

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2019-256-8-30-34>

УДК: 546.05;661.8

## ОДЕРЖАННЯ ЦИНК ОКСИДУ: КАРБАМІДНЕ ОСАДЖЕННЯ

Денисов О. С., Корчуганова О. М.

## THE ZINC OXIDE PRODUCTION: UREA PRECIPITATION

Denysov O.S., Korchuganova O.M.

*У статті представлено результати досліджень осадження цинк гідроксикарбонату карбамідом. Цинк гідроксикарбонат використовується для одержання високодисперсного цинк оксиду, який в свою чергу є напівпровідниковим матеріалом і може використовуватися в різних галузях електроніки. З метою визначення співвідношення реагентів було проведено потенціометричне титрування розчинів цинк нітрату та цинк ацетату. За встановленими співвідношеннями було проведено осадження цинк гідроксикарбонату з розчинів цинк нітрату та цинк ацетату.*

**Ключові слова:** карбамід, цинк гідроксикарбонат, потенціометрія, осадження.

**Вступ.** Цинк оксид має напівпровідникові властивості, завдяки яким, він використовується у різних галузях електроніки, а саме: виробництві сонячних панелей, світлодіодів, транзисторів, дисплеїв та ін [1]. Основними характеристиками для напівпровідників є ширина забороненої зони (eВ), опір (Ом), сила току (А), напруга (В), а також коефіцієнт корисної дії (ККД, %). Ширина забороненої зони цинк оксиду складає 3,2-3,4 eВ (середня ширина забороненої зони).

Для підсилення напівпровідникових властивостей цинк оксиду, його наносять на підложку. Підложка це матеріал, на який необхідну речовину наносять у вигляді плівки, підложка це також напівпровідник, необхідний для створення *p-n*-переходу. Таким чином, при використанні цинк оксиду підложка є утворювачем дірок, а матеріал нанесення донором електронів, що необхідно для створення руху електронів. Це використовується у виробництві транзисторів, мікросхем, тощо. У якості підложки часто використовують кремній та скло [2].

Слід зауважити, що використовують не тільки чистий цинк оксид, але й також його наносять в суміші з іншими оксидами, наприклад з оксидом алюмінію. Так, на кремній наноситься цинк з магній оксидом, а на поверхню плівки ще наноситься плівка «алюміній – цинк оксид» [3].

Існують різні види нанесення: магнетронне нанесення, золь-гель метод, розпилювальний піроліз. При використанні золь-гель методу спочатку одержують цинк гідроксикарбонат, а потім, проводячи термообробку, отримують високодисперсний цинк оксид.

Піролізне оприскування є недорогим і простим методом виробництва плівок. Використовується для масового виробництва виробів. Якість розпилення залежить від властивостей підложки, концентрації попередника та ін. Щодо до недоліків - це нерівномірність нанесення плівки, енергетичні витрати на підігрів підложки, на яку далі буде наноситися плівка [1].

При магнетронному нанесенні підложка розміщується у камері з «мішенями» (джерело металу, що є основним компонентом плівки) в атмосфері інертного газу. При потребі, для створення оксидів металів додається кисень. На мішень подається живлення, утворюється газовий розряд, що призводить до утворення плазми, яка допомагає перенести з «мішені» сировину на підложку [4]. Недоліками магнетронного напилення можна назвати високу витрату електроенергії (більше 10 кВт/год), робоча зона повинна знаходитися під вакуумом, використання інертного газу та кисню, а також залишкова напруга, що сильно впливає на товщину отриманих плівок [5].

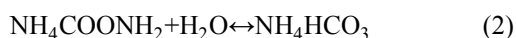
Золь-гель це метод одержання високодисперсних осадів – гідроксидів та солей, при якому утворюються золі, а потім відбувається утворення гелю. Зазвичай, в процесі утворення гелю використовують воду та органічні сполуки у якості розчинників. Слід зауважити що золь-гель метод надає можливість наносити продукт на підложку, використовуючи летючі властивості розчинника або його низьку температуру кипіння [6]. До недоліків можна віднести токсичність деяких компонентів, які використовуються (ацетон, диметиламін, та інші), та тривалість процесу нанесення на підложку (іноді до 24 годин). В деяких випадках необхідне спеціальне обладнання

(центрифуга, форсунка за для нанесення золю-гелю на підложку, тощо).

