Крекалева Т.В., Каблов В.Ф.

Лабораторный практикум Получение наноматериалов

Волжский

2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Крекалева Т.В., Каблов В.Ф.

Лабораторный практикум.

Получение наноматериалов

Электронное учебное пособие

2023

УДК 620.22 (07)
ББК 30.3я73
К 794

Рецензенты:
канд. тех. наук, начальник лаборатории химической обработки труб и материалов АО «ВТЗ»
Морозова М.С.;
Генеральный директор ООО «Комед»
Володин Д.С.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Крекалева, Т.В.
Лабораторный практикум. Получение наноматериалов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.В. Крекалева, В.Ф. Каблов ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 5,45 МБ). – Волжский, 2023. – Режим доступа: http://lib.volpi.ru. – Загл. с титул. экрана.
ISBN 978-5-9948-4667-4

В учебном пособии представлено описание методов синтеза магнитных наночастиц и квантовых точек. Представлены методические указания по выполнению лабораторных работ по получению наноматериалов, экспериментальному исследованию свойств магнитных жидкостей.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология»

Илл. 24, табл. 4, библиограф.: 43 назв.

ISBN 978-5-9948-4667-4

© Волгоградский государственный технический университет, 2023
© Волжский политехнический институт, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	4
1	ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	6
	1.1 Основные правила безопасной работы в лаборатории	6
	1.2 Оказание первой помощи	7
2	МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ	8
	2.1 Классификации методов синтеза магнитных наночастиц	8
	2.2 Методы синтеза магнитных жидкостей	10
	Лабораторная работа №1. Получение концентрата магнитных жидкостей	19
	Лабораторная работа №2. Получение магнитных жидкостей на основе керосина в качестве дисперсионной среды	20
3	СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ	22
	Лабораторная работа №3. Изучение свойств магнитных жидкостей	26
4	КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ	29
	Лабораторная работа №4. Синтез квантовых точек нанокристаллов сульфида цинка	32
5	НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА	34
	Лабораторная работа №5. Синтез наночастиц серебра	37
6	НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА	43
	Лабораторная работа №6. Синтез наночастиц золота	46
7	ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ	48
	Лабораторная работа №7. Получение нанопорошка оксидных материалов по золь-гель технологии	60
	СПИСОК ИНФОРМАЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ	62

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии в последние годы стали одной из наиболее важных и захватывающих областей знаний. Развитие нанотехнологий открывает большие перспективы при разработке новых материалов, совершенствовании связи, развитии биотехнологии, микроэлектроники, энергетики, здравоохранения и вооружения. Среди наиболее вероятных научных прорывов эксперты называют значительное увеличение производительности компьютеров, восстановление человеческих органов с использованием воссозданной ткани, получение новых материалов, созданных напрямую из заданных атомов и молекул, а также новые открытия в химии и физике.

Нанотехнологии базируются на понимании того, что частицы размером менее 100 нанометров (нанометр – это одна миллиардная доля метра, 10^{-9}м) придает сделанным из них материалам новые, уникальные свойства и поведение. Это происходит вследствие того, что объекты с размерами менее характерной длины (которая обусловлена природой конкретного явления) часто демонстрируют другую физику и химию, что приводит к так называемым размерным эффектам – новому поведению, зависящему от размера частиц. Так, например, наблюдали изменение электронной структуры, проводимости, реакционной способности, температуры плавления и механических характеристик при размерах частиц менее критических. Зависимость поведения от размеров частиц позволяет конструировать материалы с новыми свойствами из тех же исходных атомов.

Нанотехнологии имеют громадный потенциал для использования в чрезвычайно большом и разнообразном множестве практических областей – от производства более прочных и легких конструкционных материалов до уменьшения времени доставки наноструктурированных лекарств в кровеносную систему, увеличения емкости магнитных носителей и создания триггеров для быстрых компьютеров.

Учебное пособие предназначено для изучения дисциплины «Введение в нанотехнологии и инновационные наноматериалы» студентами, обучающимися по направлению бакалавриата 18.03.01 – «Химическая технология» и магистров по направлению 18.04.01 – «Химическая технология», а также может быть полезно при изучении других дисциплин направления «Химическая технология».

Целью данного учебного пособия является практическое освоение студентами навыков получения и анализа основных свойств наноструктурированных материалов, а также закрепить теоретические знания, полученные на лекциях и практических занятиях. Знакомство с нанотехнологиями начинается с получения наноматериала. Есть две группы способов получения нанообъектов: физические и химические. В практикуме представлен химический способ получения наночастиц.

Целью освоения дисциплины «Введение в нанотехнологии и инновационные наноматериалы» является ознакомить студентов с основными понятиями нанотехнологий, с новейшими разработками и

направлениями развития нанотехнологий, а также с методами получения и характеристикой основных наноматериалов и нанопродуктов, дать представление о широком прикладном значении нанотехнологий; привить навыки самостоятельной работы с современными научными первоисточниками, сформировать представления о современных методических подходах к получению наногетерогенных композитных систем и характерных особенностях микроструктуры, определяющих функциональные характеристики.

Изучение дисциплины способно оказать влияние на изучение курсов «Химическая модификация полимерных материалов»; «Рецептуростроение полимерных композиций»; «Наногетерогенные эластомерные материалы»; «Химия и технология полимерных покрытий»; «Технология химических волокон»; «Общая технология полимерных материалов», «Технология переработки полимеров» и других дисциплин, а также для выполнения выпускной квалификационной бакалаврской работы и магистерской диссертации.

Ряд аспектов в полимерной науке рассмотрен в наших учебных пособиях и монографиях, а также работах других авторов, список которых приведен в рекомендуемой литературе, в частности, в учебном пособии «Введение в нанотехнологию» [Электронный ресурс] : учебное пособие /В.Ф. Каблов, Т.В. Крекалева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ, – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,12 Мкб). – Волжский, 2020. – Режим доступа: http://lib.volpi.ru. [42].

Освещение вопросов нанотехнологии применительно к эластомерным материалам изложено в учебном пособии: Спиридонова М.П., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Лапин С.В. Нано-микрогетерогенные эластомерные материалы: Сборник «Учебные пособия». Выпуск 2, Волгоград: ВолгГТУ, 2015 [43].

1 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

К выполнению лабораторных работ допускаются студенты, прошедшие общий инструктаж по технике безопасности в лаборатории и получившие допуск к данной работе (допуск оформляется в контрольных листах).

1.1 Основные правила безопасной работы в лаборатории

1. Перед выполнением любых работ в лаборатории студент должен надеть халат.
2. При необходимости использовать средства защиты лица, глаз, рук.
3. Все работы с токсичными, взрывоопасными веществами проводить под вытяжкой. Вытяжная вентиляция должна включаться не менее чем за 15 минут до работы и не отключаться до окончания работ.
4. На рабочем месте должны находиться только необходимые для работы реактивы, приборы и оборудование.
5. В течение выполнения всей лабораторной работы, студент должен содержать свое рабочее место в чистоте и порядке.
6. Получив задание от преподавателя, студент должен, внимательно изучить все этапы выполнения лабораторной работы, обращая особое внимание на правила, обеспечивающие безопасное выполнение работы.
7. Собранный прибор или установку студент должен показать преподавателю. После получения от него разрешения студент может приступить к выполнению работы.
8. Запрещается самостоятельно делать какие-либо изменения в технологических установках.
9. Студент обязан постоянно наблюдать за ходом химико-технологического процесса и работой установки, не отвлекаясь посторонними делами и не оставляя своего рабочего места.
10. Запрещается производить в лаборатории работы, не связанные с выполнением порученных заданий, хранить и принимать пищу на рабочем месте, выносить химические вещества из лаборатории для личных целей.
11. Запрещается пользоваться реактивами и растворами без этикеток или с нечеткими надписями.
12. Отбор любых жидкостей в пипетки производить резиновой грушей. Запрещается засасывание жидкости в пипетки ртом.
13. При отклонении хода опыта от описанного в методическом указании по лабораторной работе студент должен немедленно обратиться к преподавателю.
14. Применение физической силы при работе со стеклянной посудой не допускается. Категорически запрещается пользоваться стеклянной посудой, имеющей трещины или отбитые края.
15. Запрещается проводить опыты в грязной посуде.

16. Осколки разбитой посуды убирают только с помощью щетки и совка.

17. Мытье стеклянной посуды производят сразу после ее использования или по окончанию лабораторной работы.

18. Запрещается сливать в канализацию отходы кислот, щелочей, органических растворителей. Все отходы после окончания работы выносят в специально отведенные для сливов места.

19. По окончании лабораторной работы необходимо отключить на своем рабочем месте электроприборы, водопроводные краны и навести порядок.

20. Перед уходом студент должен сдать в исправном и чистом виде технологическую установку, используемую химическую посуду и лабораторные принадлежности.

1.2 Оказание первой помощи

1. При попадании кислот на кожу необходимо пораженное место промыть обильной струёй воды в течение 20-30 мин, а затем обработать 5 % раствором питьевой соды или 2-3 % раствором аммиака.

2. При поражении кожи щелочами удалить щелочь обильной струёй воды в течение 10-15 минут, а затем нейтрализовать 2-3 % раствором уксусной, лимонной или борной кислоты.

3. При попадании кислот или щелочей в глаза промыть большим количеством воды и срочно отправить пострадавшего в лечебное учреждение.

4. При ранениях и порезах необходимо обмыть рану 3 % раствором перекиси водорода, смазать края 5 % раствором йода и наложить повязку.

5. При поражении электрическим током пострадавшего освободить от тока, выключив рубильник, а затем (если это необходимо) сделать искусственное дыхание.

2 МАГНИТНЫЕ ЖИДКОСТИ

Магнитная жидкость (МЖ) представляет собой устойчивый коллоидный раствор на основе магнитных наночастиц в базовой жидкости. Магнитную жидкость также называют феррожидкостью или ферромагнитной жидкостью. Впервые МЖ были синтезированы в середине 60-х годов двадцатого века. С этого времени начались интенсивные исследования свойств МЖ, поиск новых методов синтеза МЖ и областей их практического использования. Магнитные жидкости обладают уникальным сочетанием текучести и способности взаимодействовать с магнитным полем, поэтому они представляют большой интерес для практических применений. МЖ широко используются в энергетике (интенсификация теплообмена, магнитные уплотнения, магнитные смазки); для хранения и обработки информации; в экологии (сбор нефтесодержащих загрязнений в воде, удаление органических отходов из воды с последующей их каталитической переработкой); в медицине (адресная доставка лекарств, контрастирование для магнитной резонансной томографии, гипертермия); при обогащении полезных ископаемых.

К настоящему времени благодаря развитию нанотехнологий, созданию нового поколения аналитических приборов и прогрессу вычислительной техники описаны многие физические явления в МЖ, расширены области их практического использования и созданы новые методы синтеза. Интерес к исследованию и применению магнитных жидкостей продолжает расти.

Важными задачами при получении МЖ являются защита коллоидных частиц от окисления и предотвращение их агломерации и коагуляции как в процессе получения, так и при переводе частиц в коллоидное состояние в жидкости-носителе. Также для ряда приложений, например в медицине, требуется устранение возможности взаимодействия материала магнитной частицы с окружающей средой. Решают эти задачи двумя способами. В большинстве методов получения МЖ на стадии синтеза наночастиц используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Вторым способом является синтез магнитных наночастиц, находящихся в оболочке, которая не позволяет частицам сближаться на расстояние, при котором их уже будет невозможно разделить ультразвуковым воздействием.

2.1 Классификации методов синтеза магнитных наночастиц

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц нужного размера и стабилизации их в жидкости-носителе.

Существует несколько классификаций методов синтеза магнитных наночастиц. В некоторых работах классификация осуществлена по фазе, в которой происходит процесс образования магнитных наночастиц: жидкофазный, газофазный и твердофазный синтез. В жидкой фазе магнитные наночастицы синтезируются методами соосаждения, микроэмульсии,

термического разложения, химического восстановления, гидротермическим или растворотермическим методами, а также сонохимическим и микроволновым методами. В газовой фазе их получают методами химического газофазного осаждения, дугового разряда, лазерного пиролиза, а в твердой фазе – методами сжигания и отжига.

Другая классификация разделяет методы синтеза по научным дисциплинам, а именно физические, химические и даже биологические. Магнитные наночастицы изготавливаются преимущественно химическими методами, физические методы используются примерно в десять раз реже, а биологические – в сто раз реже (см. рисунок 1).

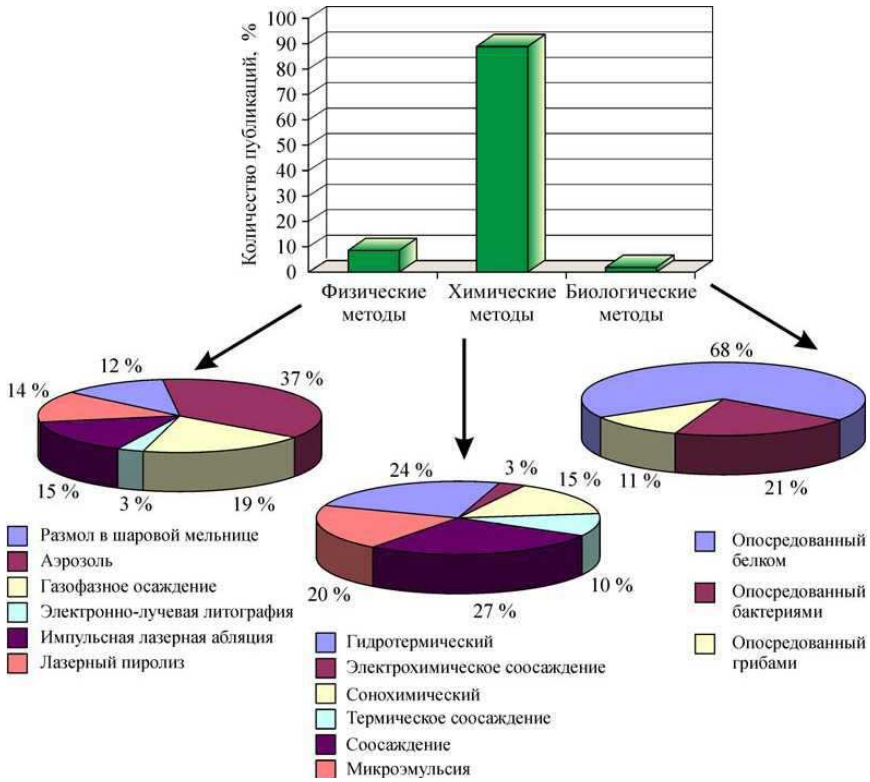


Рисунок 1 – Классификации методов синтеза магнитных наночастиц

К физическим методам синтеза магнитных наночастиц отнесены конденсационный метод и нанодиспергирование компактного материала.

Нанодиспергированием называют размол шаровыми мельницами объемного компактного материала, а конденсационный метод подразумевает образование наночастиц из газовой (паровой фазы), при этом неважно, за счет какого нагрева образовался пар: термического, дугового, лазерного или плазменного. К физическим газофазным методам относятся: аэрозольный, газофазного осаждения, лазерной абляции и пиролиза, а метод размола шаровыми мельницами относится к твердофазным.

Химические методы применяются в жидкой фазе и включают в себя метод соосаждения и гидротермический метод, методы микроэмульсии, сонохимического и термического разложения.

В сравнении с методами получения магнитных наночастиц по принципу измельчения (например, дробление компактных материалов в шаровых

мельницах), концепция сборки «снизу» располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой, процессами самоорганизации и физическими свойствами наночастиц. К его недостаткам можно отнести наличие примесей, например, из-за непрореагировавших остатков исходных реагентов в химических методах или продуктов стирания материалов шаровой мельницы в методе размола (нанодиспергирование) компактного материала.

2.2 Методы синтеза магнитных жидкостей

Исторически первым методом синтеза магнитных наночастиц и одновременного синтеза устойчивой магнитной жидкости был **метод дробления (измельчения) компактных материалов в шаровых мельницах**. Этим методом в середине 60-х годов прошлого века приготовили первую стабильную магнитную жидкость путем размалывания магнетита Fe_3O_4 в шаровой мельнице с добавлением смеси олеиновой кислоты и гептана. Эта МЖ сохраняла стабильность в течение шести месяцев. Основным недостатком метода является очень долгое время приготовления МЖ – от нескольких дней до нескольких месяцев, и, как следствие, низкая производительность. Другие недостатки – загрязнение магнитной жидкости продуктом истирания шаров и широкий разброс частиц по размерам. Вместе с тем, этот метод долго использовался и совершенствовался, поэтому, несмотря на недостатки, он до сих пор находит применение.

Метод химического соосаждения считается наиболее распространенным и легким способом синтеза магнитных наночастиц. Метод химического соосаждения обычно включает осаждение солей Fe^{3+} и Fe^{2+} в отношении 2:1 в водной среде, используя сильную щелочь, такую как NaOH и KOH, в инертной атмосфере и при низкой температуре (так называемый метод Массарта).

В общем виде химическая реакция выглядит следующим образом:

$$M^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow MFe_2O_4 + 4H_2O,$$

где M может быть Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} и Ni^{2+}.

Таким образом получают наночастицы окислов железа (магнетита Fe_3O_4 или маггемита γ-Fe_2O_3) и ферритов.

В частности, магнетит получают по реакции

$$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 8NaCl + 4H_2O.$$

Десятипроцентные растворы $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ смешивали при 70 °C и при постоянном перемешивании добавляли к ним в избытке 10 %-й раствор гидроксида натрия. Для получения высокодисперсного осадка необходимо ограничить рост частиц, что и достигается интенсивным перемешиванием растворов. Эта реакция проводилась при соотношении растворов солей $Fe^{3}{}_{+}$/ Fe^{2+} = 2/1 с тем, чтобы получить магнетит требуемого состава: 31 % – FeO-вюстит, и 69 % – γ-Fe-маггемит. Замена гидроксида натрия (NaOH) на гидроксид аммония (NH_4OH, 25-процентный) позволила

создать более мягкие условия соосаждения солей, что способствовало образованию в ходе реакции осадка $FeO \cdot Fe_2O_3$ с определенным соотношением оксидов. Как оказалось впоследствии, экспериментальная техника приготовления магнитных наночастиц Fe_3O_4 настолько проста, что сейчас эксперимент является демонстрационным и включен в некоторые лабораторные практикумы по неорганической химии. Достоинствами этого метода является простота, малое время синтеза, довольно высокая производительность, низкая температура процесса и, что немаловажно с точки зрения экологии, использование в нем в качестве растворителя воды. Метод позволяет синтезировать частицы размером 3-20 нм. На размер частиц оказывает влияние температура раствора, pH, соотношение между солями двухвалентного и трехвалентного железа. Недостатками метода является риск окисления частиц Fe_3O_4 до Fe_2O_3 (поэтому процесс синтеза проводят в атмосфере аргона или азота), плохой контроль за формой частиц, широкая функция распределения по размерам. Для получения более монодисперсных частиц предлагается использовать следующий прием: организовать короткую взрывную нуклеацию с последующим медленным, контролируемым ростом частиц. Иногда этот метод соосаждения называют методом «химической конденсации»

Методами золя-геля называют методы гидролиза и конденсации алкоксидов металла или прекурсоров алкоксидов, ведущие к дисперсии оксидных частиц в золи. Этот золь затем высушивается или желируется при удалении растворителя. Растворителем обычно является вода, но прекурсоры могут быть также гидролизованы кислотой или щелочью. Щелочной катализ индуцирует формирование коллоидного геля, а кислотный катализ производит полимерную форму геля. Скорости гидролиза и конденсации – важные параметры, которые влияют на свойства конечных продуктов. Частицы получаются мельче при более медленных и лучше контролируемых скоростях гидролиза. Размер частиц также зависит от состава раствора, pH и температуры. Недостатки метода – загрязнение побочными продуктами реакции, необходимость последующей обработки продуктов. Золь-гель метод достаточно широко используется для синтеза наночастиц, но также нашел применение и для синтеза наночастиц для МЖ.

