

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

Сулеймен Ажар Достанкызы

Синтез нанокompозитов методом жидкофазного горения

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5B071000 – 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

ИФД-р философии

(PhD)



_____ Р.Е. Бейсенов
« » мая 2021г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Синтез нанокompозитов методом жидкофазного горения»

по специальности 5B071000 – Материаловедение и технология новых
материалов

Выполнила:

Сулеймен А.Д

Рецензент:

Заведующий лабораторий
PhD



_____ Султанов Ф. Р.

« » 2021г.

Научный руководитель:

Сениор-лектор,
PhD



_____ Лесбаев А.Б

« » 2021г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ 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
«» мая 2021г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающейся: Сулеймен Ажар Достанкызы

Тема: Синтез нанокompозитов методом жидкофазного горения.

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 экспериментальным исследованиям процесса синтеза наночастиц магнетита с заданными размерами методом жидкофазного горения.

Краткое содержание дипломного проекта:

а) получение наноразмерные частицы магнетита на основе нитрат железа и лимонной кислоты методом жидкофазного горения;

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

в) изучение результатов исследований

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей) 12 рисунков

Рекомендуемая основная литература:

- 1 Лесбаев А.Б. Композиционные материалы с суперпарамагнитными добавками, экранирующие СВЧ-излучение // Диссертация на соискание степени доктора, 2018. – С.29-30.
- 2 Egorova E.M. Biological effects of silver nanoparticles. In: "Silver nanoparticles: properties, characterization and applications". (Ed. by Audrey E. Welles).// New York: Nova Science Publishers. 2010. P.221-258.
- 3 Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003.

ГРАФИК
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Общая характеристика и свойств порошков магнетита	25.01.21 – 17.02.21	Изучение литературы по теме дипломной работы
Синтез нанокompозитов методом жидкофазного горения	17.02.21 – 09.04.21	Проведение экспериментальных работ
Исследование структурные и физические свойств наночастиц магнетита	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 указанием относящихся к ним разделов проекта

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

Научный руководитель Лесбаев А.Б

Задание приняла к исполнению обучающаяся Сулеймен А.Д

Дата

« » 2021г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс кіріспеден және төрт тараудан, 35 бет, 19 пайдаланылған әдебиет көздерінен тұрады.

Зерттеу объектісі: Сұйық фазалы жану нәтижесінде алынған магнетиттің нанобөлшектері.

Мақсаты: Көрсетілген өлшемдер мен суперпарамагниттік қасиеттері бар магнетит нанобөлшектерін алу.

Өзектілігі: Сұйық фазалы жану жолымен нанобөлшектерді синтездеу синтезделген нанобөлшектердің мөлшерін реактивтер концентрациясын өзгерту арқылы басқаруға мүмкіндік беретіндігін көрсететін зерттеулер. Алынған бөлшектердің тазалығы және әдістің өндіруге қабілеттілігі нанобөлшектерді өнеркәсіптік ауқымда өндіруге мүмкіндік береді.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из 35 страниц, 19 использованных источников литературы, работа состоит из введения и четырёх глав.

Объект исследования: Наночастицы магнетита, полученные методом жидкофазного горения.

Цель работы: получение наночастиц магнетита с заданными размерами,обладающих суперпарамагнитными свойствами.

Актуальность работы: Исследования показывающие, что синтез наночастиц методом жидкофазного горения позволяют регулировать размеры синтезируемых наночастиц путем варьирования концентрации реагентов. Чистота полученных частиц и технологичность метода позволяет производить наночастицы в промышленных масштабах.

ABSTRACT

The graduation project 5 chapters, 35 pages, 19 used literature sources.

Research object: Nanoparticles of magnetite obtained by liquid-phase combustion.

Project aim: Obtaining magnetite nanoparticles with specified dimensions and superparamagnetic properties.

Actuality of the work: Studies showing that the synthesis of nanoparticles by liquid-phase combustion makes it possible to control the size of the synthesized nanoparticles by varying the concentration of reagents. The purity of the obtained particles and the manufacturability of the method allows the production of nanoparticles on an industrial scale.

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	10
1	ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	11
	Синтез из наноматериалов с использованием различных методов	
1.1	Свойства нанокompозитов	11
1.1.1	Методики приготовления многофункциональных наноматериалов	11
1.1.2	Синтез нанокompозитов	12
1.1.3	Золь – гель синтез	12
1.1.4	Полимеризованный комплексный метод	15
1.1.5	Химическое осаждение из паровой фазы	16
1.1.6	Метод жидкофазного горения	16
1.2	Термическая стабильность	19
1.2.1	Полимерные нанокompозиты	21
1.2.2	Новые наноматериалы на основе металлов	22
1.2.3	Катализаторы	23
	Выводы по главе	23
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	24
2.1	Синтез нанокompозитов методом жидкофазного горения	24
2.1.1	Получение нанокompозитов методом жидкофазного горения	24
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	28
3.1	Результаты БЭТ	28
3.1.1	Работа с СЭМ	30
3.1.2	Рентгеноструктурный анализ	32
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	33
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	34

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозиты вызвали огромный интерес из-за их улучшенных механических свойств, стабильности размеров, термической / химической стабильности и электропроводности. Было обнаружено, что наноструктуры имеют большое значение из-за присущих им свойств, таких как большое отношение площади поверхности к объему, и таких инженерных свойств, как пористость, стабильность и проницаемость. Композиционный материал может достигать многофункциональности, комбинируя соответствующие желательные характеристики различных материалов, чтобы сформировать новый материал, имеющий широкий спектр желаемых свойств. Эти свойства включают определение жидкости / газа, самовосстанавливающуюся нано / микроструктуру, инициатор/ингибитор катализа, а также биомедицинскую инженерию. [1]

Цель работы

Целью дипломной работы являлось получение наночастиц магнетита с заданными размерами методом жидкофазного горения.

В соответствии с целью дипломной работы были поставлены следующие задачи:

1. Отработка процесса синтеза наночастиц магнетита с заданными размерами, обладающими суперпарамагнитными свойствами, методом жидкофазного горения.
2. Получить образцы наночастиц магнетита методом жидкофазного горения.
3. Исследовать структурные и физические свойства наночастиц магнетита, полученных методом жидкофазного горения.

Объект исследования

Наночастицы магнетита, полученные методом жидкофазного горения.

Предмет исследования

Физические и структурные свойства, морфология и фазовый состав наночастиц магнетита.

Методы исследования

Теоретический анализ, изучение литературы, наблюдение.

