

Государственное автономное учреждение дополнительного образования
«Детский технопарк «Кванториум»

Научно-исследовательский проект
исследование способов получения наночастиц магнетита различной морфологии в
качестве составляющей основы Fe-Cu-Cr гетерогенных структур

Выполнил: Анисимов Валерий Николаевич

Брянск 2023

Содержание

Введение	3
1 Теоретическая часть	4
1.1 Анализ литературных источников информации	4
1.2 Анализ патентных источников информации	5
2 Практическая часть.....	7
2.1 Получение наночастиц магнетита методом окисления гидроксида железа (II) на воздухе.....	7
2.2 Изготовление кластеров на основе наночастиц магнетита в виде направленных нанонитей.....	11
Заключение.....	15
Список литературы.....	16

Введение

В настоящее время нанохимия магнитных материалов является одним из наиболее динамично развивающихся направлений нанотехнологий, которое привлекает повышенное внимание со стороны исследователей различных направлений научной деятельности. Сегодня применение наночастиц, обладающих магнитными свойствами, ограничено несколькими областями науки и техники, из которых можно выделить 2 основных направления: медицина и микроэлектроника. Вместе с тем морфология получаемых частиц в основном представлена шарообразной и кристаллической структурой. Помимо прочего, известно, что магнетит обладает достаточно сильной сорбционной активностью к ионам меди и хрома. Применение таких гетерогенных структур в совокупности с изменением морфологии частиц Fe_2O_3 в сторону получения в виде направленных кластеров открывает новые направления эффективного применения магнетита в области получения материалов с уникальными свойствами.

Целью работы является исследование способов получения наночастиц магнетита различной морфологии в качестве составляющей основы Fe-Cu-Cr гетерогенных структур.

Предмет исследования – методы синтеза магнитных наночастиц.

Объект исследования – наночастицы магнетита.

Основные задачи:

1. Выполнить литературный анализ в соответствии с тематикой научно-исследовательской работы.
2. Рассчитать массовое соотношение исходных компонентов для выполнения синтеза наночастиц магнетита.
3. Получить магнетит в виде наночастиц методом окисления гидроксида железа (II) на воздухе.
4. Синтезировать кластеры на основе наночастиц магнетита в виде направленных нанонитей.

Научная новизна работы заключается в углублении теоретических познаний в области получения наночастиц магнетита различной морфологии.

Практическую значимость результатов исследований составляют дополнительные практические представления о методах синтеза наночастиц магнетита для расширения направлений его эффективного применения в области получения материалов с уникальными свойствами.

1 Теоретическая часть

1.1 Анализ литературных источников информации

Основным принципом синтеза наночастиц является инициация химической реакции и последующий контроль над процессами, протекающими в продукте. Успех – получения монодисперсных наночастиц с желаемым составом и формой, напрямую зависит от понимания сути технологии. Первоначальным методом, давшим хорошие результаты, был термический метод синтеза наночастиц халькогенидов кадмия в координирующих растворителях, разработанный в МТИ. Получение различных монодисперсных наночастиц осуществлялось изменением условий проведения реакций. В дальнейшем этот метод получил широкое распространение, и в последние годы были разработаны пути, позволяющие обходиться без высокотоксичных и нестабильных на воздухе соединений [1].

Следует выделить два получивших широкое распространение подхода:

- метод микроэмульсий (обратные мицеллы);
- гидролиз (дегидратационное соосаждение).

В процессе получения наночастиц возникает проблема с их стабилизацией. Наночастицы обладают высокой поверхностной энергией, и для них трудно подобрать инертную среду. Поэтому на поверхности каждой из наночастиц всегда имеются продукты ее хим. модификации, они существенно влияют на свойства наноматериала. Это важно в случае магнитных частиц, модифицированный поверхностный слой которых имеет иные магнитные характеристики, нежели ядро частицы, и взаимодействие внутренних атомов с внешними может привести к серьезным изменениям в магнитном поведении наночастиц [2].

Применение магнетита:

- изделия из плавленого магнетита используют в качестве электродов для некоторых электрохимических процессов;
- в ювелирной промышленности этот камень применяют не очень часто. Обычно из него изготавливают бусы, браслеты, четки. Магнетит подходит для изготовления и женских, и мужских украшений;

- наиболее актуальной областью применения магнитных жидкостей на основе керосина и олеиновой кислоты является машиностроение, а именно: замена обычных подшипников на подшипники из магнитной жидкости.

- магнитная жидкость позволяет создавать более эффективные электродинамические громкоговорители (динамики) с повышенным уровнем громкости или пониженным на 35% энергопотреблением

- высокая эффективность применения магнитных жидкостей, для утилизации железосодержащих производственных отходов, для «магнитной» очистки воды от нефтепродуктов.

- магнитную гипертермию в борьбе со злокачественными новообразованиями используют уже более 20 лет: наночастицы магнетита локализуют в области опухоли и нагревают в переменном магнитном поле до 42—43°C, в результате чего опухолевые клетки гибнут, а здоровые остаются неповреждёнными [3].

1.2 Анализ патентных источников информации

Наиболее распространенными методами получения магнетита является осаждение солей железа раствором аммиака, при этом образуются коллоидные растворы частиц с различными размерными характеристиками.

