

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

Қамбарова Айсәуле Болатбекқызы

Синтез наночастиц магнетита заданных размеров методом химического
осаждения

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых
материалов

Алматы 2021

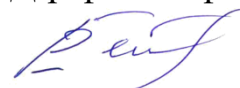
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой ИФ
Д-р философии (PhD)



Р.Е. Бейсенов

«4» июня 2021г.

ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ

На тему: «Синтез наночастиц магнетита заданных размеров методом
химического осаждения»

по специальности 5В071000 – Материаловедение и технология новых
материалов

Выполнила

Қамбарова А.Б.

Рецензент:
Заведующий лабораторией
PhD



Султанов Ф.Р.

«4» июня 2021г.

Научный руководитель:
Сениор-лектор,
PhD



Лесбаев А.Б.

«4» июня 2021г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӨТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

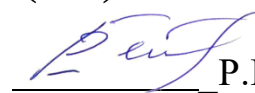
Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
ИФД-р философии
(PhD)

 Р.Е. Бейсенов
« 4» июня 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломного проекта

Обучающейся: Қамбаровой Айсәуле Болатбекқызы

Тема: Синтез наночастиц магнетита заданных размеров методом химического осаждения.

Утверждена приказами ректора университета 2131-б от 24.11.2020 г.

Срок сдачи законченной работы «24» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломному проекту: Работа посвящена получению наночастиц порошков магнетита заданных размеров методом химического осаждения.

Краткое содержание дипломного проекта:

а) получение наночастиц порошков магнетита методом химического осаждения;

б) исследование полученных порошков на сканирующем электронном микроскопе, определение площади удельной поверхности с помощью метода БЭТ и проведение рентгеноструктурного анализа;

в) изучение результатов исследований.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей) 20 рисунков

Рекомендуемая основная литература:

1 Нуреева Д.Н. Нанотехнологии: возникновение и развитие // Статья, 2012. – С.30-33.

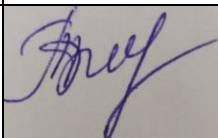
2 Лесбаев А.Б. Композиционные материалы с суперпарамагнитными добавками, экранирующие СВЧ-излучение // Диссертация на соискание степени доктора, 2018. – С.29-30.

3 Рукин В.В., Рюмина Л.В., Фофанов А.А., Акименко В.Б., Манегин Ю.В., Блажене Л.В., Куленис А.А. Способ получения магнетита // Статья, 2014. – С.2-4.

ГРАФИК
подготовки дипломного проекта

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Общая характеристика и свойства порошков магнетита	25.01.21 – 17.02.21	Изучение литературы по теме дипломной работы
Получение порошков магнетита методом химического осаждения	17.02.21 – 09.04.21	Проведение экспериментальных работ
Исследование структурных свойства полученных образцов, рентгеноструктурный анализ	09.04.21 – 11.05.21	Проведение анализов материалов
Результаты исследования и их обсуждение	11.05.21 – 21.05.21	Подведение итогов

Подписи
консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проект с указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Телешева А.Б., PhD	28.05.2021г.	

Научный руководитель Лесбаев А.Б.

Задание приняла к исполнению обучающаяся Қамбарова А.Б.

Дата

«28» мая 2021г.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из 34 страниц. Было использовано 19 литературных источников. Работа разделена на три основные части.

Первая часть посвящена теоретическим данным, точнее рассмотрена история использования магнетита, а также область применения порошкового магнетита в современном мире. Помимо информации о магнетите, затронуты темы нанотехнологий: история появления, виды наночастиц, которые являются основой нанотехнологий, применение и внедрение нанотехнологий и наночастиц в современном мире. В дополнение ко всему рассмотрены магнитные свойства магнетита, возникновение первых магнитов, эффект Холла.

Во второй части приведена экспериментальная работа. А именно написано о получении порошков магнетита методом химического осаждения. Эта технология основана на проведении химических реакций в водных растворах солей. После приготовления раствора солей металлов создаются подходящие условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель, в данном случае был использован аммиак, и проводят осаждение порошка оксида металла. В качестве исходного материала использованы: сульфат железа и треххлористое железо. С последующей промывкой и высушиванием в сушильном шкафу был получен металлический нанопорошок - магнетит.

В третьей части показаны результаты анализов полученных порошков магнетита. Были проведены анализы на сканирующем электронном микроскопе. Получен рентгеноструктурный анализ. Посредством проведения работ на сорбтометре были определены пористость полученного материала.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 34 беттен тұрады. Пайдаланған әдебиеттер саны 19. Жұмыс негізгі үш бөлімге бөлінген.

Бірінші бөлім теориялық мәліметтерге арналған, дәлірек айтсақ, магнетитті қолдану тарихы, сонымен қатар қазіргі әлемде ұнтақты магнетиттің қолданылу саласы қарастырылады. Магнетит туралы ақпараттан басқа, нанотехнологияның тақырыптары: пайда болу тарихы, нанотехнологияның негізі болып табылатын нанобөлшектердің түрлері, нанотехнологиялар мен нанобөлшектерді қазіргі әлемде қолдану және енгізу туралы ақпараттар қаралған. Сонымен қатар, магнетиттің магниттік қасиеттері, алғашқы магниттердің пайда болуы, Холл эффектісі қарастырылады.

Екінші бөлімде тәжірибелік жұмыс келтірілген. Атап айтқанда, магнетит ұнтақтарын химиялық тұндыру арқылы алу туралы жазылған. Бұл технология тұздардың сулы ерітінділерінде химиялық реакцияларды қолдануға негізделген. Металл тұздарының ерітіндісін дайындағаннан кейін тұндыру үшін қолайлы жағдайлар жасалады және тұндырғыш қосылады, бұл жағдайда аммиак қолданылды және металл оксиді ұнтағын тұндыру жүзеге асырылады. Бастапқы материал ретінде: темір сульфаты және темір хлориды қолданылған. Кептіргіште кептіруден кейін наноұнтақ - магнетит алынды.

Үшінші бөлімде алынған магнетит ұнтақтарын талдау нәтижелері көрсетілген. Сканерлеуші электронды микроскопта талдаулар жүргізілді. Рентгенқұрылымдық талдау алынды. Сорбтометрде жұмыс жасау арқылы алынған материалдың кеуектілігі анықталды.

ABSTRACT

The diploma work consists of 34 pages. 19 literary sources were used. The work is divided into three main parts.

The first part is devoted to theoretical data, and more precisely, the history of the use of magnetite, as well as the field of application of powdered magnetite in the modern world, is considered. In addition to information about magnetite, the topics of nanotechnology are captured: the history of the appearance, the types of nanoparticles that are the basis of nanotechnology, the application and introduction of nanotechnology and nanoparticles in the modern world. In addition, the magnetic properties of magnetite, the appearance of the first magnets, the Hall effect are considered.