Для отримання цинк оксиду високої дисперсності пропонується використовувати метод «мокрої» хімії, а саме гомогенне осадження карбамідом з водного розчину солі (золь-гель технологія), який дозволяє отримувати потрібний продукт без використання токсичних розчинників.

Використання карбаміду у якості осаджувача дозволяє контролювати мікроструктури на стадії росту та утворення сполук. Для одержання цинк оксиду високої чистоти переважно використовують цинк нітрат і цинк ацетат, залишки цих солей легко видаляються при термообробці. Використання цинк нітрату у якості прекурсору дає можливість отримати стержні цинк гідроксикарбонату розміром 10 мкм, а цинк ацетат при використанні у якості прекурсору дає змогу контролювати отримання цинкгідроксикарбонату розміром 10 мкм і менше [7].

Під час осадження карбамід гідролізується, що призводить до утворення аміаку та поступового підвищення рН-розчину. Аміак вступає в реакції з солями, та спричиняє випадіння цинк гідроксиду. Іншим продуктом гідролізу карбаміду є карбон (IV) оксид, що спричиняє утворення цинк карбонату. Процеси гідролізу описуються реакціями (1-3).



Випадіння осаду цинк гідроксиду починається при рН 6.5 і закінчується при 8.5. Також, слід зауважити, що цинк оксид є амфотерним, тому починає розчинятися при рН 10.5. Запропонований метод є привабливим, бо використовується досить нескладне обладнання, невисока температура 100-150 °С.

Метою роботи є з'ясування співвідношення реагентів в процесі осадження сполук цинку.

**Методи.** Дослідження проводили шляхом прямого та зворотного потенціометричного титрування солей металів розчином, що містить продукти гідролізу карбаміду. В експериментах використовували наступні солі металів реактивної кваліфікації:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (виробництва Shanghai Ruizheng Chemical Technology Co, Ltd.). При проведенні експериментів використовували карбамід ПАТ «Севєродонецьке об'єднання «Азот».

Після приготування солей з кристалогідратів, їх концентрацію було уточнено комплексонометричними методами. Для потенціометричного титрування використовували солі цинку з концентрацією розчину цинк нітрат – 2,16 N, цинк ацетат – 1,77 N.

Розчин, що містить продукти гідролізу карбаміду, готували кип'ятінням в продовж одного часу розчину 1M карбаміду. Після гідролізу розчин містить 0,66 г/л вільного аміаку та 5,28 г/л карбон (IV) оксиду, які є осаджувачами гідроксидів та карбонатів металів.

Потенціометричне титрування проводилось за стандартною методикою. Для вимірювання рН використовували рН-метр рНТ-028, оснащений вимірювальним скляним електродом та порівняльним електродом. Точність вимірювання  $\text{pH} \pm 0,01$ , допустимий діапазон вимірювання  $\text{pH} = 0-14$ .

Криві прямого та зворотного потенціометричного титрування було побудовано у координатах рН – співвідношення еквівалентів осаджувача/ катіон металу ( $N_{oc}/N_{кам}$ ). Для визначення точок еквівалентності використовували диференційний метод [8].

**Експериментальна частина.** Для з'ясування можливості одержання осадів гідроксиду та карбонату цинку за допомогою продуктів гідролізу карбаміду було проведено розрахунки рівноваги «осад-розчин». Розрахунки здійснювалися за формулами:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2} / ([\text{H}^+]^2 + (K_1 * K_2) + K_1 * [\text{H}^+]) \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{K_a}{(K_a + [\text{H}^+])} \quad (5)$$

$$C = \sqrt{K_{sp}/\alpha} \quad (6)$$

де,  $K_{1,2}$  – константа дисоціації карбонатної кислоти,  $K_{sp}$  – добуток розчинності,  $C$  – рівноважна концентрація солі, моль/л,  $K_a$  – константа дисоціації води,  $[\text{H}^+]$  – концентрація іонів водню, моль/л. Результати розрахунків рівноваги представлено в таблиці.