Процедура синтеза наночастиц магнетита в оболочке диоксида кремния золь-гель методом реализуется в две стадии. На первой стадии получают наночастицы магнетита соосаждением и диспергированием в водном растворе посредством электростатических взаимодействий в присутствии гидрохлорида тетраметиламмония. На второй стадии наночастицы магнетита закрываются двуокисью кремния, полученной при гидролизе тетраэтил орто-селиката. Исследования показали, что синтезированные наночастицы являются суперпарамагнетиками и имеют размер около 30 нм.

Следующий способ синтеза магнитных наночастиц – **гидротермический** (или растворотермический). Хорошей вариацией технологии получения водорастворимых наночастиц магнетита, основанной на методе Массарта, является восстановительный гидролиз солей в среде многоатомных спиртов

(этиленгликоль, ди-, три- и тетраэтиленгликоль, глицерин) при нагревании. Этот метод позволяет хорошо контролировать размер и морфологию продуктов. Гидротермические реакции обычно осуществляются в автоклавах или реакторах высокого давления в водной среде при высокой температуре. Давление может достигать 140 атмосфер, а температура – 200 °C и выше. В таких сверхкритических условиях кинетика гидролиза ускоряется, вязкость воды уменьшается и, как следствие, увеличивается растворимость и подвижность большинства ионных компонент. Гидротермический синтез наноферритов возможен или при нейтрализации смешанных гидроксидов металлов (с использованием соли железа) или в гидролизно-окислительном процессе (с использованием соли закиси железа). Гидротермический метод может применяться для синтеза высококристалличных магнитных наночастиц в двухстадийном синтезе МЖ. Высококачественные наночастицы Co-Zn феррита с диаметром от 5,5 до 9 нм синтезировались гидротермическим методом, затем покрывались слоем олеиновой кислоты для стабилизации и диспергировались в керосине для создания МЖ. Сферические наночастицы ферритов кобальта и никеля с узкой функцией распределения (7,91 и 6,87 нм соответственно) синтезировались в растворотермическом процессе в этиленгликоле с последующей тепловой обработкой. Также гидротермическим методом синтезировали наночастицы Fe_3O_4 со средним размером от 5 до 32 нм. Получение МЖ с двойным электрическим слоем реализовано гидротермическим методом и гидротермического соосаждения наночастиц ферритов Co, Cu, Ni, Zn. Достоинствами гидротермического метода являются хороший контроль над размерами и формой частиц, узкая функция распределения. Размеры частиц определяются давлением, температурой, временем реакции. Недостатки метода: высокая температура, невозможность функционализации поверхности частиц и достаточно медленная кинетика реакции при данной температуре.

Микроволновой метод синтеза магнитных наночастиц в растворе имеет преимущества в виде быстрого объемного нагрева, более высокой скорости реакции, уменьшения времени реакции и увеличения производительности по сравнению с традиционными методами нагрева. Микроволновой метод – это быстрый, простой, чистый метод, сберегающий энергию и время, позволяющий получать высококачественный продукт. В настоящее время использование микроволновых реакторов с автоматическим контролем давления и температуры заметно увеличивает эффективность синтеза и качество продукта. Синтезировали МЖ методом соосаждения солей железа в поливиниловом спирте и микроволновым методом. Микроволновым методом были получены наночастицы магнетита с несколько большим средним размером – 9,43 нм, но с большей кристалличностью, намагниченностью и такой же стабильностью.

Обычно для синтеза наночастиц ферритов-шпинелей применяется **метод микроэмульсий** или **метод мицелл**. Микроэмульсии разделяются на масляные мицеллы, диспергированные в воде, и водные обратные мицеллы,

диспергированные в масле, в зависимости от соотношения масла, воды и гидрофильного-липофильного баланса ПАВ. Синтезировали магнитные частицы окиси железа размером 2-10 нм методом микроэмульсии в системе масло-вода и в системе вода-масло. Если ввести полярный растворитель, такой как вода, в критический мицельный раствор, образуются обратные мицеллы – однородно диспергированные молекулы растворителя, окруженные полярными головными группами. Малые капли инкапсулированных полярных растворителей в обратных мицеллах действуют как реакторы (места для проведения реакций). Большое количество обратных мицелл, содержащих реагенты, и осаждающие агенты диффундируют друг в друга, что ведет к нуклеации и росту частиц. Этот метод является очень привлекательным с точки зрения контроля над функцией распределения частиц по размерам во время приготовления МЖ. Размер частиц регулируется типом и количеством ПАВ. Недостатками метода являются низкая производительность, присутствие ПАВ в МЖ, необходимость использования органического растворителя.

Еще один метод синтеза магнитных наночастиц – **метод термического разложения (термолиза***)*. Метод термического разложения прекурсоров (предшественников), содержащих соответствующие металлы, представляет наиболее простой способ для приготовления магнитных наночастиц. В настоящее время наиболее гибким и эффективным методом получения магнитных наночастиц в растворах является термолиз металлсодержащих соединений в высококипящих некоординирующих растворителях в присутствии стабилизирующих. Метод термического разложения практически не создает трудностей в плане контроля за размером частиц и монодисперсностью. Частицы с узкой функций распределения могут быть получены при изменении следующих факторов: температуры разложения, металлсодержащих прекурсоров, ПАВ, типа растворителя, времени реакции. Такие способы, как выбор альтернативных металлсодержащих прекурсоров и изменение их относительного соотношения, обычно используются для достижения необходимого размера частиц. Синтезированы сферических наночастицы Fe_3O_4 с размерами 4, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13 и 15 нм из олеата железа.

Метод термического разложения, по-видимому, лучший способ для контроля за размером и морфологией наночастиц. Серьезным преимуществом этого метода перед другими является возможность производить за один эксперимент наночастицы в количествах до 40 грамм, причем метод допускает масштабирование. К недостаткам относятся усложненные процессы синтеза и относительно высокая температура. Существуют методы, похожие на термолиз, но вместо нагрева жидкие реагенты подвергаются мощному воздействию ультразвука **(**сонолиз**)** или мощному воздействию электромагнитного излучения (фотолиз**).**

Конденсационные методы. Суть конденсационных методов состоит в том, что из пересыщенных паров металла в соответствии с классической теорией нуклеации образуются кластеры в виде сферических наночастиц.

Отличие конденсационных методов заключается в способе получения пересыщенного пара металла: лазерным, термическим или плазменным испарением. В классическом методе термического испарения (его иногда называют методом газофазного испарения) металл или сплав нагревается в вольфрамовой лодочке в потоке гелия или аргона. Атомы испаренного металла теряют кинетическую энергию в столкновениях с атомами инертного газа, собираются в кластеры и конденсируются на охлаждаемой подложке в виде нанодисперсного порошка. Синтез наночастиц в этих методах осуществляется в газовой фазе, а осаждение происходит в жидкую среду, либо на твердых матрицах. В качестве таких матриц могут быть использованы подложки, фильтры и т.д. Магнитные частицы, синтезированные этим методом, не защищены от воздействия окружающей среды, поэтому требуется применение специальных мер для хранения полученных частиц (например, в инертной атмосфере). К недостатку методов, в которых происходит осаждение частиц на твердый носитель, является использование специальных процедур сбора частиц для синтеза МЖ.

Пар металла в газовой фазе можно получать и химическими методами, такими как **химическое газофазное осаждение** и **лазерный пиролиз**. В методе химического газофазного осаждения поток газа-носителя доставляет прекурсоры в реакционную камеру, в которой поддерживаются условия вакуума и высокая температура (> 900 °C). Химические реакции происходят в высокотемпературной реакционной камере, и продукты реакций взаимодействуют с образованием кластеров или наночастиц. Рост и агломерация частиц подавляются за счет быстрого расширения двухфазного потока на выходе из реакционной камеры. Последующая термическая обработка частиц в различных газовых средах позволяет модифицировать состав, морфологию и кристаллическую структуру синтезированных нанопорошков. В частности, метод химического газофазного осаждения используется для синтеза частиц окиси железа в реакции трихлорида железа с водой при температуре 800-1000 °C. Использование металлорганики позволяет уменьшить эту температуру до 300-800 °C, а давление – варьировать, начиная с 1 торра (1 торр = 133,32 Па).

Метод лазерного пиролиза заключается в нагреве движущейся смеси газов непрерывным CO_2-лазером для инициирования и поддержания химической реакции до достижения критической концентрации в реакционной зоне, после чего происходит гомогенная нуклеация и образуются наночастицы. Наночастицы, сформированные во время реакции, уносятся потоком газа и улавливаются фильтром на выходе.

Хотя газофазные методы позволяют производить высококачественный продукт, их производительность мала, а масштабирование оборудования проблематично. Изменяя концентрацию газа, время нагрева, давление, можно довольно точно контролировать процесс и получать нужный продукт. Исключением является газофазный метод синтеза, в котором пар металлов получают с помощью индукционного нагрева и испарения расплавленного

металла. Конденсация паров металла происходит в потоке инертного газа, содержащего углеводороды (например, метан или бутан).

Магнитные наночастицы в инертной оболочке

Достижение устойчивости магнитной жидкости в течение длительного времени является важным показателем для практических приложений. Особенно это относится к чистым металлическим частицам, которые подвержены окислению и деградации. Частицы магнетита также могут окисляться до маггемита и растворяться в кислотной среде. Кроме того, некоторые составы, например, включающие кобальт, являются токсичными. Использование инертной оболочки может решить указанные выше проблемы.

Толщина оболочки может превышать размер самой магнитной частицы, так что при их непосредственном соприкосновении магнитными силами притяжения можно пренебречь. Силы Ван-дер-Ваальса могут быть преодолены ультразвуковой обработкой при приготовлении МЖ.

Физические или химические методы синтеза магнитных наночастиц, покрытых оболочкой, являются обычно более дорогими и обладают меньшей производительностью. Однако есть ряд преимуществ при их использовании, когда требуется обеспечить химическую инертность, а также при хранении и транспортировке в виде порошка. Кроме того, в лабораторных исследованиях наличие магнитного порошка позволяет оперативно изменять как величину магнитных свойств жидкости, так собственно и базовую жидкость при использовании соответствующих ПАВ. Наиболее изученными в синтезе и в использовании являются магнитные наночастицы в оболочках из диоксида кремния, полимеров и углерода. В настоящий момент времени медицинские и биологические применения МЖ являются наиболее быстро развивающимися областями. Основным критерием для использования МЖ в этих областях наряду с химической инертностью является биосовместимость оболочки магнитной частицы. Поэтому в зависимости от конкретной задачи (адресная доставка лекарств, контрастирование для магнитной резонансной томографии, гипертермия) могут использоваться магнитные наночастицы в различных оболочках.

Синтез магнитных наночастиц в углеродной оболочке методом электрической дуги. В этом методе используется электрическая углеродная дуга постоянного тока с горячим катодом в среде инертного газа пониженного давления. Металлические прекурсоры (предшественники) обычно закладываются в полость, просверленную в графитовом электроде, и затем подвергаются распылению вместе с графитом. В этих условиях разряд поддерживается за счет термоэмиссии электронов с катода. Высокие температуры в зоне горения дуги приводят к термическому распылению материала анода. Возникает поток высокотемпературных атомарных продуктов распыления в среду буферного газа. Диффузионное и турбулентное смешение истекающих продуктов с буферным газом приводит к охлаждению и протеканию процессов гетерогенной конденсации и химических реакций продуктов распыления. В результате формируются

частицы металла, «запакованные» в углеродный материал. Определяющими параметрами процесса синтеза являются давление и вид буферного газа, ток и напряжение разряда, геометрия и состав электродов, молярное содержание прекурсора в распыляемом электроде. Варьируя эти параметры, можно управлять морфологией и химическим составом синтезированных частиц. Давление буферного газа является одним из важнейших параметров, определяющих скорость охлаждения и кинетику процессов конденсации и химических реакций, позволяющим контролировать средний размер наночастиц. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.

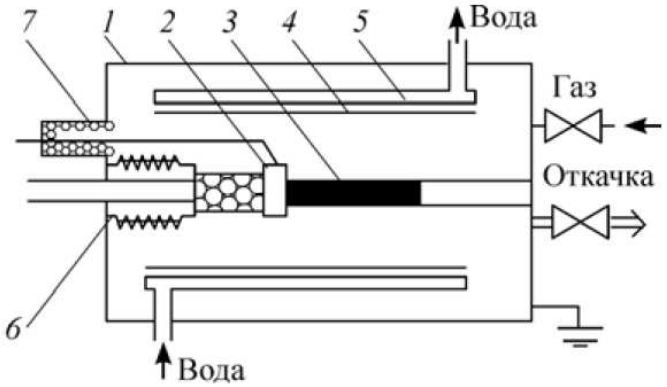


Рисунок 2 – Схема плазменно-дугового реактора для синтеза металлических наночастиц в углеродной оболочке

В вакуумной камере 1 размещены два графитовых электрода, между которыми в атмосфере инертного газа при давлении 0,67-6,67 кПа горит дуга. Неподвижный расходуемый электрод 3 имеет композитный состав на основе графита и представляет собой стержень диаметром 6,5 мм, подвижный электрод 2 представляет собой графитовую таблетку диаметром 20 мм.

Конструкция позволяет варьировать межэлектродное расстояние и сохранять условия горения дуги. Перемещение электрода осуществляется с помощью сильфонного узла передачи поступательного движения 6. Ввод тока в камеру осуществляется через сильноточный металлокерамический герметичный ввод 7. Вокруг электродов установлен медный водоохлаждаемый цилиндр 5. Постоянное напряжение 20-30 вольт через варьируемое балластное сопротивление прикладывается к электродам, обеспечивая ток дуги на уровне 100 А. Внутри плотно по цилиндру расположен съемный экран 4 для сбора продуктов синтеза, изготовленный из нержавеющей стали. Расходуемый электрод изготавливается из композиционного металл-графитового материала определенного молярного состава. Распыление композиционного электрода приводит к появлению атомарных компонент углерода и металла в области дуги. Диффузия и конвекция компонентов в буферном газе приводит к охлаждению и гетерогенной конденсации продуктов распыления. В дальнейшем продукты конденсации, представляющие собой наноструктурированный материал из металла и углерода, осаждаются на охлаждаемый экран 4.

Обычно синтез наночастиц реализуют в среде инертного газа. Присутствие кислорода в реакторе приводит к нежелательной реакции

окисления графитового электрода. Поэтому синтез наночастиц оксидов металлов получают в две стадии. На первом этапе синтезируются наночастицы металлов на углеродной матрице, а на втором – синтезированный материал отжигается в кислородсодержащей атмосфере. Вторая стадия позволяет окислить частицы металла и удалить углеродный материал в виде оксидов углерода. Недостатками метода являются низкая производительность, широкая функция распределения наночастиц по размерам, неоднородность толщины углеродного покрытия. Кроме того, обычно синтезируется смесь различных форм углерода и отделение продукта от примесей бывает затруднено.

Экспериментальная часть

Получение магнитных жидкостей методом химической конденсации

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой основе. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени: чтобы предотвратить слипание частиц под действием сил притяжения, образование адсорбционных слоев на поверхности магнитных частиц должно происходить в момент появления последних. Малые частицы можно получить, измельчая более крупные или выращивая и из молекул раствора.

В основе метода лежит химическая конденсация высокодисперсного магнетита:

$$2FeCl_3 \cdot 6H_2O + FeSO_4 \cdot 7H_2O + 8NH_4OH \xrightarrow{\text{избыток-NH4OH}} \xrightarrow{\text{избыток-NH4OH}} Fe_3O_4\downarrow + 6NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 23H_2O$$

Использование гидроксида аммония позволяет проводить реакцию соосаждения при температуре 25-40 °С.

Лабораторная технологическая схема по получению магнитных жидкостей включает следующие основные этапы (см. рисунок 3):

1) Получение высокодисперсного магнетита методом химической конденсации, его осаждение и отмывка от сопутствующих продуктов.
2) Пептизация («отбивка воды») путем добавления ПАВ с малым количеством дисперсионной среды с получением пасты (концентрата магнитной жидкости).
3) Обезвоживание концентрата магнитной жидкости путем промывки ее этиловым спиртом.
4) Диспергирование пасты в дисперсионной среде с получением технической магнитной жидкости.
5) Магнитная сепарация и центрифугирование.
6) Измерение физико-химических свойств магнитных жидкостей (плотность, намагниченность, вязкость и т.д.).

Рисунок 3 – Схема получения магнитных жидкостей

Магнитные жидкости могут подвергаться воздействию центробежных и магнитных сил, превышающих гравитационные силы в 103...104 раз. В результате этого воздействия магнитные жидкости быстро расслаиваются. Поэтому необходимым и важнейшим этапом изготовления магнитных жидкостей является удаление коллоидно-нестабильной фракции дисперсной фазы из технических магнитных жидкостей.

Центрифугирование приводит к разрушению межчастичных связей, удаляя крупные агрегаты, образованные в процессе изготовления исходного магнитного коллоида.

При магнитной сепарации крупные агрегаты притягивают к себе более мелкие частицы за счет магнитного взаимодействия. Сформированные таким образом крупномасштабные структуры, оседая в градиентном магнитном поле, образуют пастообразный осадок. Отличием осадка от концентрата МЖ, полученного на стадии пептизации, является отсутствие у первого остаточной намагниченности, что свидетельствует об антиферромагнитной упаковке частиц вокруг агрегата.

Лабораторная работа №1
Получение концентрата магнитных жидкостей

Цель работы: синтез магнитных наночастиц Fe_3O_4 в водной фазе и стабилизация полученных наночастиц с помощью поверхностно-активного вещества.

Материалы и оборудование: весы, электроплитка, колба на 1 л (2 шт.), фарфоровый стакан на 150-200 мл, химический стакан, фильтровальная бумага, воронка, кольцевой магнит, термометр, стеклянная палочка, индикаторная бумаги фирмы «Лахема».

Реактивы: соли двух- и трёхвалентного железа (хлорные или сернокислые), 25 % водный раствор аммиака, олеиновая кислота в качестве ПАВ или натриевая соль олеиновой кислоты (олеиновое мыло; можно заменить густым моющим средством или средством для мытья посуды), дистиллированная вода.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Порядок выполнения работы

1) Растворите в 150 мл дистиллированной воды (можно при слабом подогреве и несильном помешивании) 6 грамма трехвалентной соли железа (хлорного или сернокислого) и 3 граммов двухвалентной соли железа (хлористого или сернокислого).

2) Полученный раствор отфильтруйте на воронке в другую колбу через фильтровальную бумагу для отделения механических примесей.