The second part shows the experimental work. Namely, it is written about the production of magnetite powders by chemical deposition. This technology is based on the use of chemical reactions in aqueous solutions of salts. After the preparation of the metal salt solution, suitable conditions for precipitation are created and a precipitating agent is added, in this case ammonia was used, and the metal oxide powder is precipitated. Iron sulfate and iron trichloride were used as the starting material. With subsequent washing and drying in a drying cabinet, a metal nanopowder - magnetite was obtained.

The third part shows the results of analysis of the obtained magnetite powders. The tests were performed using a scanning electron microscope. X-ray diffraction analysis was obtained. The porosity of the resulting material was determined by performing work on a sorbtometer.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	10
1	ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	11
1.1	Нанотехнологии. Появление и развитие нанотехнологий	11
1.2	Наночастицы. Виды наночастиц и их применение	11
1.3	Магнетит. Получение магнетита, свойства и применение	13
1.4	Возникновение и нахождение первых магнитов. Открытие магнетизма. Эффект Холла. Магнитные свойства магнетита. Применение магнитов	15
1.5	Получение порошков магнетита	17
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	18
2.1	Метод химического осаждения	18
2.2	Синтез наночастиц магнетита заданных размеров методом химического осаждения	18
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	23
3.1	Работа с СЭМ	23
3.2	Результаты снимков образцов	24
3.3	Результаты БЭТ	27
3.4	Рентгеноструктурный анализ	29
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	31
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	32
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	33

ВВЕДЕНИЕ

XII век – это век новых технологий, а именно нанотехнологий. Хотя нанотехнологии возникли еще в средневековье, зато именно в нынешнем веке нанотехнологии потихоньку вытесняют другие отрасли науки. Основа этой отрасли науки — это наночастицы, имеющие размеры в пределах от 1 до 100 нм. В различных литературах приводится, что чем меньше размер наночастиц, тем более лучшими свойствами и характеристиками обладает материал. В данной работе изучены именно наночастицы порошков магнетита. Стало известно, что наночастицы этого материала размерами менее 25 нм могут находить широкое применение в медицине при лечении различных опухолей и онкологий.

Целью работы служило получение нанопорошков магнетита заданных размеров методом химического осаждения. Поэтому для изучения свойств и размеров наночастиц магнетита были проведены три вида экспериментальных работ. Исходными реактивами в данной работе служили: сульфат железа, хлорид железа и водный раствор аммиака. Отличием этих трех экспериментальных работ служило то, что, меняя температуру магнитной мешалки при прохождении химической реакции, получили порошки магнетита трех видов.

Задачей работы было исследовать полученные порошки оксида железа на различие свойств. А именно уточнить, влияет ли изменение температуры на размеры частиц полученных порошков.

Новизной данной работы является то, что получали порошки магнетита при нагревании раствора до 70°C и 90°C.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Нанотехнологии. Появление и развитие нанотехнологий

В современном мире нанотехнологии играют важную роль. С начала этого века почти каждый человек в мире слышал о нанотехнологиях. Прошло довольно не так много времени, как нанотехнологии ворвались в нашу жизнь и начинают заменять привычные нам технологии, тем самым улучшая наше существование. Но многие не знают о возникновении этой науки. На самом деле стало известно, что даже в средневековье люди использовали нанотехнологии для создания различных витражных окон, рубиновых звезд. Рубиновый цвет научились получать при добавлении хлорида золота в расплавленное стекло. Также в те времена широко применяли в изготовлении различной посуды, в которых присутствовали наночастицы. Хотя и еще в средневековье люди научились пользоваться нанотехнологиями, но главная идея была озвучена в 1959 году Ричардом Фейнманом: «Внизу полным-полно места». А термин «нанотехнологии» был введен Норио Танигучи в 1974 году. [1]

Наноматериалы обычно получают двумя основными методами: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Метод «сверху-вниз» представляет из себя получения нанометровых частиц из более крупных, в основном при помощи метода измельчения. Ключевым примером данного метода может служить процесс литографии. При помощи метода «снизу-вверх» происходит укрупнение более мелких частиц до нанометровых размеров. Данный метод может происходить при самосборке, при химических реакциях, а также при конденсации. Примером метода «снизу-вверх» можно считать получение фуллерена, нанокластеров и углеродных нанотрубок.

1.2 Наночастицы. Виды наночастиц и их применение

Основой нанотехнологии являются наночастицы. Частица «нано» обозначает 10^{-9} метров. Наночастицы ограничены размерными границами, которые варьируются в пределах от 1 до 100 нм. Частицы с размерами до 1 нм относят к кластерам, а имеющие размеры больше 100 нм являются субмикронными частицами. Но в некоторых отраслях науки частицы, с размерами более 100 нм также относят к наночастицам. Однако в нанотехнологии размер частиц имеет значение, и чем меньше размер наночастиц, тем более лучшими характеристиками и свойствами обладает получаемый материал.

В мире находят множество наночастиц, которые отличаются друг от друга различными формами, размерами и свойствами. В основном наночастицы делят на 3 вида в зависимости от их размера и структуры: это нульмерные, что представляют из себя квантовые точки, одномерные –

квантовые нити, двумерные - квантовые ямы. Или делят на 0D, 1D, 2D размерные наночастицы (рисунок 1).

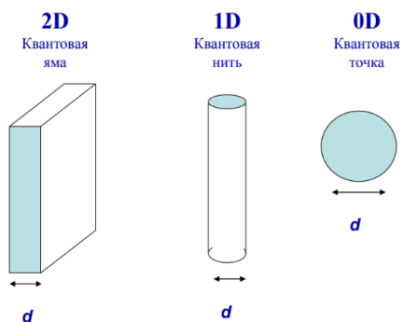


Рисунок 1 - Виды размерных наночастиц

Наночастицы обладают оптическими и металлическими свойствами. Частицы нанометровых размеров могут быть гидрофильными или гидрофобными, полутвердыми или мягкими, могут иметь эффект самоочистки, а также множество различных свойств в зависимости от структуры. [14]

Основные виды наночастиц: фуллерены, жидкие кристаллы, липосомы, нанооболочки, квантовые точки, суперпарамагнитные наночастицы, дендримеры, наностержни (нанопрутья). В класс фуллеренов входят: бакиболы и углеродные трубки, которые созданы на основе углерода. Отличием фуллеренов служит то, что они имеют решетчатую структуры и пористые молекулы. Жидкие кристаллы используются в фармацевтике, в основном для лечения опухолей и воспаленных тканей. Преимуществом жидкокристаллических препаратов является то, что они похожи на естественные биомолекулы и считаются безопасными средствами. Липосомы относятся к классу жидких кристаллов. Липосомы нашли применение в изготовлении фармацевтических препаратов, а также в производстве косметики. Но ученые нашли альтернативу липосомам, так как они имели некоторые недостатки. Нанооболочки представляют из себя внешнее покрытие других частей, имеющие толщину в несколько нанометров. Квантовые точки представляют из себя проводники нанометровых размеров. Особенность квантовых точек – это испускание света всех цветов радуги, в зависимости от размеров частиц. Основным примером квантовых точек являются полупроводниковые наночастицы, которые находят применение в биотехнологиях. Суперпарамагнитные наночастицы могут обладать магнитными свойствами и поддаваться влиянию магнитного поля, однако после исчезновения магнитного поля не сохраняют остаточный магнетизм. К суперпарамагнитным частицам нанометрового размера относятся оксиды железа. Размеры этих наночастиц могут находиться в диапазоне 5-100 нм. Чаще всего находят применение в контрастных агентах для магнитно-резонансной томографии. Дендримеры