Научная новизна

Многофункциональные нанокompозиты, сочетающие в себе достоинства двух или более основных материалов, получили большое внимание из-за их синергии или улучшенных свойств по сравнению с их базовыми аналогами.

Теоретическая значимость

Нанокompозиты — это новое поколение новых материалов, которые образуются путем смешивания одного или нескольких разнородных материалов в наномасштабе с целью управления и разработки новых и улучшенных структур. [2]

Практическая значимость

Применительно (Freedonia 2008), потребление нанокompозитов в 2018 году в США показал 150 000 тонн в год. Рост в этой области будет однозначно снижением цен на наноматериалы, удвоением объемов производства и решением технических вопросов, касающихся их массового производства.

1 Синтез из наноматериалов с использованием различных методов

1.1 Свойства нанокompозитов

1.1.1 Методики приготовления многофункциональных наноматериалов

Качество нанокompозитов обуславливается не только от отдельных используемых компонентов, но также от морфологии и характеристик поверхности раздела. Усовершенствованные свойства, такие как улучшенная стойкость к трению и истиранию, прочность к загрязнению, супергидрофобность, супергидрофильность, перенос тепловой энергии, электронный и ионный перенос и перенос жидкости, проявляемые нанокompозитами по сравнению с отдельными материалами, делают их привлекательными для широкого спектра инженерных приложений.[3] Ожидается, что к 2025 году рынок нанокompозитов составит 9 миллиардов долларов США, а объемы производства приблизятся к 5 миллионам тонн. Прогнозируемые нанокompозиты на основе товарных пластиков, таких как полипропилен, полиэтилен и ПВХ, будут доминировать на рынке. Развивая процесс изготовления и сокращая размер дисперсии второй фазы нанометровыми масштабами, можно улучшить механические свойства композитов, такие как сопротивление адгезии, прочность на изгиб, ударную вязкость и твердость. В области многофункциональных наноматериалов значительные усилия были сосредоточены на системах на основе благородных металлов путем иммобилизации благородного металла на различных неорганических / органических носителях для получения желаемых функциональных наноматериалов. Кроме того, были предприняты усилия по нанесению благородных металлов на полупроводниковые оксиды металлов, такие как TiO_2 , и наноматериалы с высокой проводимостью, такие как УНТ, с использованием любых поверхностно-активных веществ или линкеров. Хорошо известно, что в наномасштабе физические, химические и биологические свойства материалов принципиально и часто неожиданно отличаются от их соответствующих объемных аналогов из-за квантового ограничения.

Например, наночастицы золота и серебра характеризуются своей сильной способностью поглощать видимый свет на определенных длинах волн, которые зависят от размера и формы наноматериалов. Твердые вещества с размером наночастиц не могут быть получены традиционными методами просто потому, что реагенты не смешиваются в атомном масштабе.

1.1.2 Синтез нанокомпозитов

Гидротермальный синтез [4] - один из известных методов, используемых для осаждения однофазных/многофазных оксидов металлов/полупроводников непосредственно из их соответствующего гомогенного / гетерогенного раствора.

Гидротермальный синтез — это одностадийный процесс, предпочтительный для получения нескольких одно- / многофазных оксидов и фосфатов (.Из-за своей простоты и универсальности гидротермальный синтез также используется для выращивания монокристаллов от изумрудов, рубинов, кварца до александрита. Этот метод также используется для получения наноматериалов для производства энергии и защиты окружающей среды, начиная от сенсibilизированных красителями солнечных элементов и заканчивая катализом.

1.1.3 Золь – гель синтез

Коллоидный раствор, по другому называют еще «золь» используется в золь-гель синтезе для получения соединения. Который состоит из состоящего металла или металлоидного элемента, окруженного соответствующими лигандами (гель). Этот процесс приводит к производству множества нанокристаллических оксидов металлов, сплавов и композитов металл. Золь-гель синтез обеспечивает большой контроль параметров процесса, что приводит к синтезу различных оксидов металлов.

Золь-гель метод - это разновидная методика получения наноматериалов. Этот метод основан на том, что сначала берут золь, а затем переносят золь в гель.

Используя золь-гель метод, можно получать пористые структурные вещества, нанопокрyтия, волокнистые и монолитные структуры, сетки которых расположены хаотично или неравномерно (рисунок 1).

Процесс состоит из нескольких этапов:

Этап 1. Зольобразование - гидролиз и поликонденсация мономерных соединений кремния.