3) В первую колбу, предварительно промыв её водой, налить 23-40 мл аммиачной воды (работу проводить под тягой).

4) Очень осторожно, тонкой струёй вливайте из второй колбы отфильтрованный раствор солей железа в первую, содержащую аммиачную воду, и интенсивно взбалтывайте её. Коричневато-оранжевый раствор мгновенно превратится в суспензию чёрного цвета. Долейте немного дистиллированной воды и поставьте колбу с образовавшейся смесью на постоянный магнит на полчаса.

5) После того как образовавшиеся частицы магнетита под действием сил магнитного поля выпадут на дно колбы, осторожно слейте около двух третей раствора в канализацию, удерживая осадок магнитом, и снова залейте в колбу дистиллированную воду. Хорошенько её взболтайте и опять поставьте на магнит. Операцию повторяйте до тех пор, пока pH раствора не достигнет 7,5-8,5 (нежно-зелёная окраска индикаторной бумаги фирмы «Лахема» при смачивании её промывным раствором).

6) После того как последний промывной раствор на две трети слит, загущённую суспензию отфильтруйте используя бумажный фильтр. Полученный осадок чёрного цвета смешайте с 8 мл олеиновой кислоты или олеата натрия (или синтетического моющего средства).

7) Смесь поместите в фарфоровый стаканчик и прогрейте до 80°C на электрической плитке, хорошо перемешивая, в течение часа (при использовании в качестве стабилизатора жидкого синтетического моющего

средства эту операцию можно пропустить).

8) Полученную смесь чёрного цвета охладите до комнатной температуры. Прилить к ней 20-30 мл дистиллированной воды и тщательно размешать получившуюся коллоидную систему, после чего ее вновь поместить на 1-1,5 ч на сильный магнит и слить жидкую часть. Готовая система представляет собой коричневато-черную маслянистую жидкость с плотностью около 1,18 г/см^3, притягивающуюся к магниту.

9) Разведённую водой смесь чёрного цвета подвергните центрифугированию при 4000 об/мин в течение одного часа. Перелейте полученную магнитную жидкость в химический стакан и поднесите снаружи магнит. Жидкость потянется за ним. После того как Вы уберёте магнит, на стекле останется след от жидкости. Он должен иметь коричневато-оранжевую окраску и не содержать посторонних частиц.

10) Хранить магнитную жидкость следует плотно закрытой, в темном и прохладном месте, лучше в желательно в светонепроницаемой пластиковой таре, так как она сильно прилипает к стеклу.

Лабораторная работа №2
Получение магнитных жидкостей на основе керосина в качестве дисперсионной среды

Цель работы: синтез магнитных наночастиц Fe_3O_4 в водной фазе и стабилизация полученных наночастиц с помощью поверхностно-активного вещества.

Материалы и оборудование: весы, электроплитка, колба на 1 л (2 шт.), фарфоровый стакан на 150-200 мл, химический стакан, фильтровальная бумага, воронка, кольцевой магнит, термометр, стеклянная палочка, индикаторная бумаги фирмы «Лахема».

Реактивы: соли двух- и трёхвалентного железа (хлорные или сернокислые), 25 % водный раствор аммиака, олеиновая кислота в качестве ПАВ, дистиллированная вода, керосин.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Порядок выполнения работы

1) В отдельном стакане растворить в 100 мл дистиллированной воды 13,5 г трехвалентной соли железа.

2) В другом химическом стакане в 100 мл дистиллированной воды растворить 7,5 г двухвалентной соли железа.

3) Растворы солей смешать при комнатной температуре при несильном помешивании.

4) Полученный раствор отфильтровать на воронке в другую колбу через фильтровальную бумагу для отделения механических примесей.

5) Приготовить раствор аммиака. Для этого 50 г 25 %-ного NH_4OH растворить в 50 мл дистиллированной воды. Работу необходимо проводить под тягой или на открытом воздухе.

6) Очень осторожно, тонкой струёй влить раствор солей в колбу с

аммиаком и интенсивно перемешивать. Коричневато-оранжевый раствор мгновенно превратится в суспензию чёрного цвета.

7) Выпадает осадок, в котором 5,8 г магнетита.

8) В полученный раствор залить дистиллированную воду. Хорошенько её взболтать и поставить на магнит. Операцию повторять до тех пор, пока pH раствора не достигнет 7,5-8,5 (нежно-зелёная окраска индикаторной бумаги фирмы «Лахема» при смачивании её промывным раствором).

9) После того как последний промывной раствор на две трети слит, поставить колбу в колбонагреватель и нагреть раствор до 90 °С.

10) Приготовить раствора ПАВ: взять олеиновой кислоты 20 % по массе от массы магнетита.

11) Приготовить 10 %-ый раствор олеиновой кислоты в керосине налить в колбу с магнетитом.

12) Смесь нагревать в течение часа при 80-90 °С.

13) Хранить магнитную жидкость желательно в светонепроницаемой пластиковой таре в прохладном темном месте.

Требования к отчету

Отчет должен содержать следующие разделы:

цель работы, оборудование, реактивы;

экспериментальная часть: описание эксперимента и методов исследования;

результаты должны быть представлены в виде записей о структурных изменениях, соответствующих каждой стадии синтеза, схемы и уравнения реакции синтеза магнитной жидкости;

в обсуждении необходимо сравнить применявшиеся методы синтеза наночастиц, указать на их особенности, достоинства и недостатки;

выводы: в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы.

Контрольные вопросы

1. Классификации методов синтеза магнитных наночастиц.
2. Методы получения магнитной жидкости.
3. Физические методы синтеза магнитной жидкости.
4. Химические методы синтеза магнитной жидкости.
5. Метода золь-геля синтеза магнитной жидкости.
6. Термические методы синтеза магнитной жидкости.
7. Конденсационные методы.
8. Синтез магнитных наночастиц в углеродной оболочке.
9. Какие химические реакции положены в основу получения магнитной жидкости?
10. Получение магнитных жидкостей методом химической конденсации.
11. Какие соединения и в каком соотношении используются для синтеза магнитных наночастиц в водной среде?
12. При синтезе в каких условиях образуются более мелкие магнитные наночастицы?

2 СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Магнитная жидкость (ферромагнитная жидкость, феррофлюид) представляет собой устойчивую коллоидную систему, состоящую из ферромагнитных частиц (обычно магнетита Fe_3O_4 или феррита) нанометровых размеров, находящихся во взвешенном состоянии в несущей жидкости, в качестве которой обычно выступает органический растворитель или вода. Магнитные жидкости – искусственно синтезированный материал, обладающий жидкотекучими и магнитоуправляемыми свойствами с широкими перспективами применения в технике, медицине, экологии. Магнитная жидкость состоит из дисперсной твердой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора. Свойства магнитной жидкости определяются совокупностью характеристик входящих в нее компонентов, варьируя которые, можно в довольно широких пределах изменять свойства МЖ. Размеры частиц варьируются в пределах от 5 нм до 15 мкм. Магнитные наночастицы вследствие малости их размеров пребывают в интенсивном броуновском движении в объеме жидкости и могут сталкиваться друг с другом. Вещество-стабилизатор необходимо для того, чтобы предотвратить коагуляцию магнитных наночастиц при столкновении за счет магнитных сил или сил Ван-дер-Ваальса и, более того, вообще предотвратить столкновение. Также стабилизаторы предотвращают окисление поверхности магнитной наночастицы. Обычно стабилизаторы – это поверхностно-активные вещества или полимеры, которые физически или химически адсорбируются на поверхности наночастицы.

Молекулы ПАВ «изолируют» частички магнетита друг от друга, не давая им соединяться в крупные элементы, более подверженные оседанию на дно сосуда. На рисунке 4 приведена структура магнитной жидкости, стабилизированной ПАВ.

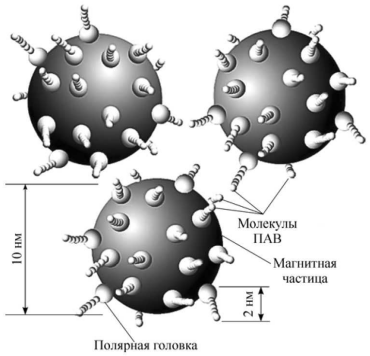


Рисунок 4 – Структура магнитной жидкости, стабилизированной ПАВ

Обычно в качестве ПАВ используют вещества, состоящие из полярных органических молекул, строение которых характеризуется наличием короткой функциональной группы (щелочной, кислотной и др.) и длинной хвостовой цепочки (углеводородной, фторуглеродной и др.). Олеиновая кислота – наиболее часто используемое ПАВ для стабилизации магнитных наночастиц, получаемых традиционным химическим методом, основанным на быстрой нейтрализации солей двух- и трехвалентного железа избытком

водного раствора щелочи. Также для этих целей используется лимонная и винные кислоты, производные жирных кислот, олеат натрия, додециламин, карбоксиметилцеллюлоза натрия и другие химические вещества. МЖ, обладая свойствами жидкого ферромагнетика, позволяет по-новому решить многие научно-технические и медикобиологические задачи. В таблице 1 представлен список веществ, которые могут быть использованы для стабилизации магнитных жидкостей, применяемых в биомедицинских целях.

Таблица 1 – Стабилизаторы магнитных жидкостей, применяемых в биомедицинских целях

Полимер/молекула	Характеристика
Полиэтиленгликоль (ПЭГ, PEG)	Нековалентная фиксация ПЭГ на поверхности повышает биосовместимость.
Декстран	Стабилизатор коллоидных растворов.
Поливинилпирролидон (ПВП, PVP)	Стабилизатор коллоидных растворов.
Жирные кислоты	Коллоидная устойчивость, концевые функциональные карбоксильные группы.
Поливиниловый спирт (ПВС, PVA)	Предотвращает коагуляцию частиц, возбуждая монодисперсные частицы.
Полиакриловая кислота	Успешно применяется в клеточной биологии.
Полипептид	–
Фосфорилхолин	Стабилизатор коллоидных растворов. Недостаточно заполняет поверхность, облегчая коагуляцию частиц.
Хитозан	Природный катионный линейный полимер, который широко используется в качестве системы доставки невирусных генов; биосовместим, гидрофилен, используется в сельском хозяйстве, пищевой отрасли, медицине, биотехнологиях, текстильной отрасли, полимерной отрасли и для очистки воды.
Желатин	Используется как желирующий агент, является гидрофильным эмульгатором; биосовместим, природный полимер.

Важный компонент МЖ – это жидкость-носитель (дисперсионная среда), которая может быть полярной или неполярной. Функция жидкости-носителя заключается в обеспечении среды, в которой «подвешиваются» частицы магнитного материала. Выбор жидкости сильно зависит от области применения МЖ и обусловлен желаемым набором физических свойств конечного продукта, таких как: вязкость, плотность, теплопроводность, термостойкость. К настоящему времени используется широкий спектр жидкостей-носителей: вода, этанол, пентанол, гликоли, фреоны, стирол, перфторполиэтилены, синтетические сложные эфиры, трансформаторные масла, метилэтилкетон, керосин, различные синтетические углеводороды и органические растворители, такие как гептан, бензол, толуол, минеральные и кремнийорганические масла, овощные масла (подсолнечное, рапсовое, касторовое) и силиконовые масла.

Важными параметрами при выборе такой жидкости являются температура кипения, давление пара при повышенных температурах, точка замерзания. Жидкость-носитель не должна химически взаимодействовать с магнитной фазой и материалами, использующимися в устройстве.

Устойчивые магнитные жидкости содержат частицы размером 5-15 нм. Если размер частиц превышает 30-40 нм, то такие жидкости уже являются магнитореологическими. Их особенностью является резкое увеличение вязкости под воздействием магнитного поля, а в сильных полях они могут

полностью затвердевать. Такое свойство позволяет отнести их к так называемым «умным» материалам с нелинейным откликом на внешнее воздействие. Магнитные частицы для МЖ являются однодоменными, для магнитореологических жидкостей – полидоменными.

Несмотря на название, ферромагнитные жидкости (МЖ) не проявляют ферромагнитных свойств, поскольку не сохраняют остаточной намагниченности после исчезновения внешнего магнитного поля. Поэтому МЖ являются парамагнетиками и их часто называют суперпарамагнетиками из-за высокой магнитной восприимчивости.

Так как магнетизм является проявлением коллективного взаимодействия атомных магнитных диполей, то на него оказывают сильное влияние температурный и пространственный факторы. Когда размер частицы ферромагнетика или ферримагнетика становится меньше критического значения, частица переходит из полидоменного в однодоменное состояние. Критический размер однодоменной частицы зависит от ее формы, температуры и кристаллической магнитоанизотропии. При дальнейшем уменьшении размера частицы тепловой энергии оказывается достаточно, чтобы хаотизировать магнитные диполи за короткий промежуток времени. Такие маленькие частицы не имеют собственного магнитного момента в отсутствии внешнего поля, но в его присутствии существенно усиливают магнитное поле. Эти частицы подобны парамагнитным атомам, но с очень большим собственным магнитным моментом. Они являются суперпарамагнетиками и в последнее время также используются для синтеза магнитных жидкостей. На рисунке 5 представлена классификация МЖ по размеру использованных наночастиц. Эффективность технологий синтеза МЖ оценивается по достижению основных физических характеристик: коллоидальная стабильность в течение длительного времени, намагниченность насыщения, вязкость, диапазон рабочих температур. Качественные магнитные жидкости сохраняют устойчивость в течение двух-пяти лет и обладают при этом хорошей текучестью в сочетании с магнитными свойствами.

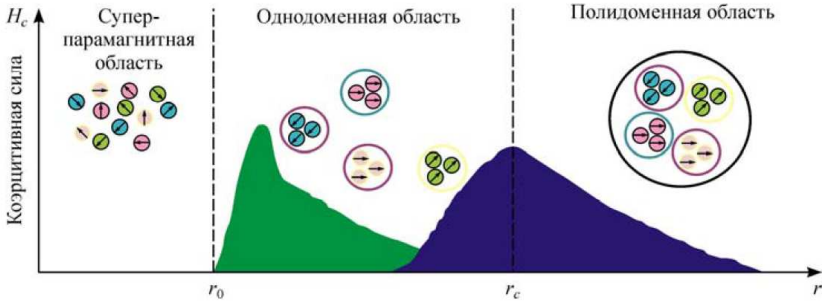


Рисунок 5 – Классификация МЖ по размеру наночастиц

В качестве дисперсной магнитной фазы чаще всего используются ферромагнитные и ферримагнитные металлы и окислы металлов. Для синтеза МЖ используются металлы: Fe, Co, Ni, Gd; нитриды этих металлов (такие как Fe_xN); окислы металлов (прежде всего магнетит Fe_3O_4 и маггемит γ-Fe_2O_3); биметаллические частицы сплавов (Ni-Fe, Fe-Pt, Fe-Co, Sm-Co).

Также широко используются ферриты, т.е. химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов, обладающие особыми магнитными свойствами (ферримагнетики, см. рисунок 6).

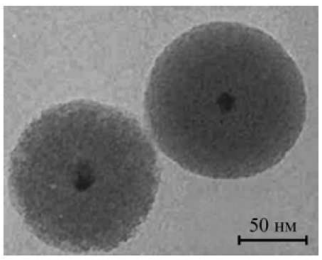


Рисунок 6 – Фотография магнитной жидкости на электронном микроскопе
Темное пятно в центре – феррит кобальта, оболочка – диоксид кремния

Различают ферриты-шпинели с химической формулой MFe_2O_4, где буквой M обозначается металл ($MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $Li_2Fe_2O_4$), и ферриты-гранаты с химической формулой MFe_5O_{12}. Хотя металлы обладают наибольшей намагниченностью насыщения, они очень чувствительны к окислению, особенно в высокодисперсном состоянии. Поэтому чаще всего в качестве магнитной дисперсной фазы используются наночастицы ферритов, включая магнетит $Fe_3O_4 = FeFe_2O_4$, который используется чаще всего уже среди ферритов. Феррожидкости на основе магнетита обладают рядом существенных преимуществ перед феррожидкостями других типов; они имеют более высокие магнитные характеристики, большую устойчивость при длительном хранении и в магнитном поле, могут быть получены в различных средах и в промышленных масштабах. Выбор МЖ данного типа обусловлен их высокой однородностью и стабильностью в течение длительного времени. В таблице 2 приведены данные материалов, которые применяются в МЖ.

Таблица 2 – Железосодержащие магнитные материалы

Химическая формула	Обозначение и название	Кристаллическая структура и магнитные свойства
Fe	α-Fe	Кристаллическая фаза с объемно-центрированной кубической решеткой.
	γ-Fe	Кристаллическая фаза с гране-центрированной кубической решеткой.
	аморфное	Кристаллическая фаза отсутствует.
Fe_2O_3	α-Fe_2O_3 (гематит)	Все ионы Fe^{3+} имеют октаэдрическую координацию.
	γ-Fe_2O_3 (маггемит)	γ-Fe_2O_3 имеет катион-дефицитную AB_2O_4 шпинель, атомы металлов A и B находятся в тетраэдрических и октаэдрических условиях соответственно.
Fe_3O_4	Магнетит	Кубическая шпинель Fe_3O_4. Ферримагнетик при температуре ниже 858 K.
FeO	Вюстит	Кубический Fe^{2+} оксид. Антиферромагнетик (T_c = 185 K) в конденсированном состоянии.
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	α-FeOOH (гетит)	Антиферромагнетик (T_c = 393 K) в конденсированном состоянии.
	β-FeOOH (акагенит)	Парамагнетик при 300 K.
	γ-FeOOH (гидрогематит)	Парамагнетик при 300 K.
	δ-FeOOH (фероксигит)	Ферримагнетик.

Магнитные свойства МЖ определяются весовым содержанием твердой фазы, которое может достигать 25 %. Выбор магнитных материалов достаточно широк, но для получения коллоидных суспензий с достаточной стабильностью существенным фактором является хорошая совместимость наночастиц с поверхностно-активным веществом и жидкостью-носителем, что значительно сокращает этот выбор.

В большинстве своём магнитные жидкости имеют сильно выраженную чёрную окраску в объёме, благодаря присутствию в них в качестве высокодисперсной магнитной фазы магнетита.

Магнитная жидкость используется в качестве магнитных затворов, магнитных муфт, уплотнителей и других «жидких деталей» в машинах и механизмах. Магнитная жидкость на основе машинных масел или смазочно-охлаждающих материалов служит герметизатором в различного рода уплотнениях, подшипниках трения и качения, сложных узлах станков и машин.

Магнитные жидкости оказывают более сильное охлаждающее действие, так как по теплоемкости и теплопроводности превосходят все смазочно-охлаждающие материалы. При сверлении отверстий в титановых и алюминиевых сплавах немагнитная стружка, смазанная магнитной жидкостью, притягивается к намагниченному сверлу и легко удаляется из отверстия. Это явление позволяет собирать остатки немагнитных металлов и абразивной пыли, образуемой при шлифовке поверхности.

Магнитные жидкости легко взаимодействуют с различными материалами, поэтому могут быть использованы для изменения их магнитных свойств.

Лабораторная работа №3
Изучение свойств магнитных жидкостей

Цель работы: изучение свойств магнитных жидкостей, полученных в разных дисперсных средах.

Материалы и оборудование: стакан объемом на 50, 100 мл, чашки Петри, лазерная указка, фильтровальная бумага, магнит, пробирки, стеклянная палочка.