имеют ветвистую структуру. Впервые молекулы дендримеров были получены в 1980 году. Однако дендритные молекулы нашли применение позже в биотехнологиях. Наностержни используют в медицине, чаще всего в сканировании. Обычно длины нанопрутьев достигают от 1 до 100 нм. [5]

Применение наночастиц. Так как нанотехнологии развиваются каждый день, то находят широкое применение в разных сферах науки. В основном применяются в медицине. Сейчас ученые пытаются найти решения и способы использования нанометровых частиц от электромагнитных лучей для лечения различных болезней, преимущественно онкологий и некоторых ранее неизлечимых болезней. Специалистами из США в области нанотехнологий было заявлено, что найдена альтернативная замена антибиотикам. Были созданы специальные нанотерапевтические средства. Так как бактерии могут привыкать к антибиотикам, фармацевты считают, что не желательно разрабатывать слишком много антибиотиков. Также американские ученые обнаружили одно из интересных свойств золота. Золото может менять свой цвет при прикосновении, чем сильнее воздействие, тем отчетливее результат. Еще одним из интересных открытий в области нанотехнологий стало более точная идентификация отпечатков пальцев. Австралийские и американские ученые использовали наночастицы с «привязанными» к ним антителами, что позволяло находить следы аминокислот. Помимо всего этого могут использоваться в строительстве для изготовления усовершенствованных строительных материалов, а также для улучшения свойств и укрепления основы. В современном мире ученые находят применение наноматериалов в создании роботов. Как сказано в статье развитие и изучение нанотехнологий началось после создания сканирующего туннельного микроскопа. [2] Известно одно, что нанотехнологии с каждым годом охватывают все больше научных сфер. Результатом чего может служить, что в скором будущем нанотехнологии могут заменить многие из этих сфер науки.

Не смотря на быстрое развитие, нанотехнологии также имеют недостатки. Так как нанотехнология является довольно новой и молодой сферой науки, полное и точное воздействие наночастиц на организм людей еще не изучено. Примером может служить реакция иммунной системы на ZnO, впоследствии были изучены различные уровни чувствительности к цитотоксичности. Поэтому полное внедрение наночастиц в медицину и косметическую отрасль может занимать долгое время, пока будут изучены все свойства и реакции наночастиц на человеческий организм и экологию. В связи с этим ученые в 2013 году приступили к изучению влияния и безопасности некоторых наночастиц. К ним относятся: углеродные нанотрубки, оксид церия, диоксид титана, нано-серебро и железо.

1.3 Магнетит. Получение магнетита, свойства и применение

Одним из главных примеров суперпарамагнитных наночастиц является магнетит. Магнетит – это оксид железа, другое название магнитный железняк. Существует две теории возникновения названия «магнетит»: по имени пастуха Магнус и может быть связано с местностью в Македонии Магнезия. Есть история, что тот самый пастух по имени Магнус споткнулся о камень. Споткнувшись, он заметил, что его сандалии притягиваются к этому камню. Все потому, что на его сандалиях были прикреплены железные застёжки, а тем камнем, о который он споткнулся, являлся магнетит. Из-за способности магнетита притягивать железные изделия, в древности носил название притягиватель железа. Также в народе магнетит называют железной магнитной рудой, зигельштейн. Кристаллы магнетита имеют гранецентрированную кристаллическую решетку. Может растворяться в соляной кислоте при нагреве. [10]

Отличительными характеристиками магнетита является то, что он обладает черным цветом и ему характерно свойство намагничивания. Благодаря своим магнитным свойствам магнетит даже в древности нашел применение в лечении. А именно предлагали носить камни магнетита при бессоннице, проблемах с пищеварением и даже при психических расстройствах. В Древней Индии магнитные свойства этого камня также нашли применение. В основном применяли при лечении ран воинов, извлекая железные наконечники стрел с помощью магнетита. В Древнем Китае существовала стена, сделанная из магнетита, которая намагничивала все железное военное снаряжение, что не позволяла военным попасть в город. Одним из важнейших открытий в нахождении применения магнетита является изобретение компаса. Компас был изобретен китайцами во 2 тысячелетии до нашей эры. Компас точно указывал направления частей света, в следствие чего позже был заимствован европейцами и были совершены множества географических открытий. Помимо этого, люди имели множество суеверий. К примеру, люди верили в то, что магнетит может притягивать удачу и здоровье. [6]

Также в то время на территории Центральной Америки жили племена ольмеков, которые использовали магнетит для изготовления фигурок, имеющих различные символические значения. Другие народы камень чаще использовали для получения зеркал. Сейчас магнетит может быть использован в ювелирном деле для производства мужских и женских украшений. В химической промышленности из магнетита могут получить ванадий и фосфор. Находит применение даже в лечебных целях.

В современном мире магнетит является одним из необходимых наноматериалов. В настоящее время ученые из России и Китая нашли новое применение магнетиту. А именно им удалось зарегистрировать то, что можно улучшить магнетит и использовать в маскировании военной техники, точнее сделать невидимыми для радаров. Также магнетит широко применяется в современной медицине. Чаще используется в методах магнитной сепарации, магнитной гипотермии, а также в магнитно-

резонансной томографии. В последние 20 лет находит применение в лечении различных онкологий и опухолей. Для этого наночастицы магнетита внедряются в организм и располагаются возле опухолей. После этого в магнитном поле наночастицы магнетита нагревают до 42-43°C, в последствии раковые и опухолевые клетки начинают гибнуть. Тем временем живые клетки остаются невредимыми. Однако размер наночастиц тоже имеет огромное значение при лечении таких заболеваний. К примеру, если размер частиц порошков превышает 100 нм, это может привести к закупориванию сосудов, так как частицы магнетита могут намагничиваться друг к другу. Используются наночастицы размерами менее 25 нм, которые обладают суперпарамагнетизмом. [12] Свойством суперпарамагнетизма является то, что при подаче магнитного поля наночастицы намагничиваются, а при исчезновении магнитного поля, частицы разбегаются по всему организму. Но частицы размерами более 100 нм также имеют свое применение. Эти частицы называют субмикронными. Одним из основных видов применения этих частиц является диагностика болезней. [16]

1.4 Возникновение и нахождение первых магнитов. Открытие магнетизма. Эффект Холла. Магнитные свойства магнетита. Применение магнитов

Магнит, также, как и магнетит, находит свое наименование от названия местности Магнезия в Азии. Особенностью магнита является то, что он имеет собственное магнитное поле. Самым простым и маленьким магнитом считается электрон.