Таблиця  
Результати розрахунку рівноваги процесу

Компонент осаду	$K_{sp}$	$K_a$	$[\text{H}^+]$ , моль/л	$\alpha$	$C$ , моль/л
$\text{ZnCO}_3$	$1,45 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	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	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,00001	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00011
			0,000001	$1 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
			0,0000001	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
			0,00000001	$9,99 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
			0,000000001	$9,99 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$

Результати розрахунку свідчать, про те, що цинк гідроксид є менш розчинним, ніж цинк карбонат, і потребує для осадження меншого значення рН розчину (більша концентрація  $[\text{H}^+]$ ). Зважаючи на менше значення добутку розчинності цинк гідроксиду  $K_{sp} = 1,2 \cdot 10^{-17}$ , що значно менше ніж  $K_{sp} = 1,4 \cdot 10^{-11}$  цинк карбонату, що свідчить про те, що в разі утворення основного карбонату цинку спочатку відбувається осадження цинк гідроксиду, а потім цинк карбонату.

Результати потенціометричних досліджень представлені на рисунках 1 та 2. Криві прямого та зворотного титрування створюють невеликий «гістерезис», що свідчить про утворення основних солей різного складу в разі різного надлишку осаджувача.

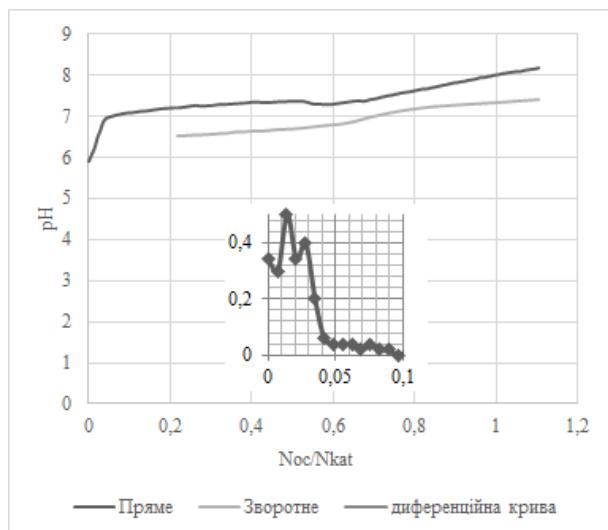


Рис. 1. Пряме та зворотне титрування для цинк ацетату

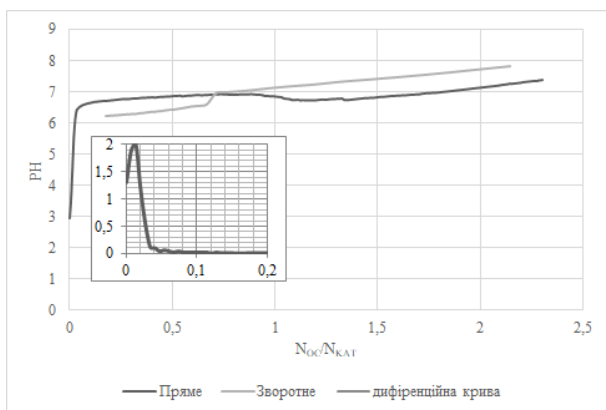


Рис. 2. Пряме та зворотне титрування для цинк нітрату

Встановлене необхідне для осадження співвідношення реагентів. Так, для осадження цинк гідроксикарбонату з розчину цинк нітрату необхідне співвідношення складає 1.5, з цинк ацетату це становить 0.83

Далі, за встановленим співвідношенням було проведено експерименти з одержання осадів з концентрованих розчинів в умовах поступового гідролізу карбаміду.