Реактивы: дистиллированная вода, 0,5 М водные растворы соляной и серной кислот, этиловый спирт, машинное масло.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Изготовление «магнитной» бумаги. Возьмите кусочки фильтровальной бумаги, пропитайте их магнитной жидкостью и высушите. Поднесите к высушенной магнитной бумаге магнит.

Притягивается или отталкивается бумага при действии магнитного поля? Что придает бумаге магнитные свойства?

Опыт 2. Налить магнитную жидкость в пробирку и поднести магнит снизу. Что наблюдаете? Притянуть магнит к стенке сосуда другим магнитом.

Что наблюдаете после того, как другой магнит убирают?

Налить в чашу Петри магнитную жидкость поднесите к магниту так, чтобы магнитные линии входили в нее вертикально. Что наблюдаете в этом случае? Опустить в магнитную жидкость небольшой постоянный магнит. Что наблюдаете?

Сравнить смазочный эффект магнитной жидкости со смазочным эффектом водопроводной воды. Для этого попытайтесь руками вытащить магнит, опущенный в магнитную жидкость.

Опишите наблюдения и сделайте вывод о свойствах магнитной жидкости.

Опыт 3. Удаление с поверхности воды загрязнений из машинного масла. В стакан налейте 25-30 мл воды добавьте немного машинного масла, затем небольшое количество магнитной жидкости. После тщательно перемешайте смесь стеклянной палочкой, дайте смеси отстояться. Магнитная жидкость растворилась в машинном масле. Поднесите к стенке стакана магнит. Что происходит с маслом и магнитной жидкостью при действии магнита? Очищается ли поверхность воды от пленки машинного масла? Может ли использоваться магнитная жидкость для удаления нефтепродуктов с поверхности водоемов?

Опыт 4. Сравнение смазочных свойств машинного масла и смеси машинного масла с магнитной жидкостью. Поместите в одну чашку Петри машинное масло, а в другую – смесь машинного масла с магнитной жидкостью. Поместите в каждую чашку постоянный магнит. Наклоняя чашки, перемещайте магниты и наблюдайте за скоростью их перемещения. В какой чашке быстрее и легче магнит перемешается? Может ли магнитная жидкость использоваться в качестве магнитных смазок?

Опыт 5. Исследование поведения магнитной жидкости в этаноле. В пробирку добавьте 5-7 мл этилового спирта и небольшое количество магнитной жидкости. Тщательно перемешайте. Определите время оседания частиц магнитной жидкости. Поднесите к пробирке магнит и перемешайте его вниз и вверх пробирки. Как ведет себя магнитная жидкость в этаноле под действием магнита? Остаются ли следы магнитной жидкости на стенках пробирки? Уберите магнит и посмотрите, как долго сохраняется положение магнитной жидкости в пробирке?

Опыт 6. Разрушение магнитной жидкости кислотами. В две пробирки поместите 1-2 мл магнитной жидкости. В одну пробирку добавьте раствор соляной кислоты, в другую – разбавленной серной кислоты. Что происходит в пробирках? Составьте уравнения реакций. Отметьте действие кислот на магнитную жидкость.

Опыт 7. Эффект Тиндаля. Возьмите две стакана и добавьте дистиллированную воду, в один из стаканов прилейте немного магнитной жидкости и тщательно перемешайте раствор. Пропустите через стакан с дистиллированной водой и через стакан с полученным раствором луч света от лазерной указки. Отметьте, как проходит лазерный луч через воду и раствор магнитной жидкости. В каком стакане проявляется эффект Тиндаля?

Какие частицы приводят к появлению этого эффекта? Как влияет размер частиц на рассеивающую способность света?

Опыт 8. Определение размера частиц магнитной жидкости. Определите размер частиц полученной магнитной жидкости. Для этого перелейте часть жидкости в воду, тщательно перемешайте эту смесь, добиваясь равномерного распределения частиц в объеме сосуда. Оставьте сосуд в покое. Рассчитайте размер частиц, учитывая, что время оседания частиц (процесс, обусловленный силой тяжести) напрямую зависит от их радиуса (время связано обратной пропорциональностью с квадратом радиуса). Размеры частиц полученной жидкости составляют примерно 500 нм.

Требования к отчету

Отчет должен содержать следующие разделы:

цель работы, оборудование, реактивы;

экспериментальная часть: описание эксперимента и методов исследования;

результаты должны быть представлены в виде записей наблюдений проведенных опытов, уравнения реакции;

в обсуждении необходимо сравнить свойства магнитных жидкостей полученных в разных дисперсных средах, указать на их особенности, достоинства и недостатки;

выводы: в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы.

Контрольные вопросы

1. Что такое магнитная жидкость?
2. Охарактеризуйте состав магнитной жидкости.
3. Какие используются вещества для стабилизации магнитной жидкости?
4. Дисперсная среда магнитная жидкость.
5. Факторы влияющие на свойства магнитной жидкости.
6. Какие свойства проявляет магнитная жидкость?
7. Обладает ли магнитная жидкость химической стойкость?
8. Какими физическими свойствами обладает магнитная жидкость?
9. Где используется магнитная жидкость?
10. Как можно увеличить устойчивость магнитной жидкости к седиментации?
11. Какие металлы используются для синтеза магнитной жидкости?
12. В чем заключается эффект Тиндаля? Почему данный эффект проявляется в магнитной жидкости?

3 КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

Квантовой точкой (КТ) называется нанокристалл, в котором движение электронов ограничено в трех пространственных направлениях. Химические и физические свойства таких объектов заметно отличаются от характеристик тех же веществ в макромасштабе.

Размер области, ограничивающей движение электронов в этих структурах, составляет, как правило, от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Такие объекты, подобно атомам, обладают дискретным энергетическим спектром, поэтому их часто называют «искусственными атомами», хотя они и состоят из тысяч реальных атомов.

Квантовые точки, как и ряд других наноструктур, получают, используя чаще всего полупроводниковые материалы. Они представляют собой выращенные специальным образом нанооствровки – включения одного полупроводника (с меньшей шириной запрещенной зоны) в матрице или на поверхности другого полупроводника (с большей шириной запрещенной зоны). Различие в ширине запрещенных зон полупроводников приводит к тому, что электроны оказываются локализованными в пределах квантовой точки. Таким образом, квантовая точка представляет собой своеобразную ловушку, удерживающую электроны внутри себя. Квантовые точки могут иметь форму пирамид, сфер, сплющенных капель и т.д., которая зависит от технологических условий их получения.

Существует два главных метода создания квантовых точек.

Физический метод – эпитаксия (метод выращивания кристаллов на поверхности подложки). Метод эпитаксии – формирование наноструктур на поверхности другого материала, как правило, сопряжен с использованием уникального и дорогостоящего оборудования и, кроме того, приводит к получению квантовых точек, «привязанных» к матрице. Метод эпитаксии трудно масштабируем на промышленный уровень, что делает его менее привлекательным для массового производства КТ.

Согласно этой технологии выращивание квантовых точек проводится в высоковакуумной установке путем осаждения атомов или молекул одного вещества на поверхности другого (подложке). При этом поток осаждаемого вещества из источника может быть настолько малым, что оказывается возможным наносить на подложку один мономолекулярный слой за другим.

На рисунке 7 приведены квантовые точки PbSe, выращенные с помощью этого метода на подложке PbTe. При росте первого мономолекулярного слоя PbSe на подложке PbTe, из-за различия постоянных решетки этих кристаллов, в растущем слое возникают упругие напряжения. При дальнейшем осаждении молекул PbSe эти напряжения увеличиваются, так что энергетически выгодным становится не равномерный рост осаждаемого вещества по всей поверхности подложки, а образование отдельных нанооствровков PbSe на поверхности PbTe. Вновь поступающие из источника молекулы PbSe осаждаются на данных островках, образуя в итоге кристаллические структуры – квантовые точки – в виде пирамидок.

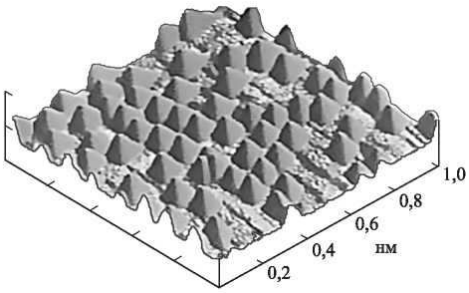


Рисунок 7 – Квантовые точки PbSe на подложке PbTe

Аналогичным образом, в виде пирамидок, осуществляется рост квантовых точек InAs/GaAs, Ge/Si и др. Более детальный вид квантовой точки Ge/Si, полученный с атомным разрешением с помощью электронного сканирующего микроскопа, приведен на рисунке 8.

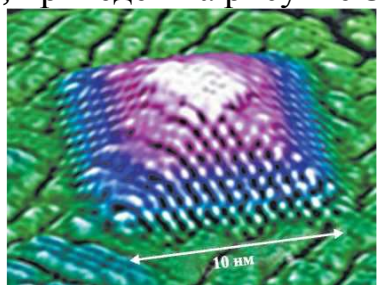


Рисунок 8 – Германиевая квантовая точка на кремниевой подложке

Квантовую точку можно рассматривать как «искусственный атом», лишенный ядра. Какой именно натуральный атом представлен искусственным, определяется числом избыточных электронов, заключенных в квантовой точке. Причем это число электронов можно менять, изменяя условия роста квантовых точек или же с помощью внешних электромагнитных полей. Таким образом, можно «искусственный атом» свинца или ртути превратить в «искусственный атом» серебра или золота.

В условиях одного опыта не удается вырастить совершенно одинаковые квантовые точки. Они различаются как размерами, так и числом содержащихся в них атомов. Природные атомы одного сорта, как известно, абсолютно тождественны и имеют одинаковый спектр излучения. «Искусственные атомы» нанокристаллы – подобной тождественностью не обладают. Минимальный разброс размеров квантовых точек, достигнутый к настоящему времени, наблюдается у рассмотренных выше квантовых точек PbSe/PbTe и составляет примерно 2 %. Разброс в размерах приводит к различию в энергетических спектрах отдельных квантовых точек.

Химический метод – коллоидный синтез, при котором вещества смешиваются в растворе. Коллоидный синтез реализуется в нескольких вариантах: при высокой или комнатной температуре, в инертной атмосфере в среде органических растворителей или в водном растворе, с использованием металлоорганических предшественников, с использованием молекулярных кластеров, облегчающих зародышеобразование. В результате коллоидного синтеза получаются нанокристаллы, покрытые монослоем адсорбированных на поверхности длинноцепочечных органических лигандов.

Управляя параметрами технологического процесса выращивания зародышей нанокристаллов, можно менять условия роста и получать нанокристаллы различных размеров и формы. Подбор технологических параметров роста позволяет добиваться формирования нанокристаллов в тех или иных направлениях и в итоге получать нанокристаллы самой различной формы, в том числе в виде разнообразных многогранников. На заключительном этапе синтеза квантовых точек их покрывают полупроводниковым материалом с большей шириной запрещенной зоны, чем основной полупроводник (рисунок 9). Эти точки покрывают также амфифильным полимером, который содержит одновременно водоотталкивающие (гидрофобные) и водопритягивающие (гидрофильные) компоненты. Квантовые точки с амфифильным покрытием могут растворяться в воде, связываться с молекулами, полимерами и образовывать комбинации с другими квантовыми точками.

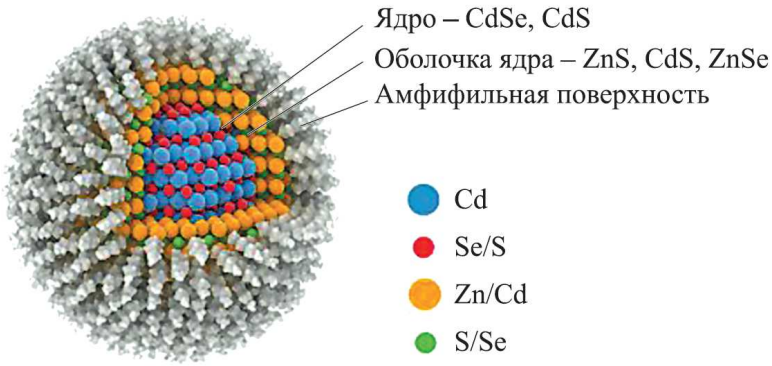


Рисунок 9 – Коллоидная квантовая точка

Важным достоинством этого метода является то, что он позволяет производить квантовые точки практически в любых необходимых для практических потребностей количествах. Возможность гибкого управления технологией производственного процесса приводит к тому, что удается получать квантовые точки с небольшим разбросом размеров, а следовательно, и параметров точек, и широким спектром поглощения.

С амфифильной поверхностью коллоидной квантовой точки могут прочно связываться другие молекулы, что делает такие квантовые точки чувствительными по отношению к определенным веществам, молекулам, и, в частности, к опухолевым клеткам. Следует отметить, что использование квантовых точек позволяет получить один из самых ранних способов диагностики онкологических заболеваний. Важно также то, что амфифильное покрытие никак не сказывается на излучательных свойствах квантовых точек.

В качестве материалов для создания квантовых точек используются PbSe, PbTe, InAs, GaAs, Ge, Si, CdSe, ZnSe, CdS, ZnS, а также ряд других материалов. Выбирая различные соединения и меняя условия технологических процессов роста квантовых точек, можно получать широкий спектр нанообъектов, отличающихся не только размерами, но и физико-химическими свойствами.

Следует подчеркнуть, что стремительное проникновение квантовых точек в самые разные области науки и техники обусловлено в первую очередь их уникальными оптическими характеристиками:

– узким симметричным пиком флуоресценции, положение которого зависит от размера квантовой точки и ее химического состава;

– широкой полосой возбуждения, позволяющей возбуждать различающиеся по своим размерам и свойствам квантовые точки одним источником излучения;

– высокой яркостью флуоресценции квантовых точек;

– уникально высокой фотостабильностью, что дает возможность использовать мощные источники возбуждения.

Квантовые точки являются настолько универсальными объектами, что их практическое применение имеет широкие перспективы почти во всех областях современных высоких технологий. На основе квантовых точек создаются новые виды полупроводниковых лазеров, в частности, оказывается возможным создание сверхмалых лазеров, способных оперировать отдельные живые клетки. В 2010 г. японские исследователи представили первый в мире лазер на квантовых точках, позволяющий передавать данные со скоростью 25 Гбит/с на одной моде, что дает возможность передавать за более короткие промежутки времени большее количество информации.

Совсем недавно компании LG и Samsung сообщили о создании первых дисплеев на квантовых точках. Ожидается, что такие дисплеи окажутся не только ярче и энергетически эффективнее современных, но и будут иметь более низкую стоимость.

Очень перспективно применение квантовых точек в интроскопии биологических структур и организмов. Так, квантовые точки, введенные в кровеносные сосуды, позволяют с высоким разрешением рассматривать мельчайшие капилляры. Кроме того, они дают возможность получать трехмерные изображения живых клеток, например, раковых или клеток мозга, и, как уже отмечалось, очень перспективны при ранней диагностике и лечении на самых ранних стадиях онкологических заболеваний.

Важно отметить, что квантовые точки являются одним из главных кандидатов для представления основы квантовой памяти – кубитов – при вычислениях на квантовом компьютере.

Лабораторная работа №4
Синтез квантовых точек нанокристаллов сульфида цинка

Цель работы: синтез квантовых точек нанокристаллов сульфида цинка коллоидным методом и исследование их оптических свойств.

Материалы и оборудование: стакан на 50 мл, пробирки, цилиндр объемом 50 мл, микроволновая печь.

Реактивы: 0,5 М раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), 0,25 М раствора ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), концентрированная уксусная кислота (CH_3COOH).

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с

правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Порядок выполнения работы

Для синтеза квантовых точек ZnS используют тиосульфат натрия в качестве источника ионов серы, ацетат цинка как источник ионов Zn^{2+} и уксусная кислота – в качестве катализатора. Так как тиосульфат-ион координируется с металлами через атом серы в степени окисления -2, в кислой среде тиосульфатные комплексы легко переходят в сульфиды. Из-за наличия атомов серы в разных степенях окисления в кислой среде тиосульфаты склонны к реакциям диспропорционирования:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O$$

В стакан добавляют 15 мл 0,25 М раствора ацетата цинка, а затем приливают 15 мл 0,5 М раствора тиосульфата натрия. Что наблюдаете? Составьте уравнение реакции.

К содержимому в стакане добавляют 3 мл уксусной кислоты. Что происходит в растворе? Составьте уравнение реакции.

Полученные коллоидные растворы ставят в микроволновую печь и нагревают при мощности 600 Вт 24 секунды 1 раз, а другие по 20 секунд 3 раза. После обработки в микроволновой печи растворы в стаканах мутнеют и через сутки начинает выпадать осадок белого цвета – наночастицы ZnS. Под действием светодиодного фонарика белого свечения осадок и коллоидный раствор светятся оранжево-желтым светом. Если термическая обработка не проводится, то стаканы с коллоидным раствором оставляют на 2-3 суток, по истечению времени растворы мутнеют.

Требования к отчету

Отчет должен содержать следующие разделы:

цель работы, оборудование, реактивы;

экспериментальная часть: описание эксперимента и методов исследования;

результаты должны быть представлены в виде записей наблюдений проведенных опытов, уравнения реакции;

в обсуждении необходимо сравнить образование ZnS при термической обработку и без термической обработки, указать на особенности;

выводы: в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы.

Контрольные вопросы

1. Что собой представляют квантовые точки?
2. Охарактеризуйте физические и химические свойства квантовых точек.
3. Какие способы получения квантовых точек существуют?
4. Что представляет собой коллоидный синтез квантовых точек?
5. Достоинства и недостатки химического метода синтеза КТ.
6. Структура квантовых точек полученных коллоидным синтезом.
7. Состав квантовых точек.
8. Что такое процесс эпитаксии?
9. Достоинства и недостатки физического метода синтеза КТ.
10. Применение квантовых точек.

5 НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА

Наночастицы серебра размером до 10 нм способны не только адсорбироваться на клеточной мембране, но и проникать внутрь бактерии. Бактерицидное действие серебра связывают с образованием ионов Ag^+ при окислении металла. Особое значение имеет форма наночастиц. Считается, что грань (111) в декаэдрах и икосаэдрах, из которых состоит до 98 % наночастиц с размерами 1-10 нм, обладает высокой химической активностью, и присутствие этой грани усиливает антибактериальное действие наночастиц. Осаждение наночастиц серебра на подложках различной природы создает структуры, представляющие интерес в качестве рабочих сред для «наноплазмоники» – нового направления в технологии наносистем, ориентированного на создание различных устройств, работающих на принципе поверхностного плазмонного резонанса (рисунок 10).

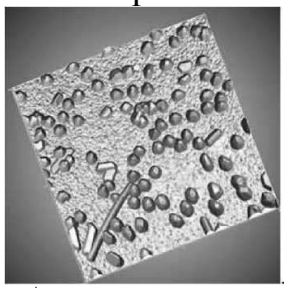


Рисунок 10 – Наночастицы Ag^+ размером 130 нм на металлической подложке

Оптические свойства растворов наночастиц золота и серебра

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими наночастицами подвижные электроны проводимости частиц смещаются относительно положительно заряженных ионов металлов решетки. Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов согласованно по фазе. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя. В результате возникает сила, стремящаяся возвратить электроны в положение равновесия. Величина возвращающей силы пропорциональна величине смещения, как для типичного осциллятора, поэтому можно говорить о наличии собственной частоты коллективных колебаний электронов в частице. Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы, наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы». Это явление получило название поверхностный плазмонный резонанс (ППР).