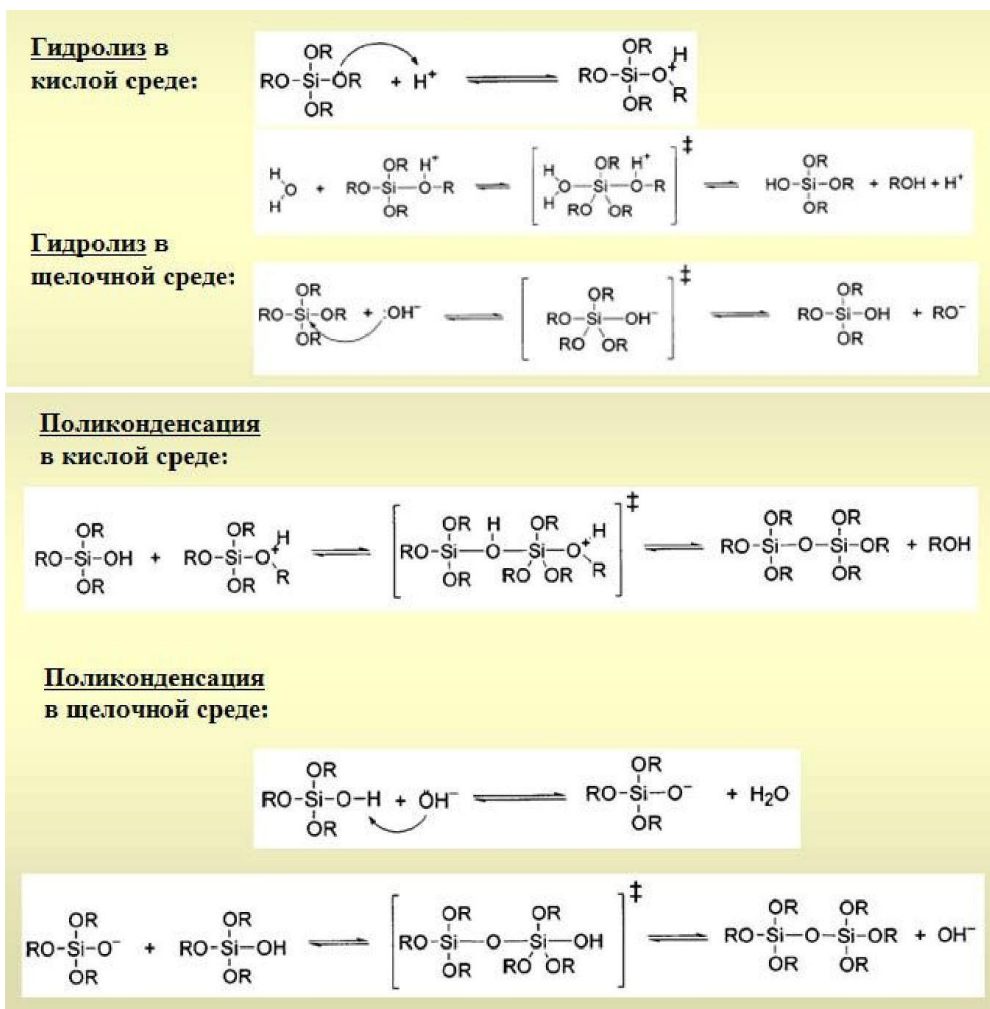


Рисунок 1- Формирование геля

На этом этапе происходит формирование пространственной решетки геля. При этом происходит резкое повышение вязкости раствора. Структура сетки зависит от рН среды. Гидролиз в кислой среде происходит быстрее, чем поликонденсация. Поэтому на начальных этапах образуется значительное количество цепочек, а затем происходит разветвление цепей и их горизонтальное соединение.

3 этап - гель-износ. Сжатие решетки, герметизация гелевой структуры и отделение растворителя от геля. Этот этап может занять несколько дней.

Первоначально образуются отдельные частицы оксида кремния. Далее идет их слияние с образованием крупных пористых структур.

Изначально в материале формируется небольшое количество отверстий с большим диаметром. Насчет явления синерезиса геля размер пор увеличивается, и при этом они становятся тоньше.

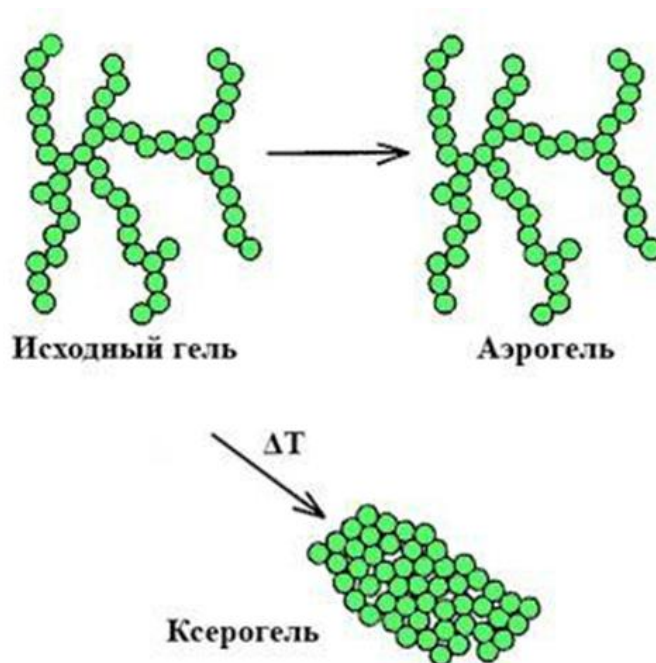


Рисунок 2- Исчезновение жидкости из сетчатой структуры геля

Поскольку удаление растворителя будет совершаться при высоких критических условиях, то происходит образование воздушного геля. Затем высушивание проводится при высоких температурах, то образуется прочная структура – ксерогель (рисунок 2)

Шаг 5. Опираясь на термическом уплотнении геля, уменьшении пористости и среднего размера оставшихся пор.

Шаг 6 - Стеклоанне остекление. Количество и размер отверстий существенно уменьшаются, а изделие обогащает свойства простого сплошного стекляннго корпуса (рисунок 3).

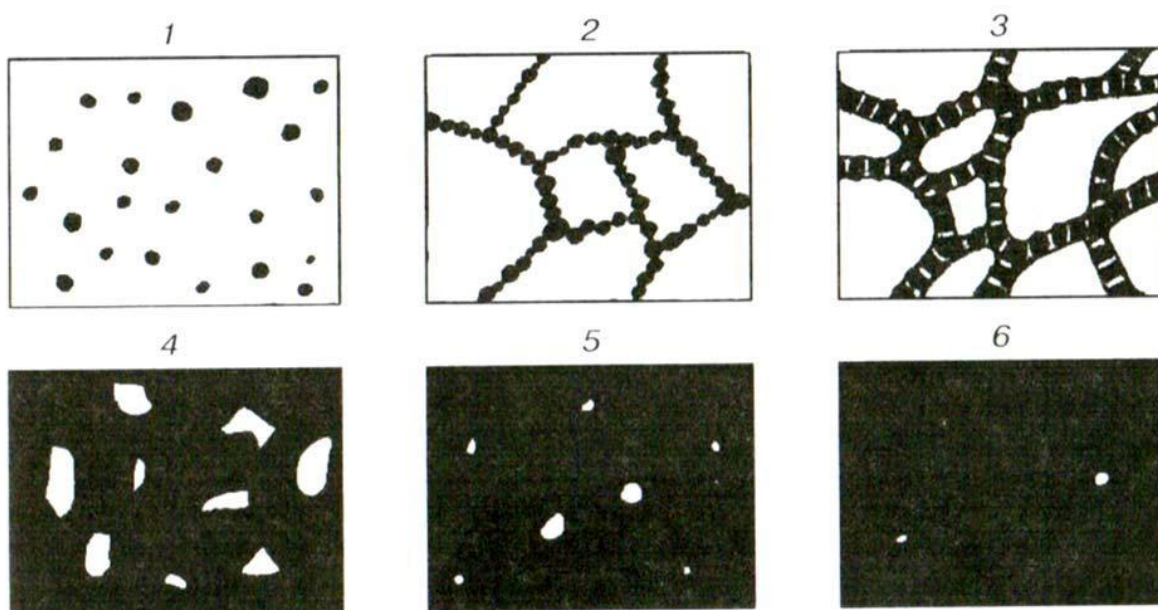


Рисунок 3- Этапы золь-гель метода:

1 - образование золя; 2 - внешний вид геля; 3 - износ геля; 4 - сушка; 5 - термическое уплотнение; 6 - остекление.

