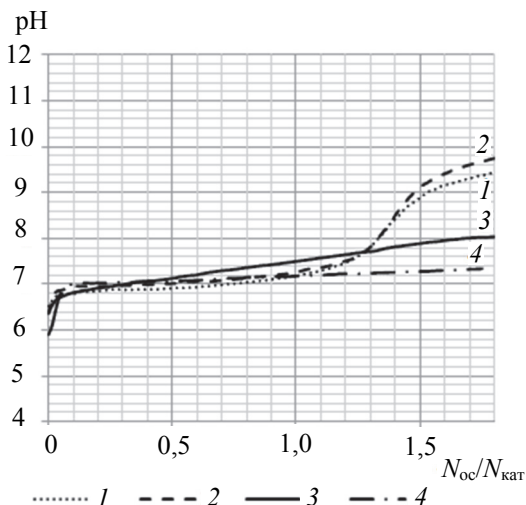


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования цинк ацетата:
 1 – натрий гидроксидом;
 2 – калий карбонатом;
 3 – продуктами гидролиза карбамида;
 4 – углеаммонийными солями

В работе [8] был проанализирован осадок, полученный осаждением 0,55 М цинк ацетата и 0,2 М калий карбоната. Возможно, что состав осадка, полученный потенциметрическим титрованием, соответствует или похож на описанный в работе [8]. Полученные кристаллиты были размером 4,2 нм [8], а также в этой же работе была определена формула осадка: $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$.

Стоит отметить, что при осаждении цинк гидроксида явно выделены две ступени рН-перехода. Это связано со ступенчатым образованием гидроксида цинка. На первом этапе происходит образование основной соли, а затем гидроксида.

Заключение. В результате расчетов равновесия определено, что осаждение цинка из раствора в виде цинк гидроксида более вероятно, так как расчетная равновесная концентрация этого соединения меньше.

При изучении системы методом потенциометрического титрования определено следующее:

– при использовании для осаждения натрий гидроксида образуется $Zn(OH)_2$. Полученные данные рН-перехода изменяются от 7,92 до 8,43, а соотношение составляет от 1,05 до 1,43 с разными осадителями. Из [9] известно, что цинк гидроксид начинает осаждаться при рН 6,4, рН полного осаждения равен 8,0. Практически все проведенные результаты исследований в этой работе соответствуют этому диапазону;

– при использовании калий карбоната получили значение рН-перехода от 8,14 до 8,71, а соотношение составило от 1,30 до 1,72 с разными солями цинка. Наименьшее значение (1,30) соответствует использованию цинк сульфата, а наибольшее (1,72) – цинк нитрату. С точки зрения уменьшения затрат ресурсов для этой системы целесообразнее применять цинк сульфат;

– при использовании карбамида в качестве осадителя получены рН от 7,20 до 7,68, а соотношение колеблется от 0,83 до 1,86 с разными

осадителями. Наименьшее значение (0,83) соответствует цинк ацетату, а наибольшее (1,86) – цинк сульфату. Из значения ресурсозатрат предпочтение в качестве соли для осаждения следует отдать цинк ацетату.

Также необходимо отметить поведение карбамида в качестве осадителя в сравнении с другими реагентами – осаждение во всех экспериментах протекало плавно, что позволит получить однородный осадок с небольшими размерами частиц.

Следует подчеркнуть, что при осаждении из раствора цинк сульфата возможно образование осадка основной соли. Эти анионы удаляются относительно трудно при дальнейшем прибавлении щелочи. Поэтому для осаждения лучше использовать растворы нитратов или ацетатов, которые меньше склонны к образованию основных солей, при нагревании легко разлагаются без остатка.

Таким образом, определены необходимые соотношения осадитель/ион металла для осаждения из растворов нитрата, сульфата и ацетата цинка при использовании натрий гидроксида, калий карбоната, продуктов гидролиза карбамида и углеаммонийных солей. При выборе осадителя в процессах получения основного карбоната цинка и далее из него оксида цинка следует учитывать не только особенности процесса осаждения, но и желаемые свойства осадков, такие как дисперсность, однородность химического и кристаллического состава. Очевидным преимуществом в качестве осадителя в этом случае обладает карбамид.

Список литературы

1. Bedia A., Bedia F. Z., Aillria M. Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell // *Energy Procedia*. 2015. № 74. P. 538.
2. Rashid A., Marco R. Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/AlNanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate // *Nanomaterials*. 2018. № 8. P. 896.
3. Charles B. Vacuum Deposition onto Webs, Films, Foils. Oxford: Elsevier, 2016. 602 p.
4. Николаева Н. С., Иванов В., Шубин А. А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2. 2010. № 3. P. 153–173.
5. Parametric study of sol gel technique for fabricating ZnO. Thin Films / Akshay Chava [et al.] // *Procedia Materials Science*. 2015. № 10. P. 270–278.
6. Потенциометрическое осадительное титрование растворов солей металлов / Е. Н. Корчуганова [и др.] // *Труды БГТУ*. 2015. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 48–55.
7. Мочевина (карбамид): ДСТУ 7312:2013. Киев: Минэкономразвития, 2013. 25 с.
8. Zhang S., Fortier H., Dahn J. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions // *Materials Research Bulletin*. 2004. № 39. P. 1939–1948.
9. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 454 с.

References

1. Bedia A., Bedia F. Z., Aillria M. Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Energy Procedia*, 2015, no. 74, p. 538.

2. Rashid A., Marco R. Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/AlNanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate. *Nanomaterials*, 2018, no. 8, p. 896.
3. Charles B. Vacuum Deposition onto Webs, Films, Foils. Oxford, Elsevier, 2016. 602 p.
4. Nikolaeva N. S., Ivanov V., Shubin A. A. The chemical precipitation and thermal decomposition as the way for producing ultrafine zinc oxide forms. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2*, 2010, no. 3, pp. 153–173 (In Russian).
5. Akshay Chava, Shivaraj B. W., Narasimha H. N., Murthy Vivek A. Parametric study of sol gel technique for fabricating ZnO. Thin Films. *Procedia Materials Science*, 2015, no. 10, pp. 270–278.
6. Korchuganova E. N., Abuzarova K. R., Tantsyura E. V., Ovsienko O. L. The potentiometric precipitating titration of metals salts solutions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 48–55 (In Russian).
7. DSTU 7312:2013. Urea (carbamide). Kiev, Minekonomrazvitiya Publ., 2013. 25 p. (In Russian).
8. Zhang S., Fortier H., Dahn J. Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions. *Materials Research Bulletin*, 2004, no. 39, pp. 1939–1948.
9. Lur'ye Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Guide to Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 454 p.

Информация об авторах

Денисов Олег Сергеевич – аспирант кафедры химии и охраны труда. Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Центральный, 59а, Украина). E-mail: oleg.denisov65@gmail.com

Корчуганова Елена Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и охраны труда. Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля (93400, г. Северодонецк, пр-т Центральный, 59а, Украина). E-mail: korchuganova@snu.edu.ua

Information about the authors

Denisov Oleh Sergeevich – PhD student, the Department of Chemistry and Industrial Safety Measures. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (59a, Tsentral'nyy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: oleg.denisov65@gmail.com

Korchuganova Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemistry and Industrial Safety Measures. Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (59a, Tsentral'nyy Ave., 93400, Severodonetsk, Ukraine). E-mail: korchuganova@snu.edu.ua

Поступила 14.06.2020