В спектре поглощения света появляется пик. Для частиц благородных металлов с размером порядка 10-100 нм ППР наблюдается в видимой области спектра и в ближнем инфракрасном диапазоне. Его положение и интенсивность зависит от размера, формы наночастиц и локального диэлектрического окружения. Золотые наночастицы сферической формы с диаметром 10-25 нм имеют пик поглощения вблизи 520 нм (рисунок 11).

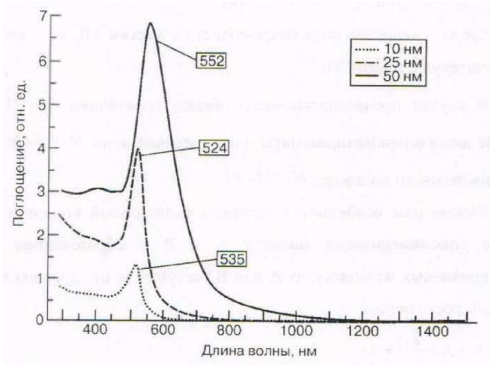


Рисунок 11 – Спектры поглощения золотых сферических наночастиц

Положение ППР в спектре изотропных сферических наночастиц золота относительно в малой степени зависит от размера частиц в отличие от частиц анизотропной формы. Например, золотые наностержни (gold nanorod) имеют анизотропную симметрию, и поэтому в спектре поглощения наблюдаются два пика, соответствующие поперечному и продольному плазмонам. Поперечный плазмон дает абсорбционный пик при 520 нм, а продольный может проявляться в интервале от 600-1000 нм, т.е. в ближней инфракрасной области. Его положение определяется размерными факторами наностержня, а именно отношением длины к ширине (рисунок 12).

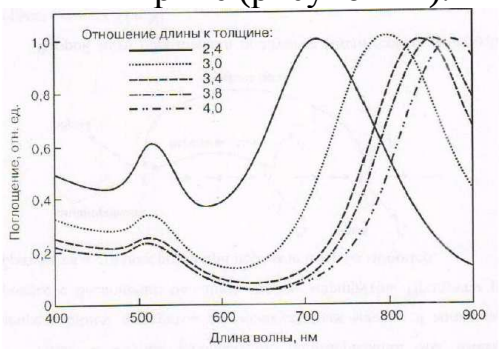


Рисунок 12 – Спектры поглощения золотых наностержней в зависимости от их размерных факторов (отношения длины к ширине)

Наночастицы серебра обладают преимуществом перед наночастицами золота в части оптических свойств (способностью усиления сигнала во флуорисцентной спектроскопии и спектрах комбинационного рассеивания), но используются гораздо реже, т.к. достаточно быстро окисляются и агрегируются в растворах. Это затрудняет применение наночастиц серебра в оптических и сенсорных устройствах. Но интерес к получению наночастиц серебра остается высоким. Он вызван свойствами, присущими только этому материалу: наибольшей интенсивностью полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР), самым высоким коэффициентом экстинции, явлением гигантского комбинационного рассеяния света, особенностями люминисценции и оптических характеристик приповерхностного слоя вблизи наночастиц серебра. Все больший интерес приобретает изучение бактерицидных свойств коллоидных растворов (наночастиц) серебра.

Кристаллическая решетка серебра, как и других металлов, устроена таким образом, что валентные электроны способны перемещаться по всему

объему вещества, чем обусловлена высокая электропроводность металлов. Переменное электрическое поле светового луча смещает электроны проводимости, и на поверхности наночастицы образуется диполь, который колеблется с частотой поля падающего света. Этот колеблющийся вблизи поверхности наночастицы диполь называют поверхностным плазмоном. Возникновение поверхностного плазмона возможно, если величина наночастицы много меньше длины падающего света.

Коэффициент экстинкции (отношение интенсивности света до и после прохождения через слой толщины d (см) раствора вещества с концентрацией C (моль/л)) серебра наибольший в максимуме ППР по сравнению с частицами такого же размера из других материалов, то есть наночастицы серебра пропускают свет в этой области спектра меньше любых других соразмерных частиц и эффект плазмонного поглощения проявляется наиболее ярко.

Молекулы веществ, находящиеся у поверхности наночастиц серебра, подвергаются воздействию падающего излучения в условиях ППР, что увеличивает возможность фотохимических реакций для этих веществ, фотолюминесценции, поглощения и рассеяния света.

Наночастицы серебра имеют интенсивный пик плазмонного поглощения золя №4 (рис. 13) с максимумом при 425 нм (кривая 1).

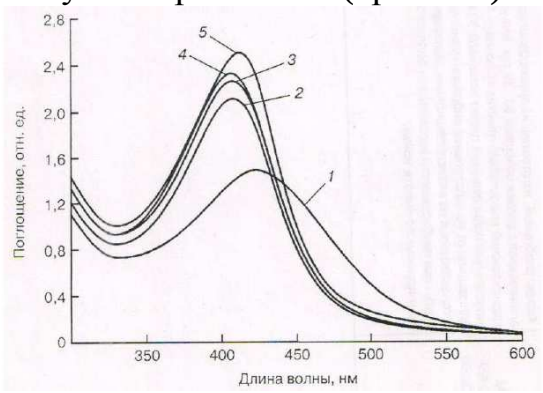


Рисунок 13 – Спектры поглощения проб золя, отобранных в ходе синтеза спустя 3 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4) и 60 (5) мин. после его начала

В процессе синтеза золя интенсивность пика возрастает, а его положение сдвигается в область меньших волн. Этот гипохромный сдвиг, вероятно, обусловлен электронной поляризацией наночастиц.

Экспериментальная часть

Существуют разнообразные методики получения наночастиц серебра. Серебро более активный и реакционноспособный металл, чем золото. Для него значительно сложнее получить наночастицы с узким распределением по размерам, устойчивых длительное время. Решить эти проблемы можно правильной разработкой синтеза и подбором подходящего стабилизатора. Использование наночастиц серебра в медицинской практике требует применения методов синтеза «зеленой» химии, исключающих реагенты, вредные для окружающей среды. Кроме того, частицы, применяемые в медицине, должны быть гидрофильными, так как они используются в водной

среде. При этом необходимо отметить, что одной из основных трудностей получения наночастиц серебра в водных средах является малая концентрация образующихся наночастиц – менее 10^{-4} моль/л.

Лабораторная работа №5
Синтез наночастиц серебра

Цель работы*:* получение наночастиц серебра и изучение оптических свойств водных растворов наночастиц серебра.

Применяемое оборудование*:* магнитная мешалка, обладающая функцией электроплитки – Hei-Standart, химические стаканы на 200 мл (2 шт), химический стакан на 100 мл (1 шт), колба на 50 мл.

Реактивы: 0,001 М водный раствор $AgNO_3$; 0,001 М водный раствор $Na_3C_6H_5O_7$, 0,002 М водный раствор $NaBH_4$,

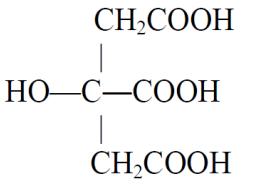
Подготовка к выполнению работы*:* ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами; ознакомиться с порядком работы на спектрофотометре и магнитной мешалке.

Опыт 1. Цитратный метод получения наночастиц серебра

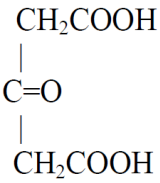
Цитратный метод получения наночастиц золота, разработанный Туркевичем, применим и к получению наночастиц серебра. Одними из первых принципиальную возможность восстановления ионов Ag^+ цитратом продемонстрировали Ли и Майсель. Но так как серебро более активный металл, чем золото, синтез наночастиц серебра происходит более сложно из-за способности серебра к быстрому окислению и агрегации. Для усиления устойчивости коллоидных растворов серебра наночастицы необходимо стабилизировать.

В цитратном методе получения наночастиц и восстановителем, и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты.

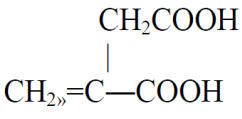
При нагревании раствора и окислении цитрат-иона образуется ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты. Эти кислоты адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост.



Лимонная кислота

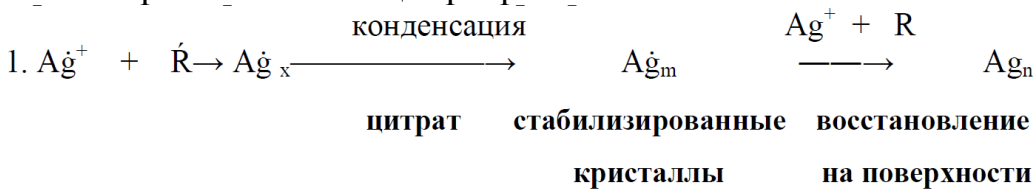


Ацетондикарбоновая кислота



Итаконовая кислота

В настоящее время предложены два механизма, объясняющие образование и рост наночастиц серебра:



$$2.\ Ag^{+} + R \rightarrow Ag_x \xrightarrow[\text{цитрат}]{\textit{конденсация}} Ag_m \xrightarrow[\text{слабо стабилизированные кристаллы}]{} \xrightarrow[\text{коагуляция}]{\textit{агрегация}} Ag_n$$

где Ag_x – кластеры серебра (<1 нм), Ag_m – первичные частицы, стабилизированные цитратом (~ 1 нм), Ag_n – конечные частицы, R – восстановитель.

И по первому, и по второму механизму сначала образуются кластеры атомов серебра, которые затем взаимодействуют со стабилизатором (цитратом) и конденсируются, образуя более крупные частицы. По достижении размера ~1 нм конденсация кластеров больше не происходит, и процессы роста наночастиц по первому и второму механизмам начинают различаться.

В первом случае концентрация стабилизатора оказывается достаточной, и дальнейший рост частиц происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности наночастиц. При этом увеличение размеров частиц происходит медленнее, что приводит к образованию устойчивых коллоидных растворов наночастиц, в основном сферической формы.

Во втором случае концентрация цитрата оказывается недостаточной, чтобы предотвратить агрегацию кластеров. Это приводит к образованию наночастиц большого диаметра.

Анализ литературных данных показывает, что в том случае, когда цитрат натрия является и стабилизатором, и восстановителем, процесс формирования наночастиц становится особенно чувствительным к условиям синтеза. Большое влияние на размеры наночастиц оказывает соотношение концентраций ионов серебра и цитрат-иона, а также время кипячения раствора и скорость смешения реагентов. «Разнесенность» во времени процесса нуклеации и роста частиц является основным условием формирования монодисперсных золей.

Одномоментное введение раствора восстановителя в реакционную среду приводит к так называемому «взрывному» механизму нуклеации, тогда как при порционном введении оба процесса идут параллельно.

В работе [14] исследовалось влияние соотношения концентраций соли серебра и цитрата натрия и условий проведения синтеза на механизм образования наночастиц, их размеры и форму (см. рисунок 14).

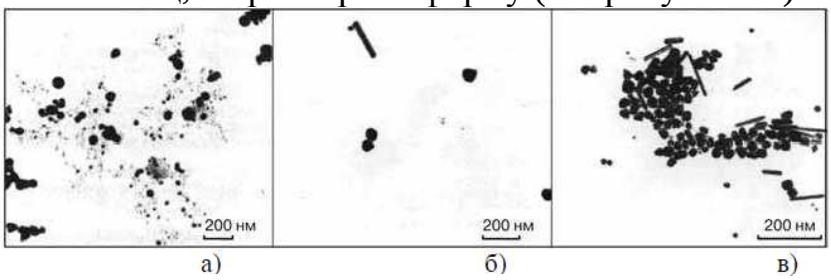


Рисунок 14 – Электронные микрофотографии наночастиц золей № 1 (а), № 2 (б) и № 3(в)

Золь №1 получен при мольном соотношении $AgNO_3/Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$,

равном 1:0,736, кипячение смеси осуществлялось в течение 60 мин. Для золя № 2 мольное соотношение составляло 1:5. В золе № 3 мольное соотношение было выдержано таким же, что и в золе № 2, но объем раствора и содержание всех компонентов смеси были уменьшены в 10 раз. Цитрат был добавлен одномоментно; кипятили 1 ч.

Порядок выполнения работы

1. Возьмите 25 мл 0,001 М приготовленного на дистиллированной воде $AgNO_3$ и нагрейте в химическом стакане объемом в 200 мл на магнитной мешалке до кипения.
2. Приготовьте 100 мл 0,001 М раствора $Na_3C_6H_5O_7$ в другом стакане и при непрерывном размешивании, по каплям добавляйте в кипящий раствор $AgNO_3$.
3. Наблюдайте изменение цвета раствора от бесцветного к желтому, что свидетельствует о восстановлении ионов серебра.
4. Нагревание продолжайте 15 минут, а затем охладите раствор до комнатной температуры.
5. С помощью спектрофотометра снимите спектр поглощения золя и определите максимум пика поглощения света наночастиц серебра.

Опыт 2. Получение наночастиц серебра путем восстановления тетрагидридоборатом натрия

Боргидрид натрия ($NaBH_4$) чаще применяется при получении наночастиц серебра, чем растворы цитрат-ионов. Это объясняется более высокой восстановительной способностью боргидрида натрия и простотой применения. Как и в цитратном методе, боргидрид натрия служит одновременно и восстановителем, и стабилизатором образующихся наночастиц.

Исследование механизма роста наночастиц показало, что в случае применения боргидрида натрия, главную роль играет агрегация образовавшихся кластеров. До этого считалось, что согласно модели Ла Мера-Дайнегера основное число коллоидных частиц создается в течение короткого времени нуклеации, а дальнейший рост происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности частиц (как в цитратном методе). Проведенные исследования показали, что концентрация ионов серебра в растворе не меняется в процессе роста наночастиц. Это доказывает, что рост частиц не может происходить за счет восстановления серебра на поверхности кластеров. Увеличение размера частиц происходит за счет агрегации кластеров при разложении боргидрида натрия, когда его стабилизирующее действие уменьшается. Размер получающихся наночастиц и устойчивость боргидридных золей сильно зависит от концентрации, последовательности добавления реагентов и pH среды.

Порядок выполнения работы

1. Возьмите 5 мл 0,001 М приготовленного на дистиллированной воде $AgNO_3$ и перелейте в колбу на 50 мл.
2. Отмерьте в стаканчик 15 мл 0,002 М $NaBH_4$ и охладите до температуры 0 ^{0}С, поставив в кристаллизатор со льдом.

3. Перелейте охлажденный $NaBH_4$ в колбу с $AgNO_3$ и быстро смешайте, энергично встряхивая, что помогает образованию монодисперсных частиц.

4. С помощью спектрофотометра снимите спектр поглощения золя и определите максимум пика поглощения света наночастиц серебра.

Образующийся раствор желтого цвета показывает единственный пик поглощения с длиной волны около 400 нм. Как показала электронная трансмиссионная микроскопия, образующиеся наночастицы имеют сферическую форму, диаметром 1-50 нм, а для некоторых препаратов 1-10 нм. На сферическую форму наночастиц указывает желтая окраска раствора. Образующиеся частицы стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.

Опыт 3. Получение наночастиц серебра цитратно-сульфатным методом Кери Ли

В методе Кери Ли роль восстановителя Ag^+ играет сульфат двухвалентного железа, а цитрат натрия стабилизирует образующиеся частицы. Реакция проводится при комнатной температуре. При уменьшении соотношения $Na_3C_6H_5O_7/FeSO_4$ в реакционной системе можно увеличить диаметр частиц до 180 нм. Рост частиц происходит, предположительно, по агрегатному механизму, причем чем больше скорость перемешивания раствора, тем меньше агрегация наночастиц и тем больше монодисперсность раствора. Золи, полученные методом Кери Ли, превосходят по своим характеристикам обычные цитратные золи серебра. Недостатком метода является использование в классической схеме синтеза высоких концентраций реагентов. Это приводит к необходимости проведения ряда последовательных циклов осаждения центрифугированием и редиспергирования частиц металла.

Исследовалась система с мольным соотношением реагентов $AgNO_3/Na_3C_6H_5O_7/FeSO_4$ равным 1:3,28:3,33 (золь №4). Сразу после смешения растворов $Na_3C_6H_5O$ и $FeSO_4$ реакционная масса приобретает темно-коричневый оттенок. В дальнейшем цвет смеси не изменяется, что свидетельствует о быстром протекании процессе восстановления.

Для исследования влияние соотношения концентраций реагентов и условий проведения синтеза на механизм образования наночастиц, их размеры и форму (рисунок 15) были получены золи №5 и №6.

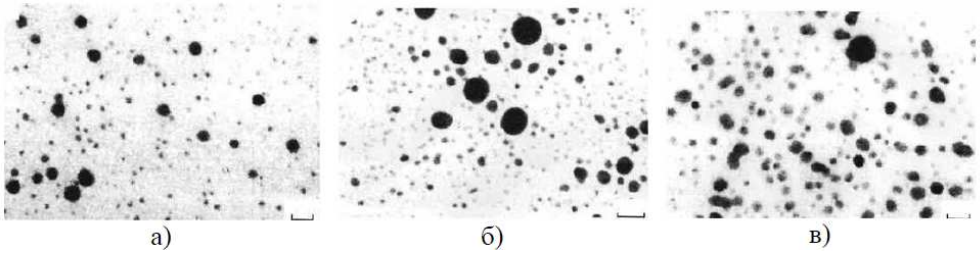


Рисунок 15 – Электронные микрофотографии наночастиц золей №4 (*а*), №5 (б) и №6 (в)

При получении золя №5 концентрации всех реагентов были увеличены в 10 раз по сравнению с золем №4, а в золе №6 концентрация $AgNO_3$ была увеличена в 10 раз по сравнению с золем №4.

Порядок выполнения работы

1. В 100 мл дистиллированной воды растворите 20 мг $AgNO_3$.
2. Отдельно приготовьте смесь раствора $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2\,H_2O$ концентрацией 1 % (масс.) и 10 мл $FeS0_4 \cdot 7H_20$ концентрацией 6 г/л.
3. Приготовленную смесь быстро добавьте к раствору $AgNO_3$ при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки.
4. Перемешивание проводите в течение 1 часа.
5. Отметьте изменение цвета раствора.
6. С помощью спектрофотометра снимите спектр поглощения золя и определите максимум пика поглощения света наночастиц серебра.

Требования к отчету

Отчет должен содержать следующие разделы:

цель работы, оборудование, реактивы;

экспериментальная часть: описание эксперимента и методов исследования, уравнения реакции;

результаты должны быть представлены в виде записей наблюдений проведенных опытов;

в обсуждении необходимо сравнить снятые спектры поглощения золей, полученных по всем трем методикам, с указанием положения пика поглощения света наночастицами серебра;

выводы: сравнить, какая методика позволяет получить наночастицы серебра наибольшей монодисперсности; дать заключение о применимости использованных методик для получения наночастиц серебра сферической формы.