Под словом магнит подразумевается понятие объекта, обладающего собственным магнитным полем. В зависимости от взаимодействия предмета с магнитным полем материалы делятся на три основных типа: ферромагнетики, парамагнетики и диамагнетики. Ферромагнетики отличаются тем, что материалы сильно притягиваются к магниту. Притяжение материала к магниту является ощутимым. Парамагнетики - материалы, обладающие более слабым намагничиванием. Эти материалы в сотни тысяч раз хуже притягиваются к магниту, чем ферромагнетики. Особенность диамагнетиков намагничивание в направлении обратном внешнему магнитному полю. Также существует постоянный магнит, который изготавливается из ферромагнетиков. Способностью этого магнита является возможность сохранять остаточную намагниченность, даже если внешнее магнитное поле выключено. Помимо постоянного магнита существует электромagnet. Отличается от обычных магнитов тем, что его магнитное поле создается только тогда, когда проходит электрический ток. Первый электромagnet был изобретен в 1825 году Уильямом Стёрдженем.

Первые упоминания о магните были еще в 6 веке до нашей эры. А уже в 13 веке начались первые изучения свойств магнита Петром Перегрином. В своей книге "Книга о магните" вышедшей в 1269 году он писал о имеющихся

двух полюсах магнита. Первым полюсом было притяжение, а вторым отталкивание. Также эти полюса называют северным и южным, в соответствии со стержнями, указывающими на север и юг. Было изучено, что одноименные полюса отталкиваются, тем временем как разноименные притягиваются. [11]

Замечать магнитные свойства материалов люди начали еще несколько тысячелетий назад. Однако научились отличать магнитные свойства от электрических в течение последних четырехсот лет. Первым из древнегреческих мыслителей, кто первым задумался о магнитных свойствах был Фалес. Он свойства магнетизма объяснял одушевленностью материалов. Китайские ученые тем временем выяснили, что этот материал – магнит, притягивается только к железу. Далее проводя эксперименты, они решили повесить магнит в свободном состоянии после чего обнаружили, что магнит смотрит в направлении к Полярной звезде. После этих открытий китайские ученые перешли к изготовлению компасов.

В конце 1821 года Майкл Фарадей придумал устройство, в котором было два проводника и два магнита. В первом случае магнит вращался вокруг проводника, во втором проводник вокруг магнита. После этой работы он пришел к выводам, что есть некие силовые линии, которые воздействуют этим механическим движениям. После множества экспериментов и работ Фарадей сделал открытие о существовании магнитного поля. Далее учеными проводились работы об электромагнетизме. В 1873 году Максвелл вывел теорию о том, что магнетизм представляет особую связь между электрическими токами.

В определенных случаях намагничивание материалов может стать ненужным, поэтому существует три способа размагничивания. Во-первых, материал размагничивается, если нагреть его выше температуры Кюри. Во-вторых, размагничивание материалов происходит при сильном ударе. В-третьих, если в переменное магнитное поле, с превышающей напряженностью, поместить магнит, а после вытащить, то также происходит размагничивание. [15]

В основном магниты применяются в создании пластиковых карт, кассет, жестких дисков, используются в производстве экранов телевизоров, компьютерных мониторов, громкоговорителей и микрофонов. С древности магниты применялись в изготовлении компасов, сейчас магнит обладает широким спектром применения вплоть до магнитных игрушек. Также, как и магнетит находит применение в медицине.

Эффект Холла возникает при внедрении в магнитное поле проводника, имеющего постоянный ток с образованием разности потенциалов. Этот эффект открыл Эдвин Холл в 1879 году. В основном эффект Холла бывает трех видов: спиновый, аномальный и квантовый. Отличием аномального и спинового эффекта Холла от квантового является то, что они могут проявляться в ненамагниченных материалах.

1.5 Получение порошков магнетита

Так как наночастицы обладают широким спектром применения, то пути получения магнетита имеют особое значение в науке. Есть три основных способа получения частиц магнетита: метод жидкофазного горения, метод химического осаждения и метод, включающий в себя смешивание оксида железа, нагревание и последующее охлаждение. При последнем методе оксид железа нагревают до высоких температур 740°C-840°C, выдерживают при данной температуре в течение двух-трех часов, после охлаждения полученный материал измельчают. Магнетит, полученный этим методом, находит применение в копировальной технике. [7]

Метод жидкофазного горения основан на смешивании реактивов и нагревании до температуры 280°C, при этом подается специальный газ в раствор. При нагревании раствора сначала происходит испарение дистиллированной воды, после проходит процесс горения и образуются частицы магнетита. [19]

Третий метод получения магнетита – метод химического осаждения подробнее рассмотрен далее в экспериментальной части.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Метод химического осаждения

Метод химического осаждения заключается в получении раствора по химической реакции. Путем смешивания реактивов, получаем вещество, выпадающее в осадок. Для более быстрого прохождения реакции добавляют специальные вещества-осадители. [4] При получении порошков магнетита веществом-осадителем служит аммиак. Далее для избавления остатков аммиака проводят промывку в среднем 10 литрами дистиллированной воды. После промывки проходит процесс высушивания. Для высушивания растворов и получения порошков используют специальный сушильный шкаф, с заданной температурой 70°C. [3]

2.2 Синтез наночастиц магнетита заданных размеров методом химического осаждения

Было проведено три вида работ по получению магнетита методом химического осаждения. Отличием между опытами служила разница температур нагрева. Общим для всех работ являлось начало. Для начала эксперимента были использованы следующие химические приборы и оборудования: термометр, аналитические весы, обогреваемая магнитная мешалка, термостойкие колбы объемом 1 литр, измерительная посуда, делительная воронка, штатив и сушильный шкаф, магнит для магнитной мешалки.

Во всех трех случаях исходными реактивами служили 9,032 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 14,5 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2), а также 25%-ный водный раствор аммиака.



Рисунок 2 - Сульфат железа и хлорид железа

Для начала эксперимента были использованы следующие химические приборы и оборудования: термометр, аналитические часы, обогреваемая магнитная мешалка, термостойкие колбы объемом 1 литр, измерительная посуда, делительная воронка, штатив и сушильный шкаф, магнит для магнитной мешалки.

Начало всех проделанных опытов было одинаковым. В первую очередь получали водные растворы солей железа. В колбе растворяли 9,032 г семиводного сульфата железа в 162 мл дистиллированной воды. В другой колбе растворяли 14,5 г шестиводного треххлористого железа в 162 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешали между собой в термостойкой колбе до однородности. Колбу с раствором поместили на магнитной мешалке и в дальнейшем нагревали до определенных температур (рисунок 3).