Достоинство этого метода в том, что полученный следственно такой наноматериал устойчив к высоким температурам, износостойкий, долговечный и обладает иными уникальными свойствами. Более того, такие материалы обладают широкий спектр применения.

Недостатками метода являются нехватка монодисперсности получаемых частиц, невозможность приобретения одномерных и двумерных наноструктур, недостижимость синтеза пространственно-упорядоченных структур.

1.1.4 Полимеризованный комплексный метод

Влажный химический метод с использованием полимерного предшественника был применен для получения большого разнообразия керамических оксидов.

Такой процесс показывает несколько преимуществ для синтеза керамических порошков, таких как прямой и точный контроль стехиометрии, одинаковое смешивание многокомпонентов в молекулярном масштабе и однородность. Метод широко применяется для синтеза диэлектрических, флуоресцентных, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и катализаторов. Этот метод также лучше всего для нанесения оксидных пленок в качестве покрытий, например, наноструктурированного электрода в солнечных элементах, синтезированных красителем, и литий-ионных батареях.

1.1.5 Химическое осаждение из паровой фазы

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) может привести к осаждению пленки твердого материала на нагретой поверхности в результате химической реакции в паровой фазе. Универсальный процесс может привести к нано / микроструктурированным покрытиям, порошков, волокон, а также многофазных соединений из металлов, оксидов металлов, а также неметаллические элементы, такие как углерод и кремний. Преимущество CVD заключается в высокой производительности за счет высокой скорости осаждения, а также в производстве одно- / многофазных наноматериалов. Процессу CVD уделяется огромное внимание из-за возможности массового производства наноматериалов; тем не менее, механизм кинетики синтеза порошка для этого метода до сих пор полностью не известен.

1.1.6 Метод жидкофазного горения

Метод жидкофазного горения выделяется легкостью осуществления, достоинствами является быстрота и экономия энергии. Этот процесс применяется при производстве высокочистых и однородных порошков наночастиц разных материалов. Этот метод является всеобщим для синтеза просторного диапазона наночастиц, в том числе порошки оксида алюминия нан метрового размера, как заяляют в своей работе Патил и Мимани. При синтезе жидкофазным горением обычно используют соли, нитраты, сульфаты металлов и карбонаты в качестве окислителей и восстанавливающих реагентов, в качестве топлива глицин, сахароза, или другие водорастворимые углеводы. Синтезируемый порошок обычно представляет собой комбинацию оксидов металлов и требуется последующая обработка для получения однофазных продуктов.

Метод жидкофазного горения основан на принципе того, что реакция инициируется нагреванием, после чего происходит самоподдерживающаяся экзотермическая реакция, в результате которого образуется конечный продукт в виде порошка. Преимущество этого метода в возможности быстрого производства однородных ультрадисперсных порошков. Поскольку это экзотермический процесс сопровождающийся высокой скоростью выделения тепла, он взрывоопасен и должен осуществляться при соблюдении определенных мер безопасности. [5]

Свойства нанокompозитов

Наноразмерные оксиды железа, особенно магнетит (Fe_3O_4), имеют множество потенциальных применений, таких как добавки для пигментов, катализаторов, фотокатализаторов, медицинского применения и охраны окружающей среды. Наноматериалы с магнитными свойствами представляют научный и технологический интерес из-за их повышенной намагниченности (по сравнению с более объемными материалами), что позволяет быстро и легко удалять их из реакционной среды. Они также широко используются в качестве шаблонов для других наноструктур и в качестве внешних прикрепленных частиц в биомедицинских приложениях например, адресная доставка лекарств [6], терапия гипертермией [7], и в процессах окружающей среды, таких как очистка сточных вод. [8]

Подготовка наночастиц магнетита, покрытых кремнеземом, для потенциального применения основана в основном на магнитно-индуцированной гипертермии. Кроме того, в условиях *in vivo* кремнеземное покрытие наночастиц оксида железа предотвращает агрегацию и осаждение магнитных наночастиц, защищает от деградации, обеспечивает дальнейшую функционализацию поверхности, а также может обеспечить эффективную экскрецию. Вторым распространенным применением наночастиц магнетита с твердыми кремнеземными оболочками является их добавление в нанокompозиты, например, в цементы. Для этой цели наномагнетитовые частицы и аморфные структуры кремнезема ядро-оболочка могут усиливать пуццолановый и нуклеационный эффект вокруг них и ускорять гидратацию цемента. Структура ядро-оболочка наночастиц магнетита-кремнезема перспективна в области охраны окружающей среды для таких применений, как адсорбция отходов и фотокатали. Кроме того, кремнеземное покрытие позволяет функционализировать наночастицы оксида железа с различными функциональными группами через различные силаны. В настоящем исследовании сообщается о термической и химической стабильности твердых наночастиц магнетита, покрытых кремнеземом, в отношении наночастиц магнетита, покрытых мезопористым кремнеземом, и наночастиц магнетита приштита.

Термическая стабильность

Термогравиметрический анализ много раз применяется для того, чтобы определить термическую стабильность полимеров. В результате улетучивания продуктов полимера, получившихся при термическом анализе определяется мерой как функция от подъема температуры. Неокислительное разложение случается тогда, когда нагревание материала осуществляется в потоке инертного газа (скажем, гелия или азота) одновременно как присутствие в газовой среде кислорода позволяет дать возможность протекания реакций окислительного разложения.[9]

Термостабильность слоистого сшитого полидиметилсилоксана с содержанием 10 % органомодифицированного монтмориллонита была обнаружена в сравнении с ненаполненным сшитым полидиметилсилоксаном. [S.D. Burnside, E.P. Giannelis, Chem. Mater. 7 (1995) 1597]. Эксперимент показал, что разница промеж температурами, при которых достигалась 50%ная потеря массы заполненной и незаполненной композиции составляла 140 град. по Цельсию(рисунок 4).