Контрольные вопросы

1. Почему материалы в масштабе «нано» ведут себя нетрадиционным путем и показывают свойства, отличающиеся от тех, которые они имеют в макро состоянии. Что делает наноматериалы уникальными?
2. Какими способами можно получить наночастицы серебра?
3. Дайте краткие описания методов «снизу-верх» (bottom-upmethod).
4. Дайте краткие описания методов «сверху-вниз» (top-down).
5. По какому механизму происходит восстановление наночастиц серебра с помощью цитрат-аниона?
6. Какой процесс приводит к росту наночастиц серебра при восстановлении ионов серебра тетрагидридоборатом натрия?
7. Какие виды форм наночастиц серебра Вы знаете?
8. Чем объясняется повышенная бактерицидная активность наночастиц серебра?
9. Какое явление называется поверхностным плазмонным резонансом?
10. Чем объясняется возникновение на поверхности наночастиц избыточной поверхностной энергии?
11. Какие физические и химические явления могут происходить с молекулами веществ, адсорбированных на поверхности наночастиц серебра под действием поверхностного плазмонного резонанса?
12. Что такое сенсибилизаторы? Для чего это нужно? За счет чего

происходит процесс сенсибилизации.

13. Какие вещества могут стабилизировать наночастицы серебра?

14. Что такое самосборка? Что является движущими силами в самосборке? Какие виды сил вовлечены в самосборку? Является ли самосборка экзо- или эндотермическим процессом? Понижение или повышение температуры способствует этому процессу?

5 НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА

Нанотехнология – это качественный скачок от работы с веществом к манипуляции отдельными атомами: в наноразмерном состоянии изменяются многие механические, термодинамические, магнитные и электрические характеристики. Например, наночастицы золота, в отличие от объёмного золота, обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы. Их интенсивная окраска уже используется для детектирования, визуализации и количественного определения биомедицинских объектов. Золотые наночастицы перспективны для создания целого спектра приборов – от средств диагностики до различных сенсоров, волоконной оптики и компьютерных наносхем. Благодаря указанным свойствам наночастицы золота могут играть роль удобного, легко доступного, универсального модельного объекта для ознакомления с основными методами и понятиями нанонауки.

Наночастицы золота могут иметь разнообразные формы (см. рисунок 16).

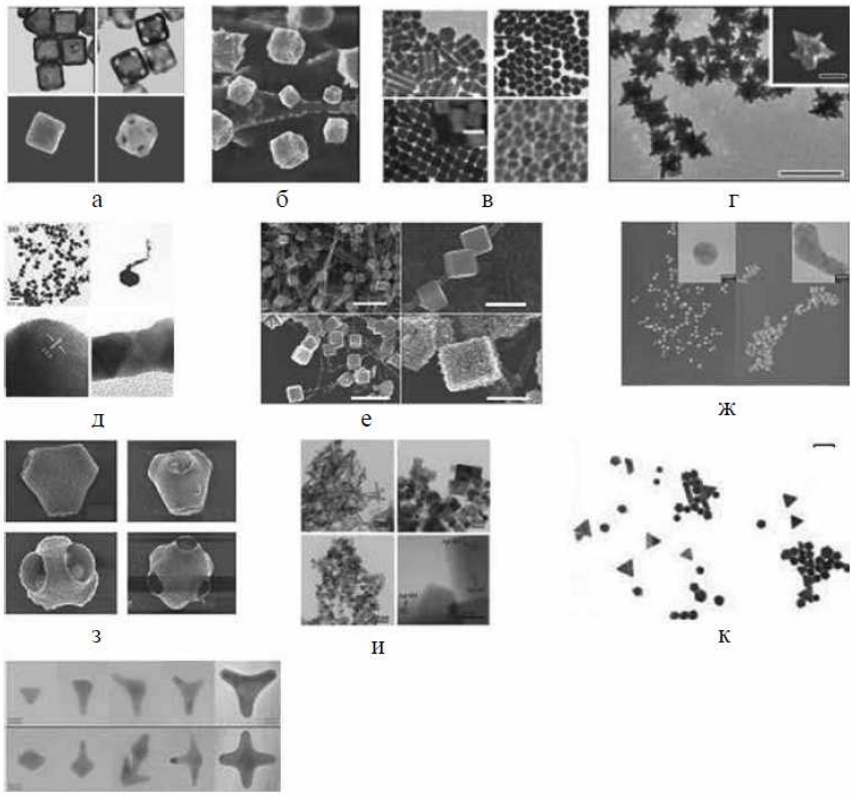
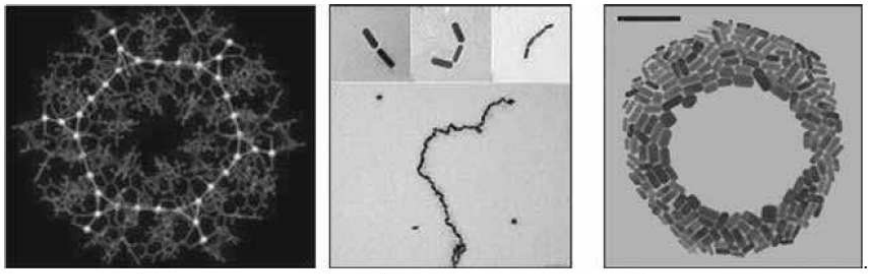


Рисунок 16 – Изображения различных форм наночастиц золота:
а – нанобоксы и наноклетки ; б – нанокубы; в – наносферы и наностержни;
г –нанозвезды; д – наноголовастики (nanotadpole); е – нанокоробки, (nanobox);
ж – наногексагоны и наносапоги; з – несферические нанообразования с внутренними полостями; и,к – нанотреугольники и наносферы; л – нанообразования несферической формы (tripod and tetrapod)

Наносферы золота перспективны для использования в биомедицинских диагностических целях, для визуализации и мониторинга молекулярных

маркеров на поверхности клеток, для определения ионов металлов. Анизотропные наночастицы отличаются своей удивительной способностью к самоорганизации (самосборке) – спонтанному и обратимому процессу образования организованных структур (рисунок 17). Предполагается, что такая самоорганизация позволит создавать наноструктуры из отдельных атомов по типу технологии «снизу-вверх».



а) б) в)

Рисунок 17 – Примеры нанообразований, полученных в результате самосборки наночастиц золота: *а* – золотая корона из 36 атомов золота; *б* – нанопроволока из золотых наностержней; *в* – кольцо

Способность золотых наностержней к линейной сборке используется в медицине, в частности, для направленной доставки молекул лекарственных веществ (включая белки и генетический материал) в поврежденные ткани. Соединение наностержня с биотином происходит за счет взаимодействия с сульфидными группами биотина; последующая сборка со стрептовидином осуществляется посредством нековалентных связей.

Экспериментальная часть

Для синтеза наночастиц золота можно использовать цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода, который будет реализован при выполнении работы, является то, что цитрат-ион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этих ионов играет критическую роль: ее изменение одновременно влияет и на скорость восстановления, и на процессы роста частиц. Суммарно реакцию можно выразить уравнением:

$2АиС1_3 + 3Na_3C_6H_5O_7 = 2Au + 3N_2C_5H_4O_5 + 3CO_2 + 3NaCl + 3HC1$, если принять, что окисление цитрата идет до ацетондикарбоксилата и углекислоты.

Во время синтеза цвет реакционной смеси изменяется. Первоначально слабо желтая окраска иона $AuCl_4^-$ исчезает, раствор становится темно синим, далее фиолетовым и окончательно рубиновокрасным (наночастицы Au). Изменение цвета раствора указывает на структурные превращения, происходящие в системе.

Методом пропускающей электронной микроскопии установлено, что бесцветный раствор, образующийся сразу после добавления цитрата, содержит золотые нанокластеры диаметром 3-5 нм (Рис.18a). В тёмно-синем растворе формируется сложная структура, которую можно описать как разветвленная сеть из нанопроволок с диаметром 5 нм (Рис.18b). В стадии тёмно фиолетового цвета возникают небольшие сегменты, которые

образуются в результате разрыва основной разветвленной сети нанопроволок (Рис.18c). Сферические наночастицы с диаметром 10-13 нм начинают откалываться от нанопроволок, когда раствор становится фиолетовым (Рис.18d, e). Окончательно золотые наносферы формируются, когда раствор становится рубиново-красным (Рис.18f).

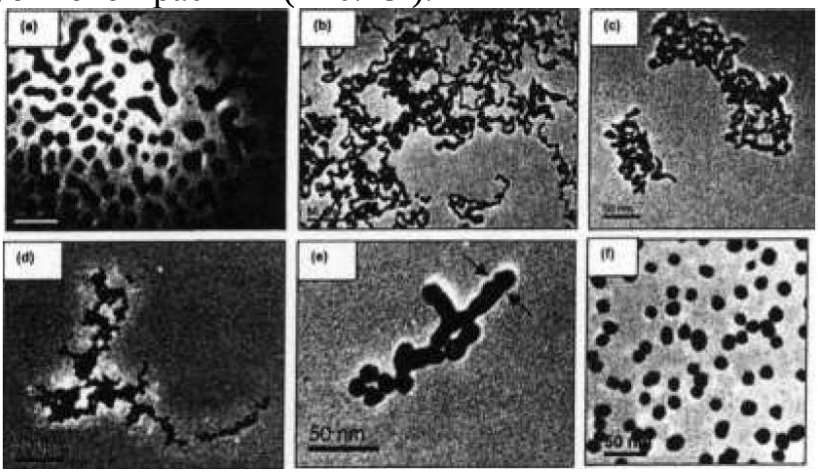


Рисунок 18 – Изображения золотых наночастиц на разных стадиях синтеза, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Как первичные нанокластеры самособираются (self-assemble) в линейные цепочечноподобные образования – нанопроволоки. По мере протекания процесса нанопроволоки увеличиваются в толщине, и, когда их диаметр приближается к ~ 8нм, система становится нестабильной и начинает фрагментироваться. К этому времени концентрация ионов $AuCl_4^-$ истощается, и цитрат-ионы оказываются доминирующими. Они покрывают наночастицы, сообщая им отрицательный заряд, вызывающий сильный отталкивающий эффект, способствующий раскалыванию линейной структуры и образованию сферической формы (рисунок 19).

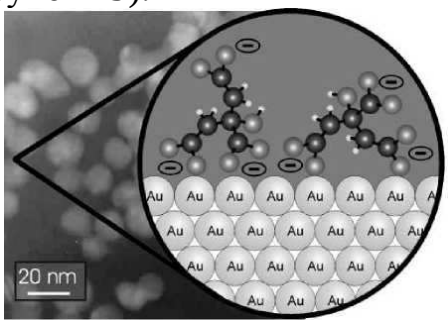


Рисунок 19 – Схема строения золя золота:
Слева: микроснимок наночастиц золота диаметром 13 нм.
Справа: иллюстрация поверхности наночастиц золота.
Каждая наночастица состоит из ~ 500 000 атомов Au.
Цитрат-анионы покрывают поверхность наночастицы

Для окончательного созревания золя и полной дезинтеграции частиц необходимо выдержать раствор при комнатной температуре в течение 10-15 мин. Благодаря этой процедуре предотвращается возможность сохранения слипшихся частиц в виде так называемых близнецов.

Лабораторная работа №5
Синтез наночастиц золота

Цель работы: синтезировать в водном растворе сферические наночастицы золота и исследовать их свойства в качестве электролитного сенсора, изучить оптические свойства растворов синтезированных наночастиц.

Материалы и оборудование: магнитная мешалка с подогревом MR Hei-Standard, спектрофотометр, термостойкий стаканчик на 100 мл, стаканчик на 50 мл – 2 шт., пипетки на 2 и 5 мл, стеклянный пузырек с крышкой на 50 мл, пробирки – 4 шт., магнитик в термостойкой оболочке.

Растворы: дистиллированная вода, 0,001 М раствор $HAuCl_4$, 1 %-ный раствор цитрата натрия ($Na_3C_6H_5O_7$), 1 М раствор NaCl, 1 М раствор сахара.

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами ТБ при работе с химическими реактивами; освоить правила и технику безопасной работы с магнитной мешалкой с подогревом (100 °С); изучить принцип устройства спектрофотометра и правила работы на нем.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Синтез сферических наночастиц золота

1. Налейте 20 мл 0,001 М раствора $HAuCl_4$ в термостойкий стаканчик емкостью 100 мл. Внесите магнитик. Поставьте стаканчик на магнитную мешалку, предварительно нагретую до 100 °С. Включите перемешивание и нагрейте раствор до кипения при непрерывном интенсивном перемешивании (1400 об/мин).

2. После того как раствор начнет кипеть, добавьте 2 мл 1%-ного (0,039 М) раствора цитрата натрия ($Na_3C_6H_5O_7$). Продолжайте кипятить и непрерывно интенсивно перемешивать раствор до появления рубиново-красной окраски (~10 мин). Во время перемешивания старайтесь сохранять объём раствора постоянным, равным 22 мл, добавляя по необходимости небольшие порции дистиллированной воды с помощью пипетки на 5 мл. Отмечайте в журнале изменение цвета раствора, свидетельствующее о протекании химических и структурных превращениях в системе.

3. Когда раствор приобретет окончательный рубиново-красный цвет, выключите нагревание и перемешивание. Снимите стаканчик с мешалки, охладите раствор при комнатной температуре и выдержите его при этой температуре еще 10-15 мин для окончательного созревания.

Опыт 2. Наночастицы золота как электролитный сенсор

1. В стаканчике на 50 мл растворите 0,5 г столовой соли (NaCl) в 10 мл дистиллированной воды, чтобы приготовить 1 М раствор.

2. В стаканчике на 50 мл растворите 2 г сахара в 10 мл дистиллированной воды, чтобы приготовить 1 М раствор.

3. В каждую из четырех пробирок поместите по 3 мл раствора наночастиц золота, полученного в опыте 1 (пункт 3). Добавьте по 3 мл дистиллированной воды в каждую пробирку.

4. С помощью капельницы внесите одномоментно 5-10 капель раствора NaCl в первую пробирку. Запишите свои наблюдения, сравнивая с исходным раствором. Что произошло с наночастицами в растворе?

5. С помощью капельницы внесите одномоментно 5-10 капель раствора сахара во вторую пробирку. Запишите свои наблюдения, сравнивая с исходным раствором.

6. Выберите другое вещество и добавьте его в третью пробирку. Обсудите свой выбор с преподавателем. Перед добавлением вещества предскажите изменения (или их отсутствие) в растворе.

Опыт 3. Исследование оптических свойств наночастиц золота

1. Получите от преподавателя две кварцевые кюветы с толщиной оптического слоя 1 см (обращаться осторожно).

2. Кюветы должны быть предварительно вымыты водой, а при необходимости и спиртом.

3. В одну кювету налейте на 3/4 её высоты (или до уровня боковой риски) дистиллированной воды, которая будет играть роль нулевого раствора.

4. Во вторую кювету внесите полученный вами в опыте 1 (пункт 3) раствор наночастиц золота. Убедитесь, что в обеих кюветах отсутствуют пузырьки воздуха. В противном случае заполните кюветы заново. Боковые грани и донышко кювет тщательно протрите фильтровальной бумагой.

5. Поместите кюветы в кюветодержатель спектрофотометра.

6. Строго соблюдая инструкцию работы на спектрофотометре, снимите спектр исследуемого раствора. Отметьте положение максимума на спектре.

7. Сравните полученный спектр с литературными данными (рис. 11 и 12). По положению максимума на спектре сделайте вывод о форме и (качественно) размере наночастиц золота, присутствующих в растворе.

Контрольные вопросы

1. Почему материалы в масштабе «нано» ведут себя нетрадиционным путем и показывают свойства, отличающиеся от тех, которые они имеют в макро состоянии. Что делает наноматериалы уникальными?

2. Какими способами можно получить наночастицы золота?

3. Какие вещества в качестве восстановителя можно использовать при получении наночастиц золота?

4. Что такое сенсибилизаторы? Какие вещества могут стабилизировать наночастицы золота? Для чего это нужно? За счет чего происходит процесс сенсибилизации?

5. Три раствора наночастиц золота имеют разную окраску: красную, синюю, фиолетовую. Какой раствор содержит наночастицы большего размера?

6. Что такое самосборка? Что является движущими силами в самосборке? Какие виды сил вовлечены в самосборку?

7. Является ли самосборка экзо- или эндотермическим процессом? Понижение или повышение температуры способствует этому процессу?

8. Дайте краткие описания методов «снизу-верх» (bottom-up method) и «сверху-вниз» (top-down).

9. Какое явление называется поверхностным плазмонным резонансом?

10. Какие виды форм наночастиц золота Вы знаете?

7 ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Традиционно под золь-гель методом понимают совокупность стадий, включающих приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель за счёт процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Однако в последнее время этот термин часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий. Иногда в современной литературе золи разделяют на коллоидные (твёрдая дисперсная фаза образована частицами) и полимерные (сформированные на основе разветвленных макромолекул).

Золь-гель-процесс – это технология получения материалов, широко применяемая в материаловедении и керамической инженерии. Этот метод изначально использовался для изготовления материалов (обычно окислов металлов) из коллоидного раствора (золя), который служит исходным веществом для интегральной схемы (или геля) либо получения дискретных частиц, и сетчатых полимеров. Зачастую исходными веществами химической реакции являются алкоксид металла и соли металлов (такие как хлориды, нитраты и ацетаты), которые подвергаются различным формам гидролиза и реакциям поликонденсации. Реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора-золя, который затем участвует в постепенном образовании геля – двухфазной коллоидной системы, состоящей из жидкой и твердой фаз, включающей дискретные частицы и полимерные трёхмерные структуры. В коллоидной системе объемная доля частиц (или концентрация частиц) может быть незначительной, поэтому избыточная жидкость при получении золь-гель-пленок должна быть изначально выведена. Самый простой метод, в результате которого выводится избыточная жидкость – это процесс осаждения. Для ускорения процесса разделения фаз также можно применять центрифугирование. Выведение оставшейся жидкости (растворителя) производится в процессе сушки, который часто сопровождается значительной усадкой и уплотнением пленки. Количество жидкости, которую нужно удалить, определяется пористостью геля. Микроструктура конечного компонента в результате сушки подвергается значительным изменениям, при этом важно получение оптимальной структуры.

После этого проводится термическая обработка или отжиг для обеспечения последующей поликонденсации и улучшения механических свойств и структурной устойчивости пленок, посредством спекания, уплотнения и роста зерен. Одним из явных преимуществ использования этого метода в противовес более традиционным способам обработки является то, что уплотнение слоя достигается при намного меньшей температуре. Исходный золь может быть осажден на подложку для образования пленки (например, покрытие, наносимое погружением, или покрытие, полученное методом центрифугирования). После этого

погружается в подходящий контейнер с желаемой формой, например, чтобы получить монолитную керамику, стекло, волокна, оболочки, аэрогели или же синтезировать порошок (например, микросферы, наносферы).

Популярность классического варианта золь-гель метода связана в первую очередь с тем, что получаемые материалы обладают рядом уникальных свойств. Это высокая химическая однородность получаемых продуктов, позволяющая существенно снизить температуру и продолжительность термообработки для получения функциональной керамики, возможность контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза (за счёт изменения продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов), изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах. Особенно важными для получения наноструктур с заданными характеристиками являются процессы образования конденсированных форм при гидролизе прекурсоров, эта стадия определяет морфологию и фазовый состав получаемых продуктов. Так, при образовании золей распределение наночастиц по размерам определяется продолжительностью образования зародышей. Как правило, размер нанокристаллов возрастает с увеличением продолжительности реакции и с повышением температуры.