Дослідження осадження цинк гідроксикарбонату з розчину цинк нітрату та цинк ацетату карбамідом проводилась на установці зображеній на рисунку 3. Осадження проводили з розчину цинк нітрат з концентрацією 2,77 N, для цинк ацетату 1,66 N.

В п'ятигорлу колбу 3, наливали розчин цинк нітрату (цинк ацетату), після чого додавали розраховану кількість карбаміду. Колбу розміщували у піщаній бані 2 з електрообігрівачем 1, після чого у колбу занурювали цифровий датчик температури 4 типу Dallas Temperature 18B20 у водозахисному корпусі. Вимірювання температури здійснювалося з похибкою в  $\pm 0,5$  °C, діапазон температур від -55 до +125 °C. В центральне горло розміщували перехід-

ник 5, а всі інші горла колби закривали гумовими пробками 6. До перехідника 5 під'єднали холодильник 6, з виходу холодильника алонж 8, який одним кінцем був занурений у приймач конденсату 9. Цифровий датчик температури Dallas Temperature 18B20 було під'єднано до плати ARDUINO UNO на базі мікроконтролера ATmega328 - PV 10, у якості дисплея для виведення інформації стосовно температури був використаний дисплей LCD 1602 з шиною I2C. Контроль температури здійснювався періодично відповідно до відбору проб.

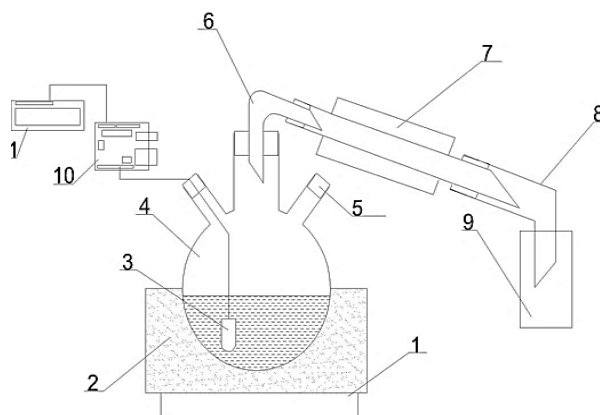
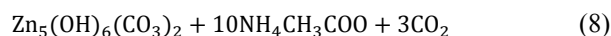
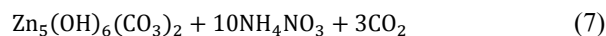
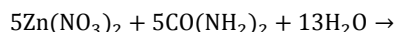


Рис. 3 Експериментальна установка:

1 – електропід; 2 – піщана баня; 3 – цифровий датчик температури DS18B20; 4 – п'яти горла колба; 5 – пробка гумова; 6 – перехідник; 7 – холодильник; 8 – алонж; 9 – збірник конденсату; 10 – Плата ARDUINO UNO; 11 – LCD дисплей 1602

Сумарна реакція осадження цинк гідроксиду з даної реакційної суміші має наступний вигляд:



Аналіз розчину проводили стандартними методами. Склад розчину цинку перевіряли комплексонометричним титруванням. Ступінь осадження розраховували, як відношення кількості цинку, який знаходиться у вигляді нерозчинених сполук до його загальної кількості, взятої для осадження.

$$\alpha = \frac{M_0 - M_a}{M_0} \quad (9)$$

де  $\alpha$  - ступінь осадження;

$M_0$  и  $M_a$  – загальна маса цинку та його маса у вигляді розчинених сполук, г.

У результаті дослідження було виявлено наступне – при температурі 92°C почався гідроліз карбаміду та виділення вуглекислого газу, що створювало видимість кипіння розчину. При температурі

101°C розчин почав кипіти, початок кипіння визначали за появою конденсату у холодильнику.

По мірі відгонки конденсату температура кипіння зростала, при цьому безперервно утворювався вуглекислий газ. При температурі 101°C починалось випадіння осаду. Процес осадження цинку з розчину представлено на рис. 4.