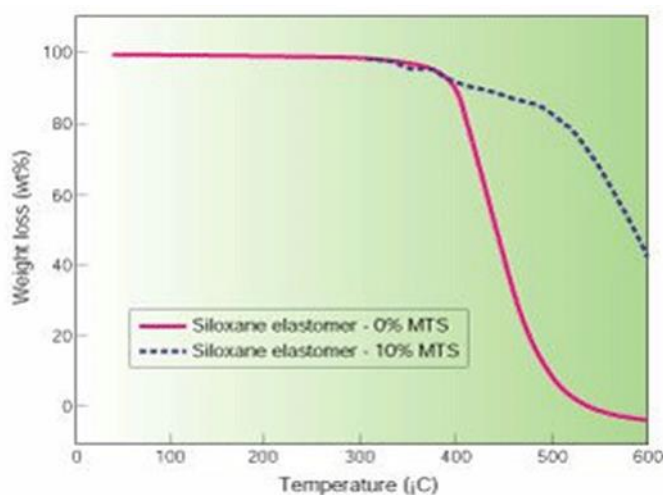


Рисунок 4 - ТГА сшитого полидиметилсилоксана помимо прибавления наполнителя и с содержанием 10 % органомодифицированного монтмориллонита

Большое улучшение термостойкости нанокompозита достигается за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения как ровного результата трудной проходимости, присуще для слоистых нанокompозитов. Обычно получаемые промышленностью антипирены, такие, как гидроксид алюминия или галогенсодержащие антипирены представляются достаточно эффективными.

Но высокие концентрации антипиренов, не содержащих галогенов, которые необходимо для получения эффекта ослабления пламени неблагоприятно влияют на физико-механические свойства самих полимеров. В то же время, галогенсодержащие полимеры считаются как неподходящие во многих странах мира по экологическим соображениям. Более того, прибавление в полимеры многих антипиренов ставит к образованию при тлении чрезвычайных количеств ядовитого моно оксида углерода и золы.

Наноконпозиты обладают в значительной степени много преимуществ перед традиционными антипиренами. Как наполнителей употребляются значительно малые количества модифицированных слоистых силикатов. Следственно, механические свойства у них такие же, как и у ненаполненных полимеров. Утилизация наноконпозитов очень легко, при этом наноконпозиты не имеют в составе галогенов и считаются как экологически дружественная альтернатива.[10]

Механизм подавления пламени при помощи введения слоистых силикатных наноконпозитов возникает на формировании углистого слоя и его структуре. Углистый слой выделяет базовый полимер от источника тепла и появляется, тем самым, барьер, уменьшающий выделение летучих продуктов в процессе горения. Однако укрощение пламени представляет собой касательно новой сферой использования наноконпозитов, как наполнителей они очень важны для приобретения относительно огнестойких полимеров с усовершенствованными свойствами. Соединение органоглинозёмов с иными антипиренами-наполнителями, такими, как гидроксид алюминия, также доказывают многообещающие свойства.

1.2 Классификация многофункциональных наноматериалов

1.2.1 Полимерные нанокомпозиты

Полимерные нанокомпозиты привлекли значительный интерес из-за их улучшенных свойств, то есть огнестойкости, механических, электрических и термических свойств и т.д. Было исследовано несколько методов получения нанокомпозитов, таких как органическая и неорганическая полифункционализация, самоорганизация, полимеризация и т. д. Для полимерных нанокомпозитов были приняты различные методы определения характеристик, такие как дифракция рентгеновских лучей и спектрометрия, световая и электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, ядерный магнитный резонанс и масс-спектрометрия с соответствующими специальными измерительными приборами для достижения / предполагаемого свойства.

Добавление наночастиц в полимерную матрицу было наиболее распространенным методом получения полимерных нанокомпозитов. Диоксид титана (TiO_2) исследовался в течение последнего десятилетия как один из кандидатов в наночастицы для композитов из-за его научного и технологического значения сообщили о двойном подходе *insitu* к получению ПЭТ / диоксида титана (TiO_2) нанокомпозиты, обладающие огнезащитными свойствами, с повышенной механической прочностью. Значительная огнезащитная способность композита была продемонстрирована улучшенными значениями предельного кислородного индекса (LOI) и испытания на вертикальное горение по сравнению с голым ПЭТ. Кришна и др. показали, что поверхностные гидроксильные группы нанокристаллов могут быть дополнительно адаптированы с различными функциональными молекулами, что делает их потенциальными многофункциональными платформами для обнаружения, восприятия и сбора энергии в биологических, а также неорганических системах. Кришна и др. достигается наносекундная импульсная лазерно-индуцированная самоорганизация за счет спонтанного формирования структуры в несмешивающихся двухслойных жидких пленках Ag и Co. Полученные двухслойные структуры могут изменять знаки межмолекулярных взаимодействий, которые, в свою очередь, изменяют режим связанных деформаций и характеристики формирования рисунка, что приводит к регулируемым свойствам. [11]

1.2.2 Новые наноматериалы на основе металлов

Новый металлический наноматериал находит применение во множестве передовых приложений, от энергетики до термотерапии. Изготовленные наноматериалы обычно характеризуют с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии кругового дихроизма, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и УФ-видимой спектроскопии. Эти наноматериалы включают серебро и золото, которые обладают уникальной способностью преобразовывать свет в тепло и, как недавно было обнаружено, чрезвычайно применимы для лечения опухолей. Опухоли можно лечить либо с помощью высвобождения лекарств, вызываемого нагревом, когда лекарства хранятся внутри наночастиц, либо с помощью фототермической терапии, которая включает тепловое повреждение клеток и тканей, содержащих наночастицы. Эти магнитные наноматериалы в присутствии переменного тока или магнитного поля претерпевают колебания своих магнитных свойств, что приводит к изменению тепловой энергии. Измерение тепловой энергии проводилось с помощью высокочастотной нагревательной машины. Радиочастоты обычно используются для создания флуктуаций магнитных наночастиц из-за значительной глубины проникновения по сравнению с магнитными полями. Магнитные наночастицы служат двойной цели, поскольку их можно обнаружить с помощью магнитно-резонансной томографии (МРТ), что позволяет исследователям отслеживать их движение внутри человеческого тела во время лечения. Дополнительно улучшили магнитные свойства наноматериалов за счет создания наночастиц ядро-оболочка, имеющих сердцевину из одного типа магнитного материала, окруженную оболочкой из материалов другого типа. Было обнаружено, что эти наночастицы ядро-оболочка в 34 раза более эффективны в производстве тепла от падающих радиочастотных волн, чем один основной материал, например, магнитные наночастицы оксида железа, используемые в исследованиях МРТ. Другая их функциональность включает превосходные противораковые свойства против опухолей у мышей по сравнению с обычным противораковым препаратом доксорубицином. [12]