Процесс образования наночастиц магнетита можно наблюдать по уравнению:

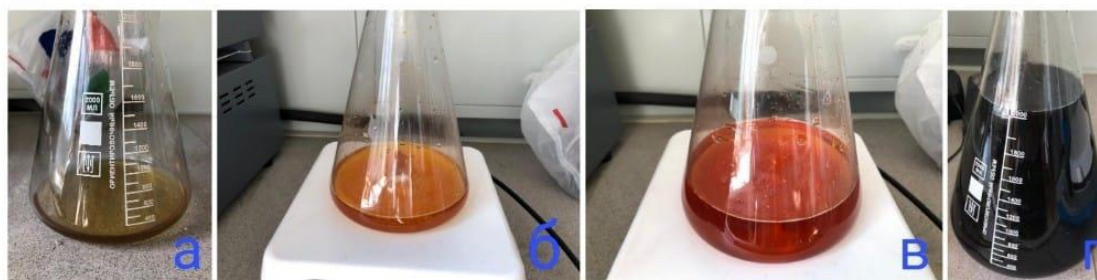
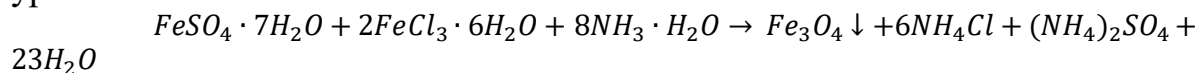


Рисунок 3 - Полученные растворы

Первый опыт был начат 2 марта 2021 года.

Колбу с раствором растворяли на магнитной мешалке при температуре 50°C, при этом температура подложки достигала 70°C. Далее со скоростью одна капля в секунду в полученный раствор прокапали 100 мл 25%-ного водного раствора аммиака. В этом случае аммиак капал медленнее. Для точности этого процесса использовали систему. Иглу убирали, а саму систему и банку с аммиаком вешали на стену повыше. После того, как весь аммиак выкапал, полученный раствор продолжали перемешивать на магнитной мешалке. Этот процесс занимает 20 минут и является основой для прохождения полной реакции и получения частиц магнетита (рисунок 4).



Рисунок 4 - Процесс образования раствора

Полученный раствор промывали десятью литрами дистиллированной воды в среднем 5-6 раз. При промывании раствора дожидались выпадения осадка, после выливали полученную прозрачную жидкость и наливали чистой дистиллированной воды (рисунок 5).



Рисунок 5 - Выпадение осадка

После промывки и избавления от запаха аммиака перешли к высушиванию раствора в сушильном шкафу при постоянной температуре 70°C (рисунок 6).



Рисунок 6 - Сушильный шкаф

Для этого в колбе оставили минимальное количество жидкости и оставшуюся часть разлили в плоскую тарелку для более быстрого высыхания. В среднем высушивание раствора заняло 3 дня. Высушенный раствор измельчили и получили порошок магнетита, который высыпали в пробирку и измерили. Масса полученного порошка магнетита составила 6,36 г (рисунок 7).



Рисунок 7 - Полученный порошок магнетита при опыте 1

Второй опыт был начат 4 марта 2021 года.

Колбу с раствором нагревали на магнитной мешалке при температуре 70°C, при этом температура подложки достигала 90°C. Далее со скоростью две капли в секунду в полученный раствор прокапали 100 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Во второй раз пробовали прокапать аммиак быстрее. Также, как и при первом опыте после выкапывания аммиака полностью, полученный раствор продолжали перемешивать на магнитной мешалке. Для полного прохождения реакции также держали в течение 20 минут.

Полученный раствор промывали десятью литрами дистиллированной воды в среднем 5-6 раз. После промывки и избавления от запаха аммиака перешли к высушиванию раствора в сушильном шкафу при постоянной температуре 70°C. Дальнейший процесс высушивания в сушильном шкафу был таким же, как и при первом опыте. В среднем высушивание раствора занял 1 день. Высушенный раствор измельчили и получили порошок магнетита, который высыпали в пробирку и измерили. Масса полученного порошка магнетита составила 7,01 г (рисунок 8).



Рисунок 8 - Полученный порошок магнетита 2 способом

Третий опыт начали 16 марта 2021 года.

Раствор смешивали на магнитной мешалке при температуре 90°C, при этом температура подложки достигала 120°C. Далее со скоростью одна капля в секунду в полученный раствор прокапали 100 мл 25%-ного водного раствора аммиака. После того, как весь аммиак выкапал, для полного

прохождения реакции раствор продолжали перемешивать на магнитной мешалке в течение 20 минут.

В среднем 5-6 раз промывали полученный раствор, при этом используя десять литров дистиллированной воды. Далее полученный раствор высушили, измельчили и измерили. Масса полученного порошка магнетита составила 7,03 г (рисунок 9).



Рисунок 9 - Полученный порошок магнетита 3 способом

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

После того как порошки магнетита были получены, взвешены и высыпаны в специальные пробирки, образцы отправили в физико-технический институт для дальнейших исследований. Были проведены работы на ультразвуке для измельчения полученного магнетита (рисунок 10). Процесс измельчения порошков магнетита на ультразвуке в среднем занял около двух часов для каждого образца.



Рисунок 10 – Устройство ультразвука

Проведенный через ультразвук порошок проверили на сканирующем электронном микроскопе для получения информации о размерах образцов. Точнее в порошок налили немного чистого спирта, смешали и поставили на ультразвуковое устройство. Спустя два часа работы на ультразвуке, смешанный в спирте раствор магнетита вкапали на кремниевую подложку. И после всего этого высохший образец на кремниевой подложке был рассмотрен на сканирующем электронном микроскопе.

Вдобавок на СЭМ рассмотрен элементный состав порошков. После определяли удельную поверхность образцов с помощью устройства сорбтометр-М методом БЭТ. При помощи уравнения БЭТ определили средний размер наночастиц. Последним анализом в данной работе был рентгеноструктурный анализ.

3.1 Работа с СЭМ

Основной задачей микроскопов является получение увеличенного изображения образца. Также микроскоп служит для получения информации об исследуемом объекте.

В 1931 году создан первый электронный микроскоп. Потребность в создании электронного микроскопа возникла после того, как оптический микроскоп не справлялся с изучением более мелких объектов. Электронный микроскоп сейчас широко применяется в получении и изучении

увеличенных изображений наноматериалов. В микроскопии есть два способа получения изображений: параллельный и последовательный. При параллельном способе воздействие на все точки происходит одновременно. После с помощью матрицы детекторов устанавливается сигнал. А при последовательном способе сигнал можно установить одним детектором, так как происходит поочередное воздействие на точки. При построении изображений СЭМ используется именно последовательный метод. При работе с СЭМ следует обращать внимание на разрешение, яркость, контрастность изображений, а также скорость сканирования.

Особенностью сканирующей электронной микроскопии является то, что можно получить увеличение в сотни тысяч раз и возможность получение подробной топографии.

В СЭМ источником света служат электроны, которые излучаются электронно-лучевой трубкой. Пучок электронов фокусируется на поверхности исследуемого объекта в виде пятна, благодаря которому происходит сканирование образца. Диаметр пятна достигает 5 нм. При столкновении пучка электронов с поверхностью наблюдается процесс эмиссии. Изображения на СЭМ образуются после проникновения электронов в электронно-лучевую трубку.

Есть три вида изображений, формирующихся на сканирующем электронном микроскопе: образующиеся за счет вторичных электронов, обратно рассеянных электронов, а также за счет рентгеновского излучения.