Рассмотрим золь-гель процесс подробнее.

1. На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора – золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9}-10^{-6} м. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования.

2. Коагуляционные структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды, сила взаимодействия частиц составляет 10^{-11}-10^{-10} Н/контакт, а расстояние между ними – 10^{-8}-10^{-7} м. Такие структуры характеризуются полным самопроизвольным восстановлением после механического разрушения. Дальнейшее повышение объемной концентрации и поверхности дисперсной фазы приводит к постепенному исчезновению способности к тиксотропному восстановлению, а по мере снижения содержания дисперсионной среды теряются также эластичные и пластичные свойства. При фиксации частиц в структуре, соответствующей ближней коагуляции, прочность коагуляционных контактов возрастает до 10^{-9}-10^{-8} Н, а расстояние между частицами снижается до 10^{-9} м. На этой стадии могут возникнуть и атомные (точечные) контакты, характеризующиеся прочностью 10^{-8}-10^{-6} Н/контакт. На практике чаще встречаются коагуляционные структуры обоих типов. Для повышения стабильности структур, регулирования реологичных свойств и управления процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации поверхности частиц добавками ПАВ. Такие системы обладают высокой пластичностью. Структура

получаемых гелей сохраняется даже при таких больших размерах частиц дисперсной фазы, как 10^{-4} м. Это свойство используется при получении различных материалов, требующих введения в состав композиции более грубодисперсных частиц. Например, при производстве огнеупоров в качестве связующих грубых порошков применяют гели из того же материала, при этом температура спекания снижается. Коагуляционные силы способны не только сохранять форму геля, что важно при формовании изделий, но вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделением дисперсной фазы из пор геля, уменьшением его объема, повышением плотности и прочности. Этот эффект используется при формировании структуры геля с определенным содержанием дисперсионной среды и размером пор, что важно при производстве сорбентов, катализаторов.

3. При удалении дисперсионной среды появляются прочные фазовые контакты, при этом тиксотропные свойства теряются и механические разрушения структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело – ксерогель. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью. Благодаря высокой дисперсности ксерогелей (размер частиц 10^{-8}-10^{-6} м) путем формования и спекания производят прочные, плотные изделия с определенной геометрической формой из тугоплавких материалов, например, из оксидов, карбидов и нитридов.

Для получения золей применяют диспергационные и конденсационные методы. Первые включают механические способы, в которых преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии в процессе диспергирования происходит при совершении внешней механической работы над системой. В лабораторных и промышленных условиях используют шаровые и вибромельницы. Более тонкое диспергирование осуществляют в дезинтеграторах. Используют также ультразвуковые и электродинамические методы. Затраты на работу на диспергирование в промышленных масштабах могут быть значительно уменьшены путем абсорбции понижения прочности диспергируемых тел.

Для получения золей труднорастворимых оксидов часто применяют метод пептизации, при этом золи стабилизируются анионами, например Cl^-, NO_3^- .

Конденсационные методы получения золя – это физические методы, основанные на конденсации пара, замене растворителя или изменении растворимости с температурой, и химические, основанные на конденсации новой фазы, возникающей при химической реакции. Для получения золя необходимо, чтобы одновременно возникло множество центров конденсации или зародышей новой фазы. При этом скорость образования зародышей должна намного превосходить скорость кристаллов. Разработаны методы, использующие экстракцию и ионный обмен, например, при получении золей ядерного топлива из исходных растворов соответствующих нитратов.

Концентрирование полученных золей с последующим гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких температурах или экстракцией разбавителями, например, воды спиртами. Однако эти процессы медленны и не очень удобны для крупнотоннажного производства.

Большое развитие получили методы производства гелевых или капиллярно-пористых материалов (силикагели, алюмогели и мн. др.), в которых получение золей и гелей осуществляют как единый процесс с использованием конденсации химического зарождения свободнодисперсных частиц с последующим структурированием в том же аппарате или объеме. Полученный гель отделяют от маточного раствора, промывают и подвергают термической обработке. Наиболее перспективные процессы, обеспечивающие получение гранулированных материалов в форме микросфер и осуществляемые для этого в капле раствора.

Материалы, полученные золь-гель методом и их области применения

Использование золь-гель метода позволяет получать принципиально новые материалы, такие как органо-неорганические гибридные материалы, новые виды стёкол, керамик и т.д. Основные виды продукции, получаемые золь-гель методом, и их главные преимущества приводятся в таблице 3.

Таблица 3 – Основные виды продукции, получаемые золь-гель методом

Продукция	Описание, свойства
Покрытия	Высокая гомогенность, получение оксидных покрытий, керметов
Волокна	Возможность получить вытяжку из раствора, возможность избежать высокой температуры плавления, возможность вытяжки волокон из экстремально высокотемпературных оксидов, чистота (оптические волокна)
Порошки	Моноразмерные сферические частицы, более низкая температура получения спеченных керамических масс, исключение процесса измельчения, получение высокодисперсных порошков, обладающих пористой структурой
Монолиты	Пластины, стержни, трубки, более низкие температуры процесса, чистота
Пустотелые сферы	Специальные оболочки для ядерного топлива (дейтерий, тритий)
Пористые продукты	Подложки для катализаторов, узкое распределение пор (т.е. возможность получения материала с одинаковым размером пор)
Ормосилы, ормокеры	Смешанные (органо-неорганические) сетки с органическими и неорганическими модификаторами

Одним из наиболее существенных достоинств золь-гель метода является то, что механические свойства золей и гелей позволяют применять их для получения волокон, плёнок и композитов путём нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала. Наноразмерные пленки (30-200 нм), используемые в планарной технологии микроэлектроники, получают из золей методом центрифугирования. Наибольшее распространение такие плёнки получили в качестве источников диффузантов. Новым

перспективным направлением является их применение в качестве каталитических покрытий полупроводниковых газовых сенсоров, мембран с иммобилизованными органическими молекулами для жидкостных и газовых сенсоров, мембран топливных элементов, а также основных чувствительных элементов металлооксидных газовых сенсоров. Золь-гель технология позволяет проводить многие технологические процессы в регулируемых условиях. Например, успешно функционирующие защитные, изолирующие, планаризирующие и геттерные плёнки можно формировать уже при температуре 250-450 °С. Также метод позволяет наносить плёнки на поверхности различной формы.

Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов. Например, были получены макропористые плёнки ZnO золь-гель методом с использованием полиэтиленгликоля (органический темплат), ацетата цинка (прекурсор), этанола (растворитель) и $NH(C_2H_2OH)_2$ (хелатирующий агент). Также возможно получение микропористых материалов с максимальной удельной площадью поверхности около 200 $м^2/г$.

Золь-гель метод даёт возможность достаточно просто в одностадийном процессе получать композиционные материалы. Например, получены модифицированные оксидные и смешанные оксидные материалы для разработки нелинейных оптических устройств. Золь-гель метод часто используется для получения допированных оксидов, позволяет изменять в широких пределах концентрацию допирующего элемента и морфологию образующегося материала. Найдены оптимальные условия получения композитов «пористое стекло – полимер», позволяющие синтезировать образцы, по прозрачности не уступающее оргстеклу, но отличающиеся более высокой механической прочностью, температурной и радиационной стойкостью. Исследование возможностей получения золь-гельных покрытий из SiO_2 на различных видах нержавеющей стали показали, что полученные плёнки служат эффективным защитным покрытием от окисления и кислотной коррозии.

Превращение золей в гели – основа новейших нанотехнологий получения световодов, керамических ультрафильтрационных мембран, оптических и антикоррозионных покрытий, фотоматериалов, высокодисперсных абразивов и других материалов с уникальными свойствами и регулируемой структурой. Золь-гель процессы лежат в основе гидротермальной обработки кремнеземсодержащих сырья и перспективны для развития технологий стекольной промышленности.

Главным преимуществом этого метода является его энергоэффективность – процесс получения золя и формования протекает при комнатной температуре и не требует постоянного нагрева шихты до температуры, превышающей 2000 °С. Метод позволяет контролировать, точно регулировать химический состав продукта реакции, структуру порошка на стадии приготовления золя. Даже незначительное количество примесей, таких как органический краситель и редкоземельные элементы, находящиеся

в золе, может быть равномерно распределено в конечном веществе. Гомогенность формуемой субстанции позволяет контролировать размер и форму кристаллитов, стехиометрию и морфологию волокон и определяет узкое распределение волокон по диаметру. Недостатки метода – временная и температурная нестабильность золя – устраняются введением различных добавок.

Получение порошков из гелей

Этот вариант синтеза оксидных порошков подразделяется на два субварианта – распылительный пиролиз и жидкофазное гелеобразование с последующей сушкой и прокаливанием.

Сотрудники Пенсильванского государственного университета предложили использовать метод распылительного пиролиза для производства тонкодисперсных, керамических порошков с большой удельной поверхностью (ZrO_2, NiO, Mn_3O_4, $NiMn_2O_4$ и др.) для применения в электронике [34]. В качестве исходных реактивов использовали ацетаты и нитраты соответствующих металлов. Было установлено, что тип прекурсора влияет на морфологию получаемого порошка: из нитратов формируются полые сферические агрегаты диаметром от 1 до 20 мкм, состоящие из кристаллитов с размерами 0,1 мкм; в то время как из ацетатов образуются монодисперсные, свободные от агрегатов порошки. Порошки должны быть прокалены до полного удаления углерода, который отрицательно влияет на свойства спеченного керамического материала. Было также установлено, что распылительный пиролиз может быть также применен для синтеза неоксидных порошков, композитов и волокнистых материалов. В специальных условиях получаются монолитные частицы совершенной сферической формы [34].

Золь-гель метод для синтеза порошков оксидных материалов начал широко исследоваться с конца шестидесятых годов прошлого века [35]. Были получены наноразмерные порошки SiO_2, TiO_2, ZrO_2, а также бинарных и тройных систем, включая $TiO_2 – SiO_2$, $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$, $BaO – TiO_2 – SiO_2$. В качестве исходных материалов для золь-гель синтеза были использованы как металлоорганические соединения, так и неорганические соли. Тетраэтилортосиликат, изопропоксид алюминия и тетрабутил титана были взяты в качестве источников кремния, алюминия и титана. Однако разработанные методы представляли собой лабораторный масштаб производства, кроме того, формируемые частицы имели большой разброс по размерам, а технологические процессы плохо воспроизводимы. Было установлено, что ключевой проблемой для использования золь-гель процессов является формирование геля, в результате термообработки которого могут получаться ультрадисперсные сферические порошки, волокна, пленки или гранулы (зерна). В частности, золь-гель методом были получены абразивные порошки оксида алюминия с высокой твердостью и малой изнашиваемостью, однако они оказались неконкурентноспособны из-за высокой стоимости.

Более интенсивно исследовались способы изготовления порошков бинарных систем, обладающих уникальными свойствами. В частности, ряд работ был посвящен исследованию технологии синтеза материалов в бинарной системе ZrO_2–SiO_2 [36, 37], обладающей высокой химической, термической стойкостью, являющейся привлекательной матрицей для эффективных люминофоров и лазерных материалов.

Этот метод является сравнительно простым, более эффективным, чем другие методы, позволяет за относительно короткое время получать порошки с требуемыми параметрами. Однако основным его недостатком является то, что для получения материала требуемой фракции необходим размол и рассев затвердевшего геля перед спеканием.

Этот же недостаток характерен и для способа получения цинк-силикатных люминофоров, в котором применен подобный вариант золь-гель синтеза [38]. Формируемый полуколлоидный раствор подвергался гелеобразованию, сушке, термообработке и дальнейшему размолу и рассеву.

Получение порошков методом эмульсионного осаждения

Вариантом золь-гель процесса, позволяющим получать ультрадисперсные порошки без агломерирования, в довольно узком диапазоне размеров, с частицами, близкими к сферической форме, является метод эмульсионного осаждения, по другим источникам – «метод микроэмульсий» [34], особенностью которого является формирование частиц в гетерогенной жидко-жидкостной системе, внутри микрокапель, содержащих активный золь.

Одним из первых этот метод предложили исследователи Государственного университета штата Айова, США [34]. В соответствии с принципами этого метода готовится эмульсия вода – масло, в которой катионы растворены в водной фазе, после чего следует осаждение гидроксида металла внутри капли раствора путем добавления органического основания – например, триэтаноламина. За этим этапом следует отделение твердой фазы от эмульсии, сушка и термообработка.

По данной технологии были получены субмикронные (~0,2 мкм) ультрадисперсные порошки оксида иттрия с минимальной агломерацией. Кроме того, были синтезированы порошки сульфидов с размерами от 8 до 12 мкм для ИК-керамики путем реакции алкоксидов металлов с углеводородным растворителем при комнатной температуре. Диэтилцинк смешивали с H_2S в толуоле, в результате чего формируются частицы ZnS с размерами $\leq$ 0,1 мкм. Таким же образом были синтезированы Al_2S_3, $ZnAl_2S_4$, MgS, а также сульфиды титана, иттрия и молибдена. Главным ограничением процесса является наличие примесей углерода, которые можно свести к минимуму путем выбора амина и обработкой сформированных частиц в соответствующих газовых средах.

В последние годы метод микроэмульсий получил новое развитие для синтеза монодисперсных неагломерированных оксидных порошков [37, 39]. В качестве исходных реагентов могут быть использованы как нитраты

соответствующих металлов, так и их алкоксидные соединения. С использованием алкоксидов были получены оксиды кремния, титана, алюминия, а также двойные и тройные системы: муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $BaTiO_3$; $SrTiO_3$; иттрийалюминиевый гранат. В сосуде создается микроэмульсия, в каждой капле которой находится раствор алкоксидов в спирте. Каждая капля действует как микрореактор, размеры капель определяют размер будущих частиц оксидных фаз, а химический состав капли определяет морфологию и состав оксидного порошка. В качестве несмешиваемой среды выбирается растворитель с высоким значением параметра Гильдебранта (δ). Наилучшим полярным апротонным растворителем является ацетонитрил. С его использованием были получены порошки с наименьшим разбросом частиц по диаметру (близкие к монодисперсным). Оптимальной концентрацией ацетонитрила является ~ 40 объемных % в составе эмульсии. С повышением содержания ацетонитрила увеличивается размер частиц оксидного порошка. Время формирования микрочастиц в эмульсионном методе составляет 15-30 мин, а размеры лежат в пределах 0,2-0,5 мкм. Наибольшей трудностью в этом методе является достижение равной скорости гидролиза различных алкоксидов при синтезе двойных и тройных оксидных систем. Преимуществами перед другими способами в микроэмульсионном варианте синтеза являются: достижение узкого распределения по размерам, отсутствие агломератов, большая скорость формирования плотных частиц, возможность создания оборудования непрерывного действия (промышленных реакторов).

Нанопорошки на основе оксид алюминия

Рынок нанопорошков в РФ включился в стадию коммерциализации. Однако, несмотря на то, что количество научных разработок по получению нанопорошков керамики велико, в том числе в России, проблема надежных поставщиков сырья для промышленных предприятий весьма актуальна. Данный раздел посвящен синтезу нанопорошков оксида алюминия при помощи золь-гель метода.

Среди тугоплавких оксидов: кальция, магния, алюминия, бериллия, циркония, гафния, тория и др., а также множество смешанных оксидов − наибольшее распространение получили нанопорошки из оксида алюминия. Для этого есть несколько причин.

Первой является широкое распространение сырьевых материалов: оксид алюминия и его производные получают из природных минералов бокситов, нефелинов, каолинов, что дает ряд преимуществ перед оксидами циркония, гафния, тория и т.д., исходные минералы для производства которых малодоступны.

Вторая – высокая твердость корунда (α-модификации оксида алюминия) − 9 по шкале Мооса − в отличие, например, от CaO и MgO с твердостью 5-6 по шкале Мооса.

Третья − технологические особенности: промышленные методы формования таких порошков, как правило, включают получение золей оксидов, к чему не склонны оксиды элементов II группы.

Четвертая – недостаточная химическая стабильность некоторых тугоплавких оксидов. Например, оксид кальция реагирует с водой уже при комнатной температуре. Высокие химическая и термическая стабильность оксида алюминия обусловлены его структурой. Оксид алюминия кристаллизуется в нескольких модификациях, однако наиболее устойчивой из которых является α-Al_2O_3 (корунд). Структуру корунда (рисунок 20) можно рассматривать как гексагональную плотнейшую упаковку ионов O^{2-}, в которой 2/3 октаэдрических пустот заняты ионами Al^{3+}.

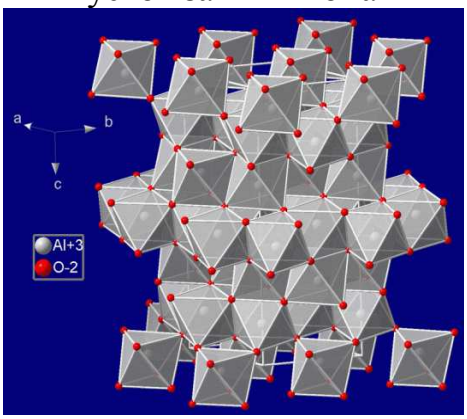


Рисунок 20 – Координационные полиэдры в структуре α-Al_2O_3

Октаэдрические фрагменты AlO_6 соединены друг с другом по вершинам, по ребрам и по граням. Однако окружение иона O^{2-} в корунде четырьмя ионами Al^{3+} близко к правильному тетраэдрическому. Из-за наличия общих граней у спаренных октаэдров AlO_6 имеется 2 типа расстояний Al-O (1,86 и 1,97 Å).

Применение нанодисперсного оксида алюминия

В керамической промышленности и производстве резинотехнических изделий нанооксид алюминия используют в качестве пластификатора, упрочнителя, армирующего агента. Материал также находит применение в производстве катализаторов, аналитических реагентов, при получении искусственных драгоценных камней.

Нанодисперсный оксид алюминия позволяет создавать однородные материалы, не имеющие пустот, обладающие повышенными прочностными свойствами. Использование данной разновидности оксида алюминия приводит к повышению эффективности производства искусственного каучука в несколько раз по сравнению с традиционным оксидом. Также нано оксид алюминия служит компонентом при получении кристаллов, необходимых для работы YAG-лазеров.

Также сферами применения нанодисперсного оксида алюминия являются:

1. производство прозрачной керамики;

2. выращивание драгоценных искусственных монокристаллов;

3. создание высоковольтных натриевых ламп;

4. изготовление режущих инструментов, высокопрочной керамики, высокочистых тиглей, прицелов, бобин, экранных трубок;

5. применение в косметической промышленности в качестве добавки;

6. производство абразивных материалов;

7. производство покрытий, резины, применение в качестве гидрофильного вещества и добавки для предотвращения истирания пластических материалов;

8. в составе специальных стекол, флуоресцентных и композитных материалов, для вакуумного напыления;

9. в качестве полирующего финишного материала для металлов, стекла, полупроводников, пластика;

10. аналитический реагент, активатор, подложка для катализаторов.