1.2.3 Катализаторы

Многофункциональные наноматериалы могут служить этой цели, обеспечивая такие функции, как специфическая кристаллическая структура, контролируемая пористость, большая площадь поверхности, улучшенные электронные структуры и интерфейсы (т.е. критически важные для оптимального поглощения света и разделения зарядов), улучшенная механическая стабильность, а также особые магнитные свойства. необходим для катализа. Помимо длинноволнового плазмонного резонанса около 750–800 нм, композитные частицы проявляли пик поглощения 400 нм и два пика флуоресценции около 580 и 630 нм, соответствующие связи Yb-NP. Полученные нанокompозиты генерировали синглетный кислород при возбуждении на длине волны 630 нм и выделяли тепло при лазерном облучении на длине волны плазмонного резонанса (750–800 нм). Усиленное уничтожение клеток HeLa наблюдалось при инкубации с нанокompозитами и облучении светом с длиной волны 630 нм. Кроме того, преимуществом изготовленных конъюгатов была полоса ИК-люминесценции от 90 до 1060 нм, предоставленная Yb³⁺-ионы связанного Yb-NP. Этот метод был использован для контроля накопления и биораспределения композитных частиц у мышей с опухолями карциномы Эрлиха в сравнительном исследовании с внутривенной инъекцией свободных молекул Yb-NP. Многофункциональный нанокompозит представляет собой привлекательную тераностическую платформу для одновременной ИК-люминесцентной диагностики и фотодинамической терапии благодаря Yb-NP и для плазмонной фототермической терапии благодаря наноклеткам Au-Ag. [13]

Выводы по главе

Уникальные и интересные свойства наноструктурированных материалов, обусловленные квантовым ограничением носителей заряда в малых размерах, привели к появлению значительных желаемых свойств. Эти желательные свойства включают улучшенные электрические, химические, а также механические свойства по сравнению с их объемным аналогом. Эти желаемые свойства привели к множеству приложений, от биоинженерии до катализа, а также от датчиков до возобновляемых источников энергии.

Разнообразные наноматериалы от органических дендримеров, липосом, золота, углерода, полупроводников и кремния до оксидов металлов уже были изготовлены и исследованы во многих областях науки, включая химию, материаловедение, физику, медицину и электронику.

В этой статье процессы синтеза наноматериалов, а также их применение систематически анализируются, чтобы дать тщательный анализ лежащего в основе явления. Несмотря на успех этих наноматериалов, процесс их синтеза может иметь недостатки, такие как многоступенчатый синтез, использование токсичного многофункционального агента, высокая стоимость производства, высокотемпературный синтез и длительное время синтеза.

Таким образом, разработка простого, экологичного и экономичного метода изготовления многофункциональных наноматериалов остается сложной задачей. Тем не менее, необходимо провести исследования для изготовления этих многофункциональных наноматериалов с индивидуализированными функциями путем связывания наноразмерных структур с макроскопическими функциональными свойствами, чтобы выдерживать экстремальные условия эксплуатации. В статье охарактеризованы актуальные разработки в области наноматериалов. [14]

2 Экспериментальная часть

2.1 Синтез нанокompозитов методом жидкофазного горения

2.1.1 Получение нанокompозитов методом жидкофазного горения

Наночастицы магнетита были получены методом жидкофазного горения, который является простым и эффективным способом синтеза. Наночастицы - это частицы которые имеют размер от 1 до 100 нанометров и объединяют нескольких десятков молекул в одной частице. Вещества в таком виде приобретают новые удивительные свойства. В качестве исходных компонентов были использованы нитрат железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и лимонная кислота ($C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$) (рисунок 5) аналитической чистоты, без дальнейшей очистки. Изменение соотношения топлива к окислителю изменяет pH исходного раствора и влияет на дисперсность получаемого конечного продукта. Соотношение нитрата металла к лимонной кислоте составляло 1:1.

Для начала эксперимента мы использовали следующие химические приборы и оборудования: термометр, аналитические часы, термостойкие колбы объемом 1 литр, измерительная посуда, делительная воронка, плитка, магнит. Также защитные оборудования: очки и перчатки. [15]

Процесс жидкофазного горения можно наблюдать по уравнению:

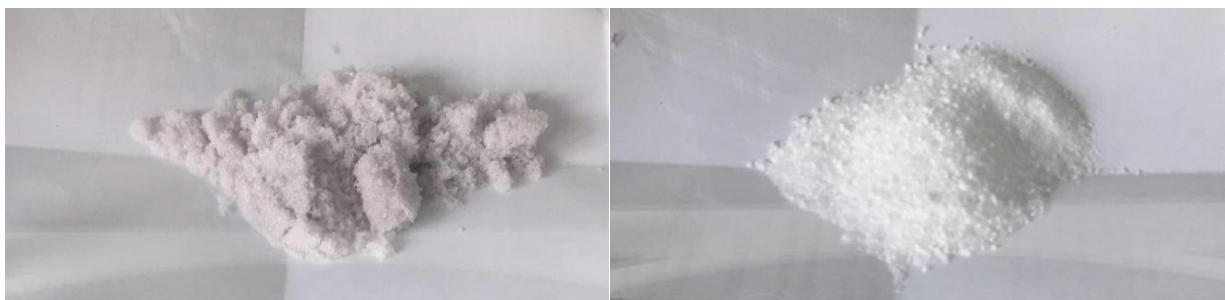
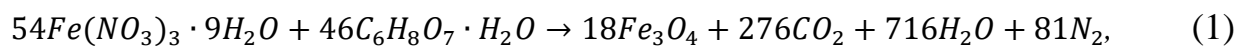


Рисунок 5 – Нитрат железа и лимонная кислота

В колбе растворяли 20,2 г нитрата железа в 10 мл дистиллированной воды. В другой колбе растворяли 15 г лимонной кислоты в 10 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешали между собой в термостойкой колбе до однородности. Колба обязательно должна быть изготовлена из термостойкого стекла. Подготовила весы чтобы измерить вес продуктов.

В первом случае рассчитывали количество нитрата железа ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) и лимонной кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot 6H_2O$). Соотношение составляло 1:1 нитрата металла к лимонной кислоте. Во втором случае, рассчитывали количество нитрата железа и глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) также при соотношении 1:1. По отдельности растворяли в 10 мл дистиллированной воды и тщательно размешивали 20 минут. Полученный раствор налили в плоскодонную колбу и закрыли резиновой пробкой двумя патрубками. Первая патрубка для подачи аргона, вторая для отходящего газа. Сначала закрытую колбу продували аргоном для удаления воздуха, это для того чтобы сохранились свойства конечного продукта, чтобы кислород не вступал в реакцию с воздухом при повышенной температуре.