Одной из сложностей использования СЭМ является создание вакуума, так как электроны не имеют возможности свободного перемещения в воздухе. [17]



Рисунок 11 - Сканирующая электронная микроскопия

3.2 Результаты снимков образцов

На СЭМ были исследованы образцы. При рассмотрении первого образца, были обнаружены наночастицы со средним размером 70 нм (рисунок 12).

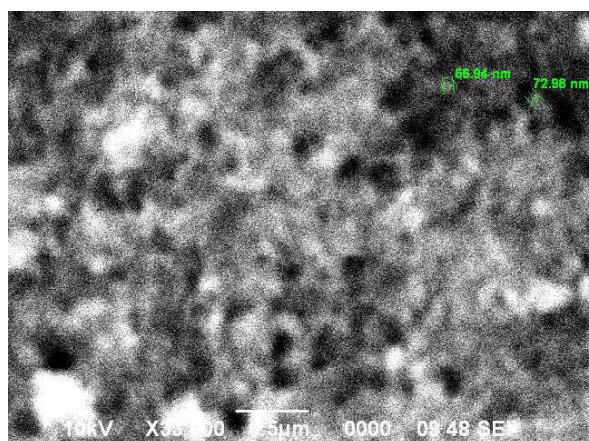


Рисунок 12 – СЭМ снимок образца 1

Также был проведен элементный анализ, где было показано, что массовая доля железа составляет 86,64%, а кислорода 13,36%. А отношение атомных масс равняется 65,02:34,98 (рисунок 13).

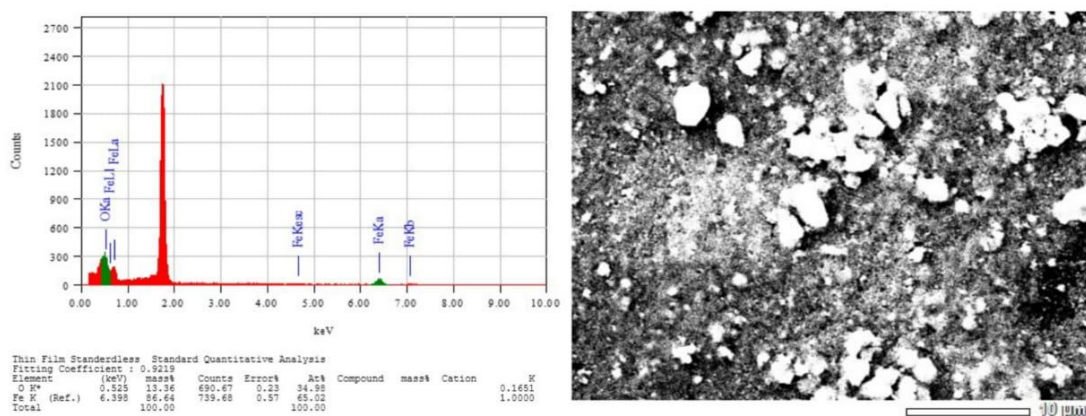


Рисунок 13 – Элементный анализ образца 1

При анализе второго образца на сканирующем электронном микроскопе были замечены частицы со средним размером 100 нм (рисунок 14).

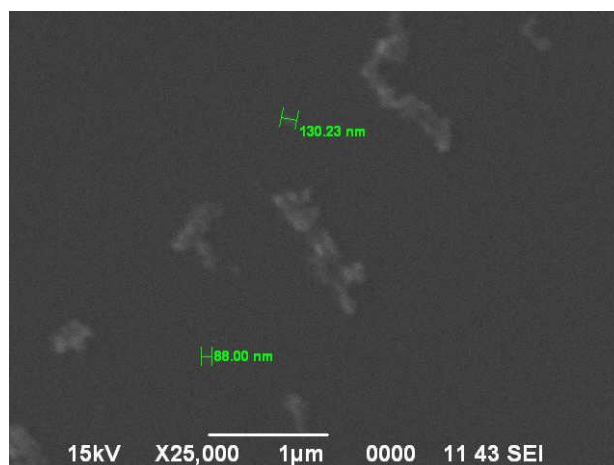


Рисунок 14 – СЭМ снимок образца 2

При проведении элементного анализа второго образца соотношение массовых долей железа и кислорода составил 93,90:6,10. Атомная масса железа составила 81,52%, а кислорода 18,48% (рисунок 15).

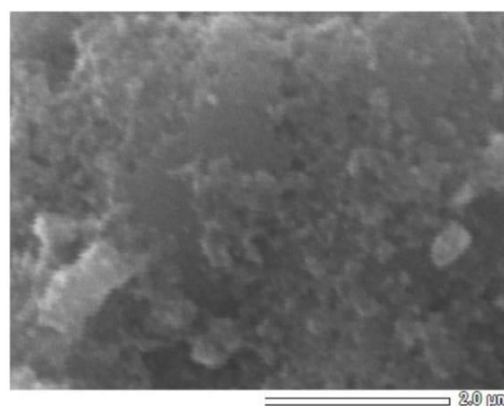
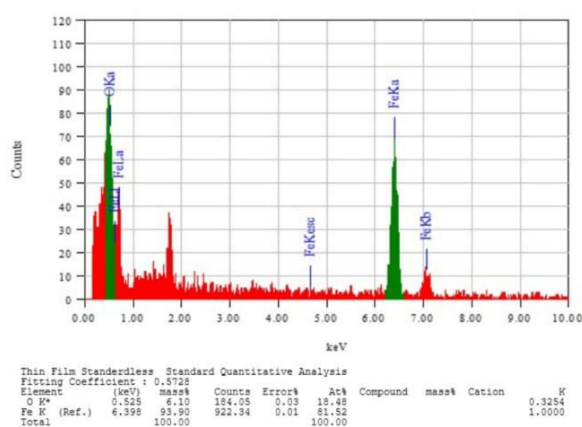


Рисунок 15 – Элементный анализ образца 2

При проверке третьего образца, были обнаружены частицы порошков магнетита со средним размером 105 нм (рисунок 16).

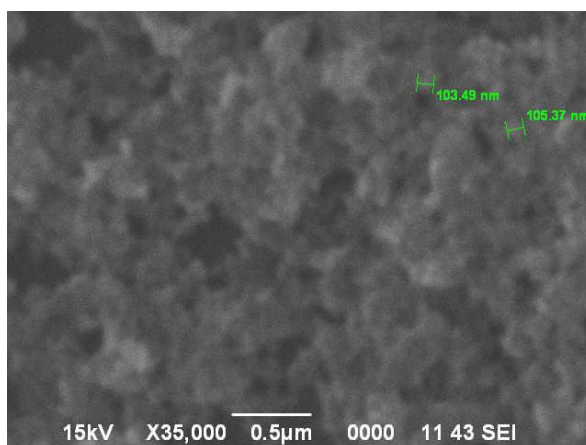


Рисунок 16 – СЭМ снимок образца 3

После проведения элементного анализа третьего образца, массовая доля железа составила 92,51%, а атомная масса 77,95%, тем временем массовая доля кислорода составляла 7,49%, а атомная масса 22,05% (рисунок 17).