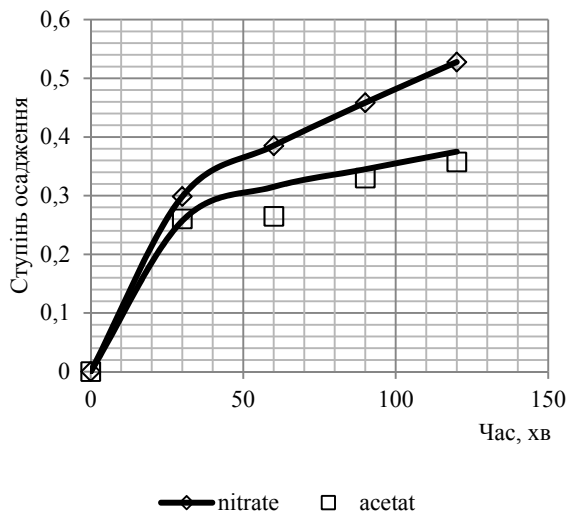


Рис. 4. Графік змінення ступеню осадження в часі

Осадження припиняли по досягненні температури для цинк нітрату 103,25 °C і 102,59 °C для цинк ацетату. Початок утворення осаду було відзначено через 30 хвилин від початку експерименту.

**Висновки.** Проведено дослідження карбамідного осадження сполук цинку з розчинів цинк нітрату та цинк ацетату. Було проведено аналіз взаємодії продуктів гідролізу карбаміду з розчинами солей. Методом потенціометричного титрування встановлене значення співвідношення осаджувач/катион цинку: 1,5 (цинк нітрат) та 0,83 (цинк ацетат). Значення цього показника використовували для розрахунку кількості карбаміду для процесу осадження з одночасним гідролізом карбаміду. За результатами проведених експериментів встановлено: за дві години було досягнуто ступінь осадження: 52,7% для цинк нітрату і 35,7% для цинк ацетату.

#### Л і т е р а т у р а

1. Bedia A. Morphological and Optical properties Of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell / A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillria. // Energy Procedia. – 2015. – №74. – С. 529-538.
2. Smirnov M. Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films / M. Smirnov, C. Baban, G. I. Rusu. // Applied Surface Science. – 2010. – №256. – С. 2405–2408.
3. Pietruszka R. Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering / R. Pietruszka, R. Schifano. // Solar Energy Materials & solar Cells. – 2016. – №147. – С. 164–170.

4. Rashid A. Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/AlNanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate / A. Rashid, R. Marco. // Nanomaterials. – 2018. – №8. – С. 896-914.
5. Charles B. Vacuum Deposition onto Webs, Films, Foils / Bishop Charles. – Oxford, 2016. – 602 с. – William Andrew. – 3rd Edition.
6. Sol gel process [Електронний ресурс] // spin coating – Режим доступу до ресурсу: <https://www.spincoating.com/en/applications/sol-gel-process-spin-coater/208/>.
7. Николаева Н. С. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термоліз / Н. С. Николаева, В. Иванов, А. А. Шубин. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2. – 2010. – №3. – С. 153–173
8. Потенциометрическое осадительное титрование растворов металлов / Е. Н. Корчуганова, К. Р. Абузарова, Э. В. Танцюра, Э. В. Овсиенко. // Труды БГТУ. – 2015. – №3. – С. 48–55.