При процессе кипения наблюдалось газовое выделение. На 30 минуте пена спала. При температуре 150 С (для соотношения 1:1) и при температуре 190 С (для соотношений 1:1) выходил пар при испарении воды. После выхода воды при температуре 390 происходило самовозгорание раствора, с образованием конечного продукта в виде черного порошка (рисунок 6).



а)исходный раствор; б)процесс кипения; в) темная смесь;

г) образование конечного продукта (порошок Fe_3O_4)

Рисунок 6- Полученные растворы



Рисунок 7-Полученные порошки магнетита

Полученные наночастицы магнетита были исследованы XRD-анализом, сканирующей электронной микроскопией, измерена удельная поверхность методом БЭТ (рисунок 7).

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Результаты БЭТ

Метод БЭТ (англ. BET method) — метод, которым математически описывается физическая адсорбция, а именно в БЭТ происходит многослойная, или послойная адсорбция.

Основоположниками и теми, кто открыл этот метод являются Брунауэр, Эммет и Теллер. Для применения метода БЭТ следует учесть следующие допущения: поверхность адсорбента должна быть однородной; взаимодействие адсорбент–адсорбат сильнее, чем адсорбат-адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация [16].



Рисунок 8- Сорботометр-М

Для определения удельной поверхности образцов мы применили устройство Сорбтометр-М (рисунок 8). 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. [17]

Формула для определения средних размеров наночастиц:

$$D = \frac{6}{\rho * S}, \quad (2)$$

где ρ - теоретическая плотность, г/м³;

S - удельная поверхность, м²/г.

Так как удельная поверхность первого образца составила 21,55 м²/г, второго образца 22,45 м²/г. Следовательно средний размер наночастиц полученных образцов составил соответственно 50 нм, и 53 нм.

Вывод анализа БЭТ: Размер наночастиц варьируется от 1 до 100 нанометров. Получили наночастицы размером 50 нм и 53 нм. Значит они являются наночастицами.

3.1.1 Работа с СЭМ

Сканирующий электронный микроскоп [18] — это прибор, позволяющий получить увеличенное изображение поверхности образца. Однако особенностью сканирующего электронного микроскопа от обычных других микроскопов является то, что сканирование происходит сфокусированным пучком электронов. (рисунок 9).



Рисунок 9- Сканирующая электронная микроскопия

Из принципиальной схемы сканирующего электронного (рисунок 10) можно понять, что система микроскопа включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования, камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, а также систему откачки, необходимую для создания вакуума в микроскопе. Вакуум в пушке микроскопа необходим для того, чтобы электрон долетел от источника до образца и не столкнулся с молекулами воздуха.