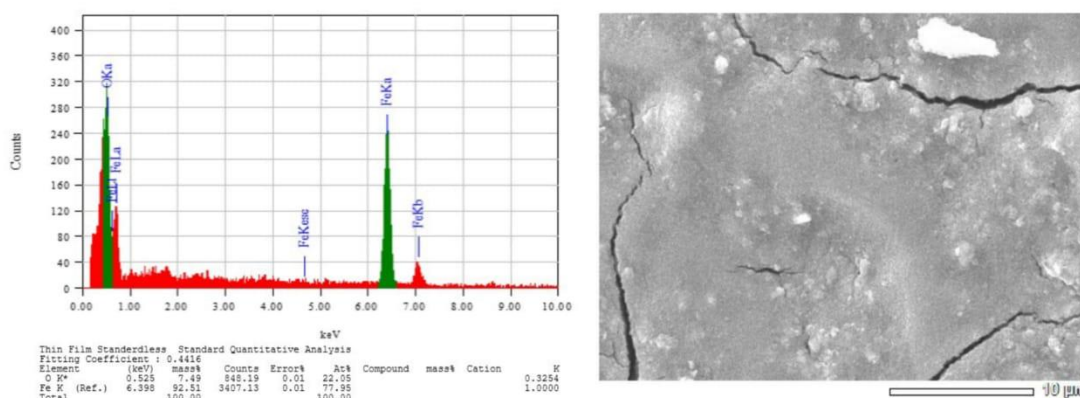


Рисунок 17 – Элементный анализ образца 3

3.3 Результаты БЭТ

Метод БЭТ является методом физической адсорбцией, который описывается математически. Этот метод был открыт Брунауэром, Эмметом и Теллером. В основе метода БЭТ лежит получение зависимости изотермы адсорбции от давления. После нахождения изотермы величину вычисляют с помощью уравнения БЭТ. Измерение в сорбтометрах происходит автоматически. Поэтому экран монитора сразу выдает изотерму адсорбции-десорбции. Также после нахождения удельной поверхности можно с помощью формулы определить средний размер наночастиц.

До начала работы в адсорбер помещают образец, далее нужно провести дегазацию. Дегазацию проводят для очищения поверхности образца от ранее адсорбированных газов. Испытания проходят в три этапа. Сначала устанавливают газовый состав. Потом происходит адсорбция газа-адсорбата. Процесс адсорбции проходит до получения равновесия между содержанием гелия в двух фазах. А точнее в адсорбционной и газовой фазах. После всего этого идет процесс десорбции газа-адсорбата. Для этого образец нагревают до температуры полного удаления газа с поверхности. Также есть такое понятие как детектор теплопроводности. ДТП отвечает за регистрацию изменения объемной доли газа-адсорбата в газовой смеси.



Рисунок 18 - Сорбтометр-М

Для определения удельной поверхности образцов мы применили устройство Сорбтометр-М (рисунок 18). В качестве газа-адсорбата использовали аргон. А гелий служил газом-носителем. С помощью установки сорбтометра проводили измерение удельной поверхности порошков магнетита. В основном сорбтометр служит для измерения удельной поверхности материалов, имеющих дисперсионные и пористые поверхности. Для измерения удельной поверхности используется метод БЭТ. На установке Сорбтометр-М можно одновременно проводить измерение удельной поверхности и подготовку следующего образца, благодаря чему можно сократить время работы на установке. В соответствии увеличивается производительность прибора. [13]

С помощью формулы, указанной ниже, рассчитали средний размер полученных наночастиц магнетита:

$$D = \frac{6}{\rho * S}, \quad (1)$$

где S – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$;
 ρ - теоретическая плотность, $\text{г}/\text{м}^3$.

Так как удельная поверхность первого образца составила 63,99 м²/г, второго образца 63 м²/г и третьего образца 53,02 м²/г. Следовательно средний размер наночастиц полученных образцов составил соответственно 18 нм, 19 нм и 22 нм.

3.4 Рентгеноструктурный анализ

Задачей рентгеноструктурного анализа является получение кристаллической структуры материала.

Рентгеновские лучи впервые были открыты в 1895 году немецким ученым Вильгельмом Рентгеном. Им были открыты лучи, проникающие через непрозрачные препятствия. На самом деле Вильгельм Рентген в это время проводил другой опыт по прохождению тока. Рентгеновские лучи движутся со скоростью света и обладают сверхвысокой энергией. При измерении длины волны рентгеновских лучей можно определить, что они короче длины волны простого света. Из этого может следовать, что они обладают высокой частотностью. Рентгеновские лучи проникают через объекты, обладающие большей плотностью или большим атомным номером. Рентгеновские лучи находятся в промежутке между гамма-лучами и ультрафиолетовыми лучами.

Рентгеновское излучение бывает двух типов: тормозное и характеристическое. Тормозное рентгеновское излучение возникает при торможении быстрых заряженных частиц, при этом уменьшается кинетическая энергия. Характеристическое рентгеновское излучение возникает, когда электроны из внешней оболочки переходят на вакансии, находящиеся на нижних уровнях атома.

Одной из главных отраслей применения рентгеновских лучей является медицина. А именно используются в получении рентгеновских снимков тела человека. С помощью рентгеновских снимков можно определить заболевания легких, переломы костей и наличие опухолей в клетках. Также сейчас рентгеновские лучи используют для сканирования сумок в аэропортах и метро. В научных целях применяются в рентгеноструктурном анализе, что может частично заменить микроскопы при получении структурного анализа материалов. При рентгеноструктурном анализе устанавливается месторасположение отдельных атомов в кристалле. Основой рентгеноструктурного анализа является дифракция рентгеновских лучей. Существует три основных вида проведения рентгеноструктурного анализа: метод Лауэ, рентгенодифрактометрический метод, метод Дебая-Шеррера. Метод Лауэ в основном применяется для исследования монокристаллов. При рентгенодифрактометрическом методе можно одновременно зарегистрировать интенсивность преломленных лучей и их направление. Метод Дебая-Шеррера, или еще называют методом порошков. Этот метод предназначен для исследования структур поликристаллов. [18]

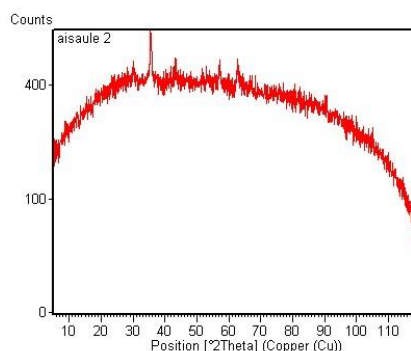


Рисунок 19 – Рентгенограмма полученных образцов

На рисунках 19 и 20 показаны рентгенограммы порошков магнетита. Схемы рентгенограмм были получены на специальном дифрактометре PANalytical X'Pert Pro.