Известно, что использование неорганических наполнителей позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов. Их введение в полимеры приводит к появлению различных взаимодействий на границе раздела «полимер-наполнитель», существенно влияющих на механические, физико-химические, в том числе и термоокислительные, свойства композиционного материала. При регулировании свойств полимерных материалов необходимо принимать во внимание химический состав наполнителя и величину его удельной поверхности. В последнее время в качестве функциональных добавок в полимерную матрицу вводят наночастицы различной химической природы. Обладая большой удельной поверхностью, они активно взаимодействуют с полимером с образованием химических связей, которые ограничивают подвижность различных фрагментов полимера.

Получение порошков оксида алюминия

В качестве прекурсоров золей можно выделить три класса соединений: основные неорганические соли, производные карбоновых кислот и алкоголяты алюминия.

Порошки, как правило, получают из растворов основного хлорида алюминия с атомным соотношением Al/Cl=2/1. Это обусловлено широкой областью стабильности золе в данной системе – такие системы сохраняют требуемую вязкость 1-100 Па·с и стабильны вплоть до 40 масс. % в пересчете на оксид алюминия, когда при комнатной температуре происходит образование геля – при достижении вязкости 10^{12} пуаз (рисунок 21).

Коллоидные растворы гидроксохлорида (ГОХА) алюминия получают взаимодействием либо алюминия, либо гидроксида алюминия с раствором соляной кислоты. Дисперсная фаза в таких растворах представлена частицами размером до 100 нм и содержащими до 40 атомов алюминия. Исследование зависимости размеров частиц ГОХА от концентрации (при постоянном pH), проведенное методом динамического светорассеяния показало наличие двух типов частиц с гидродинамическим радиусом (R) 2 и

40 нм, при этом изменение концентрации ГОХА и температуры практически не влияет на их размер.

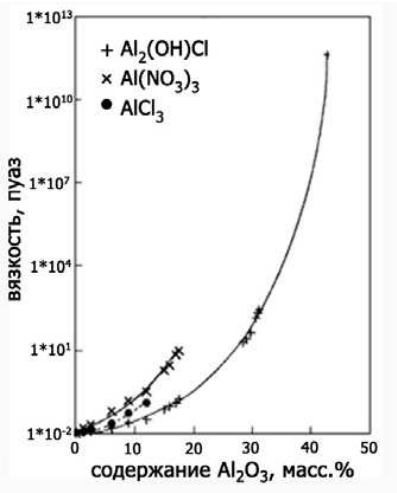


Рисунок 21 – Зависимость вязкости золей от содержания в них оксида алюминия

Получение нанопорошков осуществляется по следующей схеме (рисунок 22):

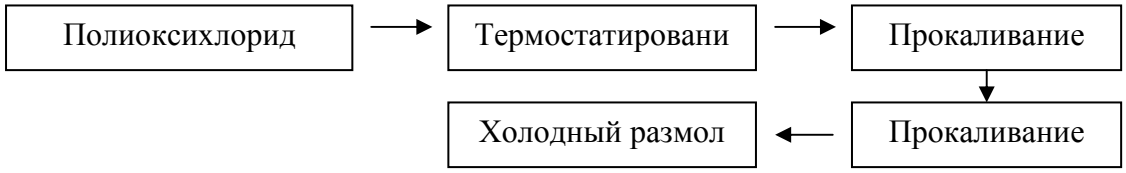


Рисунок 22 – Схема получения порошков из водных растворов ГОХА

Свойства материалов, получаемых способом золь-гель технологии, во многом определяются составом и условиями получения геля, а также режимом его последующей термомообработки.

В литературе известно, что для исследования влияния температуры термообработки на физико-химические процессы гели в основном термообрабатываются при 970 °С и 1300 °С. Выбор этих температур был обусловлен результатами термического анализа и, как показывают кривые ДТА порошков алюминия, в температурном интервале 129-160 °С наблюдаются эндоэффекты, которые соответствуют удалению растворителя и воды, а также разложению продуктов полимеризации кристаллогидратов алюминия с образованием аморфной смеси оксидов. Эндотермические пики с минимумом при 520-540 °С вероятнее всего связаны с дегидратацией γ-Al_2O_3. И только в интервале температур 1000-1400 °С появляются экзоэффекты, связанные с образованием нанопорошков алюминия.

Очень часто в состав золя вводят добавки, которые позволяют: регулировать вязкость и поверхностное натяжение раствора; варьировать химический состав получаемых порошков; вводить наночастицы оксидов.

В первом случае использование добавок органических лигандов (ацетон, этанол, поливиниловый спирт, 1,2-пропандиол, этиленгликоль), а также поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет добиться требуемой вязкости и поверхностного натяжения. Оптимальная вязкость раствора

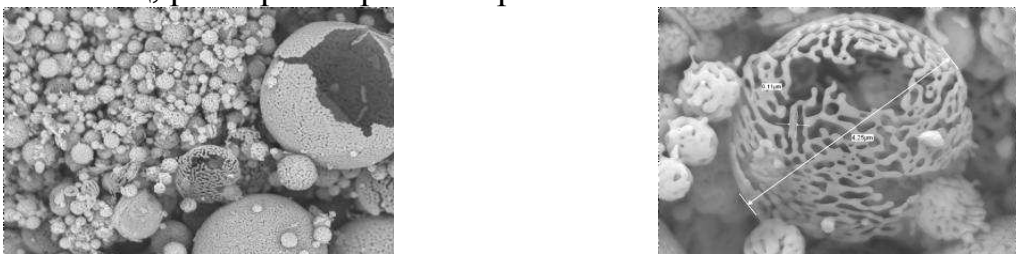
позволяет повысить эффективность процесса и получить максимально ориентированную микроструктуру в порошке. Роль органического лиганда сводиться к изоляции отдельных частиц, что препятствует их слипанию и позволяет получить нанопорошок. Как правило, содержание этих веществ в растворе не превышает 20 масс. %.

Химический состав порошка варьируют введением в раствор либо металлорганических соединений, либо неорганических солей. Для введения оксида кремния в некоторых случаях напрямую добавляют силикагель. Также для получения порошков в системе Al_2O_3-SiO_2 часто используют кремнийорганические соединения – силоксаны, алкилсиланы и др. Кроме изменения химического состава волокон, эти приемы приводят к образованию уже на стадии золя линейных цепочечных структур, наличие которых благоприятно сказывается на «формуемости» прядильного раствора. Введение в раствор солей магния или железа позволяет модифицировать получаемые порошки различными оксидами, которые могут служить как центрами кристаллизации оксида алюминия, так и предотвращать рост кристаллитов Al_2O_3.

Широкое распространение получило введение в раствор наночастиц оксидов металлов. Это позволяет увеличить число центров кристаллизации оксида алюминия, а следовательно и снизить размер зерен, образующихся при термической обработке. Размер зерен имеет важное значение для механо-прочностных характеристик. Кроме того, введение наночастиц оксидов позволяет снизить пористость волокон, так как при последующем формовании снижается доля геля в волокне, при термообработке которого образуются поры.

Во многих работах [40, 41] для установления фазового состава и определения размера частиц порошки используется метод рентгенофазового анализа, метод лазерной дифракции. Для получения данных о морфологии порошков используют электронную микроскопию.

На рисунках 23 представлены РЭМ-изображения порошков Al_2O_3 полученных из водных растворов. Гранулы оксида алюминия имеют более рыхлую структуру. На рисунке 23а хорошо видно, что они состоят из отдельных частиц, размер которых не превышает 100 нм.



а) б)

Рисунок 23 – РЭМ порошков Al_2O_3, полученных из водных растворов
а) – 5 мкм б) – 1 мкм

Дифрактограммы композиционных порошков, термообработанных при 970 °С практически аморфны. Идентифицированные пики соответствуют различным модификациям оксида алюминия.

На рисунке 24, *а* и *б,* хорошо видно отличие между порошками, отожжёнными при различных режимах, особенно при высоком разрешении. На данных изображениях заметно, что продукт, выдержанный при режиме термообработки 2, агрегирован в большей степени.

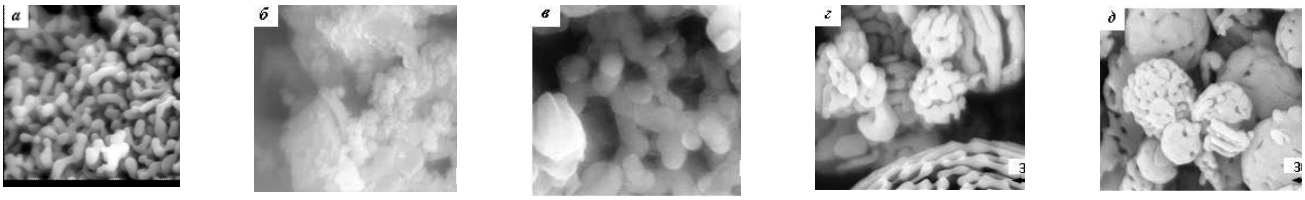


Рисунок 24 – РЭМ-изображения порошков Al_2O_3, полученных химическим осаждением (*а – б*) и распылительной сушкой (*г – 77 нм*) из водных (*а – 81 нм, б – 121 нм, г*), водно-спиртового (*д -92 нм*) и водного с добавлением ПЭГ (*в* -100-102 нм) растворов, термообработанных по режиму 1 – 550 °С – 2 часа; 1200 °С – 3 часа (*а, в – д*) и 2 – От 25 до 1200 °С со скоростью 2°/мин (*б*). / Размерность – нм

Введение в раствор полиэтиленгликоля не оказывает существенного влияния на улучшение морфологии оксида алюминия (рисунок 24, *в*), напротив, способствует большей агломерации порошка и увеличению размеров области когерентного рассеяния (ОКР). Использование спиртовых растворов перспективно для управления морфологией продукта.

Лабораторная работа №7. Получение нанопорошка оксидных материалов по золь-гель технологии

Цель работы: получение наночастиц и нанопорошка оксидных материалов по золь-гель технологии и оценка влияния на свойства нанопорошка (морфологию, фазовый состав) условий синтеза и природы компонентов раствора. Анализ поверхности нанопорошков методом электронной микроскопии и ознакомление с принципами работы, возможностями, правилами эксплуатации и программным обеспечением электронного микроскопа (Altami Polar-312).

Материалы и оборудование: термошкаф, муфельная печь, мельница, технические весы, электронный микроскоп, фарфоровые тигли (5 шт), стеклянные палочки (3 шт), пипетки 5, 10 мл (2 шт).

Реактивы: раствор ГОХА ($Al_2(OH))_5Cl$), с содержанием алюминия 11,6 %, этиловый спирт (C_2H_5OH), ацетон (CH_3-CO-CH_3), 0,1 % раствор поливинилового спирта (ПВС).

Подготовка к выполнению лабораторной работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Порядок выполнения работы

В данной работе получение нанопорошков осуществляется по следующей схеме (рисунок 22) (реагенты для смешения и режимы термической обработки можно корректировать).

В фарфоровый тигель налейте 5-10 г раствора ГОХА, который смешивается с органическим лигандом, в количестве 5-10 масс. %. Суспензия ГОХА, смешанная с лигандом, высушивается при температуре примерно 100 °C в течении 50-60 минут. При этом способе получается основной трихлорид алюминия в форме чешуек, которые затем подвергаются термообработке в муфельной печи. При термической обработке основной трихлорид алюминия распадается и наряду с γ-оксидом алюминия получается большое количество соляной кислоты, которая задерживается и снова используется для производства основного трихлорида алюминия. Длительность термической обработки составляет менее чем 30 минут. Образование корунда начинается уже при 500 °C. Для того чтобы держать на высоком уровне выход нано- γ-Al_2O_3 и содержание хлора держать на низком уровне, работа осуществляется предпочтительно в диапазоне температур между 700 и 1000 °C. Примерно 50% веса $Al_2(OH)_5Cl$-чешуек можно объяснить химически связанной водой, а также присоединенной кристаллизационной водой, которая испаряется при термической обработке. Продукт, полученный после термической обработки, присутствует в форме мягких, легко разрушаемых агломератов. Агломераты, полученные после термообработки, дезагломерируются. Предпочтительно для дезагломерации проводится мокрый или сухой размол.

Результаты лабораторной работы представляются в виде таблицы 4 и фотографий и выводов о морфологии и составе порошков.

Таблица 4 – Фазовый состав продуктов, полученных из растворов солей алюминия

п/п	Режим термообработки	Состав раствора	Размер областей когерентного рассеяния (ОКР)	Фазовый состав

Контрольные вопросы

1. Что такое золь-гель метод? Его основные стадии.
2. Чем объясняется популярность золь-гель метода получения нанопорошков?
3. Какие материалы можно получить золь-гель методом?
4. Свойства и области применения материалов, полученных золь-гель методом.
5. Суть технологии получения нанопорошков из геля.
6. Суть технологии «метод микроэмульсий» получения нанопорошков.
7. Преимущества нанопорошков на основе алюминия, по сравнению с другими металлами.
8. Области применения нанопорошков на основе алюминия.
9. Технология получения нанопорошка алюминия в данной работе.
10. Что влияет на фазовый и химический состав, а также на морфологию нанопорошков?

Список информационных источников

1. Новопашин С.А., Серебрякова М.А., Хмель С.Я. Методы синтеза магнитных жидкостей (обзор) // Теплофизика и аэромеханика, 2015, том 22, № 4. С. 411-427.

2. Алексашкин И.В., Першина Е.Д., Каздобин К.А. Оптимизация условий синтеза магнитной жидкости // Уч. зап. Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». 2010. Т. 23, № 3. С. 227-235.

3. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Радиоэлектроника, Наносистемы, Информационные технологии. 2009. Т. 1, № 1-2. С. 129-147.

4. Брагинский Г.И., Тимофеев Е.Н. Технология магнитных лент. М.: Химия, 1987. 328 с.

5. Губин С.П., Кошкарев Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74, вып. 6. С. 539-574.

6. Мальцев В.А., Новопашин С.А., Нерушев О.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В. Синтез металлических наночастиц на углеродной матрице // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, вып. 5, 6. С. 85-89.

7. Филатов Е.Ю., Новопашин С.А., Коренев С.В. Плазменно-дуговой синтез биметаллических частиц Co-Pt и Fe-Pt в углеродной матрице // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 82-87.

8. Цурин В. А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Щеголева Н.Н., Гавико В.С., Майков В.В. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, вып. 2. С. 287-300.

9. Шлиомис М.И. Магнитные жидкости // УФН. 1974. Т. 112, вып. 3. С. 427-458.

10. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.- 454 с.

11. Солнцев Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы. СПБ.: ХИМИЗДАТ, 2009. - 335 с.

12. Гусеев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003, 410 с.

13. Пул Ч, Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2006, 334 с.

14. Наноструктурные материалы. / Под. Ред Р. Ханнинка, А. Хилл. М.: Техносфера, 2009, 487 с.

15. Таланов В.М. Введение в химию и физику наностркутур и наноструктурированных материалов. М.: Академия Естествознания , 2008, 389 с.

16. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. - М.: Физматлит, 2010. - 456 с.

17. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: учебное пособие. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 431 с.

18. Бурлакова В.Э., Задошенко Е.Г. Метод. указания к выполнению

лабораторной работы по курсу «Методы получения нанокластеров и наноструктур» / Ростов-на-Дону: Издательский центр. 2016.

19. Овидько И.А., Шейнерман А.Г. Наномеханика квантовых точек и проволок. СПб.: Янус, 2004, 164 с.

20. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: КДУ, 2007,333 С.

21. Андриевский А.А. Наноструктурные материалы. М.: ACADEMIA, 2005, 187 с.

22. Гуссев А.Л. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М. ФИЗМАТЛИТ, 2005, 410 с.

23. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: Синтез, свойства и биомедицинские применения. М.: Наука, 2008. - 318 с.

24. Евдокимов Ю.М., Сычов В.В. // Успехи химии 2008, 2, 194-206.

25. Крутяков Ю.А., Кудринский А.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии 2008, 77(3), 242-265.

26. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО «Азбука 2000», 2006, 156 с.

27. Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Щеголев С.Ю. // Российские нанотехнологии 2007 2, № 3-4, 69-86.

28. Получение и исследования наноструктур: Лабораторный практикум по нанотехнологиям / Под общей редакцией А.С. Сигова. / Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет)» М., 2008. 116 стр.

29. Уткина, Е.Е. Синтез и оптические свойства водных растворов наночастиц золота и серебра [Электронный ресурс]: методические указания / Е.Е. Уткина, В.Ф. Каблов - Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2015. -21 с.

30. Уткина, Е.Е. Получение нанопорошков методом золь-гель технологии [Электронный ресурс]: методические указания / Е.Е Уткина, В.Ф. Каблов – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2014.-14 с.

31. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. (Под ред. Ю.Д. Третьякова). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.

32. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокомпозитов. СПб.: ООО «Техномедиа» / Изд-во «Элмор», 2007. 255 с.

33. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.

34. Sheppard L.M. Low-Temperature Synthesis of Ceramics //Adv. Vat. and Process. inc.Metal Progr. – 1986. – V.130, N5. – P.47-51.

35. Черчес Х.А., Близнюк Н.Н., Скрипко Г.А. и др. Синтез и люминесценция ортованадата иттрия, активированного неодимом и кремнием //Неорг. материалы. –1985. – Т. 21, № 6. – С. 989-992.

36. Saha S.K., Pramanik P. Agueous Sol-Gel Synthesis of Powders in the ZrO2-SiO2 Systems Using Zirconium Formate and Tetraethoxysilane //J.Non-

Cryst. Solids. – 1993. – V.159. – P.31-37.

37. Miranda Salvado I.M., Serna C.J., Fernandez Navaro J.M. ZrO2-SiO2 materials prepared by sol-gel //J.Non-Cryst.Sol. – 1998. – V.100. – P. 330-338.

38. Roy R. Ceramics by the Solution – Sol – Gel Route //Science. – 1987. – V.238. –P.1664-1669.

39. Попович Н.В., Христов Ц.И., Галактионов С.С. Золь-гель метод получения цинк-силикатных люминофоров //Стекло и керамика. – 1993. – № 9-10. – С. 19-22.

40. Лямина Г. В., Илела А. Э., Качаев А. А., Амантай Д. , Колосов П. В., Чепрасова М. Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки. // Бутлеровские сообщения.- 2013.- Т.33. №2.- С.119-124.

41. Лямина Г. В., Илела А. Э., Двилис Э. С., Божко И. А., Гердт А. П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем. // Бутлеровские сообщения.- 2013. -Т.33. №3.- С.55-62.

42. Введение в нанотехнологию [Электронный ресурс] : В.Ф.Каблов учебное пособие /В.Ф. Каблов, Т.В. Крекалева ; ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ, – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,12 Мкб). – Волжский, 2020. – Режим доступа: http://lib.volpi.ru.

43. Спиридонова М.П., Пучков А.Ф., Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Лапин С.В. Нано-микрогетерогенные эластомерные материалы: Сборник "Учебные пособия". Выпуск 2, Волгоград: ВолгГТУ, 2015.

Электронное учебное издание

Тамара Викторовна **Крекалева**
Виктор Федорович **Каблов**

Лабораторный практикум. Получение наноматериалов

Учебное пособие

Редактор *Н.И. Матвеева*

Темплан 2023 г. Поз. № 11.
Подписано к использованию 08.08.2023. Формат 60х84 1/16.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 4,0.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.