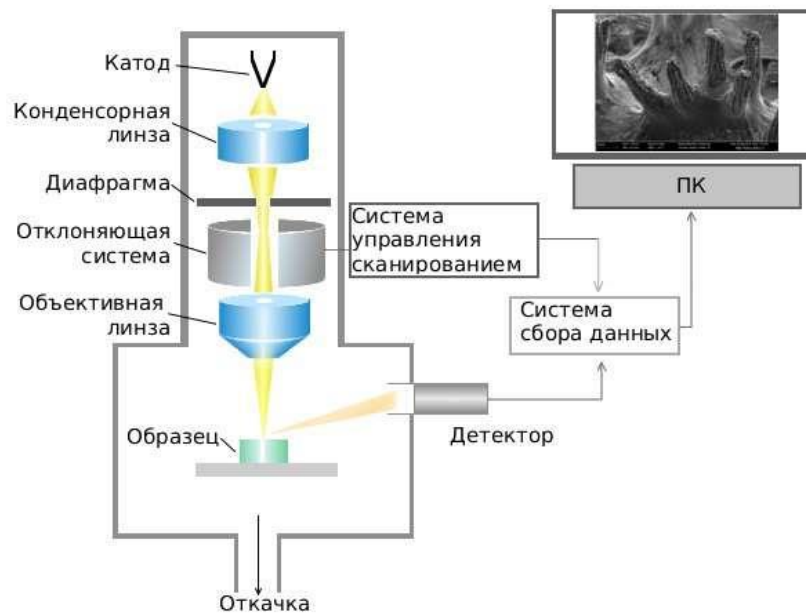


Рисунок 10- Принципиальная схема СЭМ

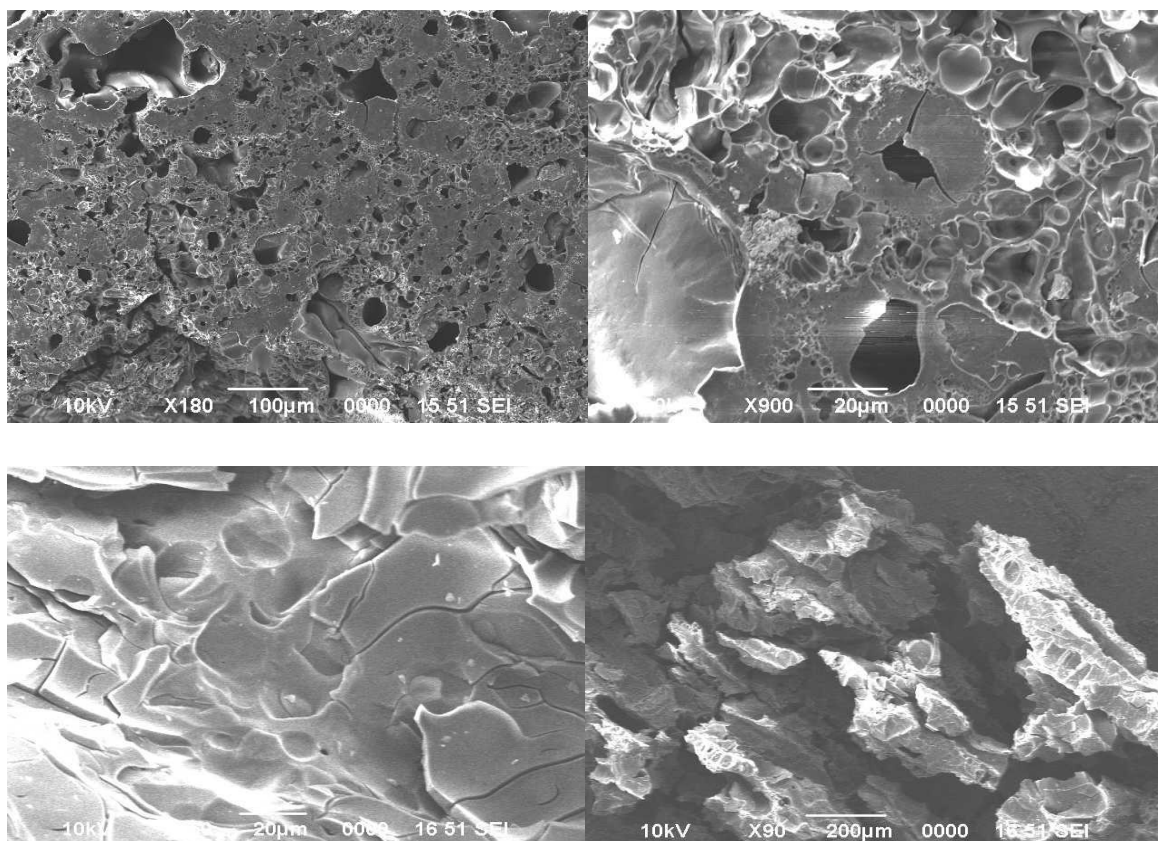


Рисунок 11-Снимки поверхности

Вывод: удалось получить снимки поверхности (рисунок 11).

3.1.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (рентгенодифракционный анализ) — это один из дифракционных методов, с помощью которого можно исследовать структуру вещества. Для получения рентгеноструктурного анализа происходит явление дифракции рентгеновских лучей.

Дебай и Шеррер являются первыми кто открыл и изучил метод рентгеноструктурного анализа. Лауэ было открыто, что при данном методе происходит дифракция рентгеновских лучей, далее Вульф и Брэгг теоретически обосновали данное явление.

С помощью рентгеноструктурного анализа можно определить атомную структуру вещества, её размеры, форму, а также определить группу симметрии кристалла.

Так как данный метод определения структуры является простым, универсальным и относительно дешевым, то именно поэтому рентгеноструктурный анализ до сих пор является самым распространенным методом. [19].

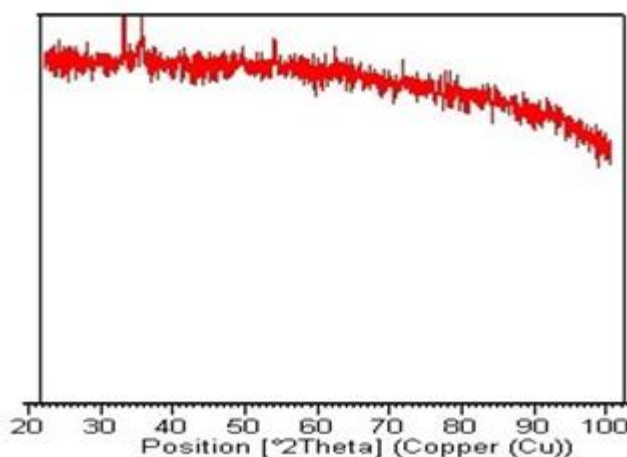


Рисунок 12- Рентгенограмма полученных образцов

Был сделан литературный обзор о пиках магнетита полученного методом жидкофазного горения. Сравнив результаты можно прийти к выводу что они соответствуют при $2\theta=30,30^\circ$, $35,20^\circ$, $36,75^\circ$, $54,20^\circ$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены наноразмерные частицы магнетита методом жидкофазного горения, обладающие суперпарамагнитными свойствами.
2. По результатам измерения удельной поверхности методом БЭТ рассчитаны средние размеры наночастиц: (для соотношений концентрации горючее/окислитель 1:1,1:1) $D = 50$ нм, $D = 52$ нм.
3. Удельная поверхность образцов были исследованы с использованием СЭМ, метода анализа БЭТ.
4. Размер наночастиц варьируется от 1 до 100 нанометров. Получили наночастицы размером 50 нм и 53 нм. Значит они являются наночастицами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Muller H., Opitz C., Skala L. // *J.Mol.Catal.* 1989. V.54. P.189.
- 2 Нанотехнологии и наноматериалы в медицине. Сборник материалов XIX (82) сессии Общего собрания РАМН. М.: ОАО «Издательство «Медицина». 2008.
- 3 Metal clusters in catalysis. (Gates B.C., Guezi L., Knosinger H., eds.). N.Y.: Elsevier. 1986.
- 4 Pomogailo A.D. *Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes.* Amsterdam: Gordon and Breach Sci.Publ. 1998.
- 5 Лесбаев А.Б. Композиционные материалы с суперпарамагнитными добавками, экранирующие СВЧ-излучение // Диссертация на соискание степени доктора, 2018. – С.29-30.
- 6 K.S.S.R. Challa, M. Faruq, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, *Adv Drug Deliv Rev.* 63, 9 (2011) 789–808
- 7 S.F. Medeiros, A.M. Santos, H. Fessi, A. Elaissari, Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications, *Int. J. Pharm.* 403 (2011) 139–161
- 8 C. Santhosh, P. Kollu, S. Doshi, M. Sharma, D. Bahadur, M.T. Vanchinathan, P. Saravanan, B. Kime, A.N. Grace, Adsorption, photodegradation and antibacterial study of graphene–Fe₃O₄ nanocomposite for multipurpose water purification application, *RSC Adv.* 4 (2014) 28300
- 9 Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез и применение. // *Нанотехника.* 2004. №1. С. 15-26.
- 10 Тезисы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т.2. М.: Граница. 2007.
- 11 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия. 2000.
- 12 Украинцев В.Б., Хохряков К.А., Соболев Н.З. и др. Некоторые примеры применения катализаторов на основе наноразмерного палладия и наноуглеродных материалов в гидрировании. // *Нанотехника.* 2005. №4. С.78.
- 13 Cuenya B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. // *Thin Solid Films* V.518. P.3127.
- 14 Евстигнеева Р.П., Пчелкин В.П. Лиганды БАВ в нанохимии серебра и золота. // *Химико-фармацевтический журн.* 2006. Т.40. С.34.
- 15 Лесбаев А.Б. Композиционные материалы с суперпарамагнитными добавками, экранирующие СВЧ-излучение // Диссертация на соискание степени доктора, 2018. – С.29-30.

- 16 Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. 1. — М.: ИЛ, 1948. — 783 с.
- 17 Смирнов Андрей Валентинович, Толкачев Николай Николаевич. метод БЭТ // Словарь нанотехнологических терминов.
- 18 M. von Ardenne. Das Elektronen-Rastermikroskop // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 108 (9-10) :553-572, 1938
- 19 Полищук В. Р. Как разглядеть молекулу. — М., Химия, 1979. — Тираж 70000 экз. — С. 243—280