#### References

1. Bedia A. Morphological and Optical properties Of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell / A. Bedia, F. Z. Bedia, M. Aillria. // Energy Procedia. – 2015. – №74. – С. 529-538.
2. Smirnov M. Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films / M. Smirnov, C. Baban, G. I. Rusu. // Applied Surface Science. – 2010. – №256. – С. 2405–2408.
3. Pietruszka R. Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering / R. Pietruszka, R. Schifano. // Solar Energy Materials & solar Cells. – 2016. – №147. – С. 164–170.
4. Rashid A. Effects of Residual Stress Distribution on Interfacial Adhesion of Magnetron Sputtered AlN and AlN/AlNanostructured Coatings on a (100) Silicon Substrate / A. Rashid, R. Marco. // Nanomaterials. – 2018. – №8. – С. 896-914.
5. Charles B. Vacuum Deposition onto Webs, Films, Foils / Bishop Charles. – Oxford, 2016. – 602 с. – William Andrew. – 3rd Edition.
6. Sol gel process [Електронний ресурс] // spin coating – Режим доступу до ресурсу: <https://www.spincoating.com/en/applications/sol-gel-process-spin-coater/208/>.
7. Nykolaeva N. S. Syntez vysokodispersnykh form oksyda tsynka: khymycheskoe osazhdenye ta termolyz / N. S. Nykolaeva, V. Yvanov, A. A. Shubyn. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2. – 2010. – №3. – С. 153–173.
8. Potentsyometrycheskoe osadytelnoe tytrovanye rastvorov metallov/ E. N. Korchuhanova, K. R. Abuzarova, E. V. Tantsiura, O. L. Ovsyenko. // Trudy BHTU. – 2015. – №3. – С. 48–55.

#### Денисов О. С. Корчуганова Е. Н. Получение оксида цинка: карбамидное осаждение.

В статье представлены результаты исследований осаждения цинк гидроксикарбоната карбамидом из растворов цинк нитрата и цинк ацетата. Цинк гидроксикарбонат используется для получения высокодисперсного цинк оксида, который в свою очередь является полупроводниковым материалом и может использоваться в раз-

ных отраслях электроники. С целью определения соотношения реагентов было проведено потенциометрическое титрование растворов цинк нитрата и цинк ацетата раствором, содержащим продукты гидролиза карбамида. В результате были определены необходимые для максимально полного осаждения цинка соотношения между количеством цинка в растворе и количеством осадителя. В соответствии с полученными результатами были проведены эксперименты по получению цинк гидроксикарбоната из растворов цинк нитрата и цинк ацетата.

**Ключевые слова:** карбамид, цинк гидроксикарбонат, потенциометрия, осаждение.

**Denysov O., Korchuganova O. The zinc oxide production: urea precipitation**

The article presents the results of studies on the precipitation of zinc hydroxycarbonate by urea. Zinc hydroxycarbonate is used to produce highly dispersed zinc oxide, which in turn is a semiconductor material and can be used in various fields of electronics.

The equilibrium of the sediment-solution system was calculated. As a result, it was found that zinc hydroxide precipitation requires less pH than zinc carbonate.

The potentiometric titration of zinc nitrate and zinc acetate solutions was performed to determine the reagent ratio. Forward and reverse potentiometric titration of the solutions was performed. Zinc nitrate and zinc acetate solutions and a solution of urea hydrolysis products were used as reagents. The ratio of the precipitant equivalents to the metals cation was determined by the curves of the forward and reverse potentiometric titration. Equivalence points were determined by the differential method.

Zinc hydroxycarbonate from zinc nitrate and zinc acetate solutions was precipitated according to the established ratios. During the experiment, the temperature was monitored and the solution was periodically sampled and further analyzed for zinc cation content. The ARDUINO platform was used to measure temperature during a chemical experiment. The use of the ARDUINO platform will not only automate the measurement of temperature but also it could be able to temperature regulation. Zinc content in solution has been analyzed. The content of  $Zn^{2+}$  ions in the solution has been analyzed by the complex metric method, which is based on the formation of a colored complex with Eriochrome black indicator T.

According to the results of the experiments it was established that within two hours the degree of deposition was reached: 52.7% for zinc nitrate and 35.7% for zinc nitrate.

**Key words:** urea, zinc hydroxycarbonate, potentiometry, precipitation.

**Денисов Олег Сергійович** – аспірант кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Северодонецьк, Україна; e-mail: denisov@snu.edu.ua

**Корчуганова Олена Миколаївна** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та охорони праці, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Северодонецьк, Україна; e-mail: korchuganova@snu.edu.ua

Стаття подана 15.10.2019.