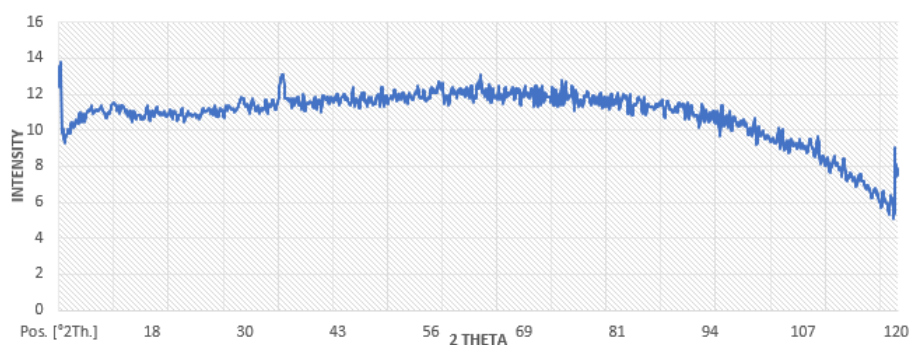


Рисунок 20 – Рентгенограмма полученных образцов

На полученных рентгенограммах можно заметить наличие нескольких не сильно заметных, но значимых пиков. Есть пять основных интенсивных пиков при $2\theta = 30,17^\circ$, $35,46^\circ$, $53,69^\circ$, $57,23^\circ$, 77° , которым соответствуют индексы (220), (311), (422), (511) и (440). [8] После изучения дополнительной литературы можно сделать вывод, что кристаллическая структура наночастицы магнетита соответствует кристаллической структуре шпинели. [9]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно цели дипломной работы были синтезированы наночастицы магнетита методом химического осаждения. Был проведен рентгеноструктурный анализ. Получены графики с интенсивностью дифракционных пиков, которые соответствуют пикам магнетита. Также на сканирующем электронном микроскопе был проведен элементный анализ, который показал, что полученный магнетит состоит из железа и углерода.

Для получения наночастиц магнетита заданных размеров были произведены три режима синтеза. При первом режиме температура нагрева раствора составляла 50 °С. При втором режиме 70°С и при третьем режиме 90°С.

Получены снимки поверхности порошков магнетита на сканирующем электронном микроскопе. Определили средний размер наночастиц во всех трех работах и выявили, что полученные нами частицы обладают нанометровыми размерами. Устройство сканирующего электронного микроскопа не дает точной информации о размерах полученных частиц, но согласно изученным источникам литературы и проделанной работе, частицы магнетита трех режимов имеют различные размеры. При первом режиме синтеза средний размер частиц магнетита составил 70 нм, при втором 100 нм, и при третьем составил 105 нм.

Также определена удельная поверхность на сорбтометре методом БЭТ. Согласно формуле рассчитали средний размер наночастиц полученных образцов, который составил соответственно 18 нм, 19 нм и 22 нм для первого, второго и третьего режимов синтеза.

Так как в ходе работы удалось получить частицы магнетита различных размеров можно сделать вывод, что чем выше температура нагрева раствора, тем из более крупных наночастиц состоит порошок магнетита. В соответствии с задачей дипломной работы можно сделать еще один вывод, что можно получать частицы магнетита заданных размеров меняя температуру нагрева раствора. При первом режиме синтеза были получены наночастицы магнетита с наименьшими размерами. При втором режиме размер наночастиц был крупнее, чем при первом. При третьем режиме синтеза размер наночастиц магнетита являлся наибольшим, также пористость полученного порошка являлась наименьшей. Следовательно, путем дальнейшего увеличения температуры нагрева можно получить частицы размерами более 100 нм, которые называются субмикронными и применяются в диагностике различных болезней.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

СВЧ	Сверхвысокочастотное
ЭМИ	Электромагнитные излучения
ЭМП	Электромагнитное поле
ХК	Химическая конденсация
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
БЭТ	Брунауэра-Эммета-Теллера
XRD	(X-ray photoelectron spectroscopy) рентгенодифракционный анализ
ДТП	Детектор теплопроводности

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тимошенко В.Ю. Фундаментальные основы нанотехнологий // Лекция 1, 2012. – С.3-14.
- 2 Нуреева Д.Н. Нанотехнологии: возникновение и развитие // Статья, 2012. – С.30-33.
- 3 Лесбаев А.Б. Композиционные материалы с суперпарамагнитными добавками, экранирующие СВЧ-излучение // Диссертация на соискание степени доктора, 2018. – С.29-30.
- 4 Густова Т.А., Гусева М.А., Семенов Н.А., Яновский Ю.Г. Влияние условий осаждения из растворов наночастиц магнетита на их размер // Статья, 2012. – С.62-68.
- 5 Рудковская П.Г. Новые бифункциональные органические лиганды для модификации наночастиц золота и магнетита и гибридные материалы на их основе: синтез, свойства, возможности применения // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 2015. – С.95-117.
- 6 Гришечкина Е. Магнитный ответ «плохим клеткам» // Электронная версия на сайте <https://www.nkj.ru/archive/articles/28713/>.
- 7 Рукин В.В., Рюмина Л.В., Фофанов А.А., Акименко В.Б., Манегин Ю.В., Блажене Л.В., Куленис А.А. Способ получения магнетита // Статья, 2014. – С.2-4.
- 8 Umair B., Md. Fazle A., Mohd. Sajid One-pot synthesis of magnetite based polymeric-inorganic nanocomposite: Structural, morphological, spectroscopic and enzyme immobilization studies // Colloid and Interface Science Communications, 2021. – Vol.40. – p.100337.
- 9 Heryanto H., Dahlang T. The correlations between structural and optical properties of magnetite nanoparticles synthesised from natural iron sand // Ceramics International, 2021. – Vol.47. – P.16820-16827.
- 10 Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М. Синтез суперпарамагнитных наночастиц магнетита // Химия и технология неорганических материалов, 2010. – С.45-49.
- 11 Вориводина М.В., Шабанова И.А. Магнитные наночастицы: исследование структурных особенностей // Современные материалы, техника и технологии, 2018. – С.94-98.
- 12 Тюрикова И.А., Демидов А.И. Влияние температуры на свойства системы Fe_3O_4 – маннит – вода // Естественные и инженерные науки, 2018. – С.188-194.
- 13 Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота // Методическая разработка, 2006. – С.13-17.
- 14 Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татарина Э.С. Наноматериалы и нанотехнологии // Методические указания, 2013. – С.4-7.

- 15 Гареев К.Г., Лучинин В.В., Мошников В.А. Магнитные наноматериалы, получаемы химическими методами // Бионанотехнологии и нанобиоматериаловедение, 2013. – С.2-11.
- 16 Верная О.И., Шабатин В.П., Шабатина Т.И. Низкотемпературный синтез наночастиц магнетита // Статья, 2018. – С.384-386.
- 17 Novoselova L.Yu. Nanoscale Magnetite: New Synthesis Approach, Structure and Properties // Applied Surface Science, 2020. – Vol.539. – p.148275.
- 18 Alderton D. X-Ray Diffraction // Encyclopedia of Geology, 2021. – P.520-531.
- 19 Adrian R., Sylwester L., Mariola K., Piotr G., Mateusz L., Dariusz., Rafal B. Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. – Vol.607. – p.125446.