Известен способ получения кристаллов магнетита (описание изобретения к патенту RU 2668440, МПК С30В 29/16, С30В 29/60, А61К 33/26, А61К 49/06, В82В 3/00, В82У 5/00, В82У 40/00 заявлено 27.12.2017, опубликовано 01.10.2018) [4], включающий перемешивание октадецена с $C_{54}H_{99}FeO_6$ или $Fe(C_5H_7O_2)_3$ в концентрациях 0,02-0,10 моль/л и $C_{18}H_{34}O_2$ и $NaC_{18}H_{33}O_2$ при концентрациях 0,02-0,10 моль/л и 0,06-0,20 моль/л, соответственно, подогрев реакционной смеси до 70 °С и выдерживание при постоянной температуре 30 мин, дополнительный нагрев в атмосфере инертного газа с 70 до 320 °С при скорости 2-6 °С/мин, выдержке при данной температуре от 25 до 60 мин и последующее охлаждение до комнатной температуры в течение от 30 до 120 мин, выполняемые в атмосфере инертного газа, добавление в полученную смесь C_3H_8O в количестве от 200 до 400 % ее объема с отделением кристаллов магнетита, после чего выполняют измельчение полученных кристаллов в неполярном высококипящем органическом растворителе на основе $(C_6H_5CH_2)_2O$, $C_{18}H_{36}$ и $C_6H_{15}N$, до достижения концентрации 3,20-15,5 мг/мл по магнетиту с содержанием $C_{18}H_{34}O_2$ и $NaC_{18}H_{33}O_2$ при концентрациях 0,02-0,10 моль/л и 0,06-0,20 моль/л соответственно, прогрев полученной смеси до температуры

от 290 до 350 °С в атмосфере инертного газа при скорости от 2 до 6 °С/мин и дальнейшим введением в нагретую смесь по каплям раствора $C_{54}H_{99}FeO_6$ в неполярном высококипящем органическом растворителе концентрацией от 0,04 до 0,50 моль/л в течение от 1 до 10 ч и последующим охлаждением полученной смеси до комнатной температуры в течение от 30 до 120 мин, выполняемыми в атмосфере инертного газа, с повторным добавлением C_3H_8O с выделением кристаллов магнетита [4].

Недостатки описанного способа заключаются в высокой трудоемкости и сложности процесса получения магнетита, с применением большого количества реактивов, а так же необходимости использования атмосферы инертного газа.

Так же существует способ получения наночастиц магнетита (варианты) (описание изобретения к патенту RU 2610506, МПК C01G 49/08, B82B 3/00, B82Y 30/00 заявлено 21.12.2015, опубликовано 13.02.2017) [5], включающий метод высокотемпературного восстановительного гидролиза соединений железа (III), растворимых в гликолях, выполняемый в среде $C_2H_6O_2$ с участием стабилизатора и осадителя на основе поверхностно-активных веществ, полимеров и полиэлектролитов, отличающийся тем, что осадителем является соль щелочных металлов и низших карбоновых кислот, при этом $(C_2H_3COOH)_n$, $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{19}H_{42}BrN$, полиэтиленгликоль, применяются как стабилизаторы, а исходным раствором служит смесь, содержащую воду от 0,6 до 8,0 об.%, соль щелочного металла и низшей карбоновой кислоты в мольном отношении $Fe^{3+}/\text{соль карбоновой кислоты}$ – от 1/3 до 1/15, и стабилизатор в мольном отношении $Fe^{3+}/\text{стабилизатор}$ равному от 5/1 до 10/1, и остальное этиленгликоль. Полученную смесь нагревают до температуры от 150 до 190 °С и выдерживают в данном температурном режиме до осаждения магнетита. Способ получения наночастиц магнетита отличается тем, что осадителями являются соли щелочных металлов и низших карбоновых кислот, а исходным раствором – смесь, включающая воду в количестве 3 об.%, соль щелочного металла и низшей карбоновой кислоты в мольном отношении $Fe^{3+}/\text{соль карбоновой кислоты}$ – 1/9, и этиленгликоль – остальное, подготовленную смесь нагревают до температуры 175 °С и выдерживают в данном температурном режиме до полного осаждения магнетита.

К недостатку этого способа относится применение в качестве растворителя этиленгликоля, который относится к 3 классу токсичности, горючим веществам с температурой вспышки паров 120 °С и температурой самовоспламенения 180 °С, что требует особых условий проведения работ с четким контролем температуры реакционной смеси [5].

Таким образом, в ходе выполненного патентного анализа установлено, что общим результатом применения различных методов синтеза магнетита является неконтролируемое выпадение в раствор коллоидных кристаллов различной морфологии, при этом применяются токсичные химические вещества различных классов опасности.

2 Практическая часть

2.1 Получение наночастиц магнетита методом окисления гидроксида железа (II) на воздухе

Как известно из литературных источников при окислении гидроксида железа (II) достаточно часто возможно образование других его оксидных соединений. Вместе с тем на первой стадии этого процесса формируется гидроксид железа (III), который неустойчив и переходит в альфа-метагидроксид железа. Появление в растворе высоких концентраций $\alpha\text{-FeO(OH)}$ изменяет направление процесса формирования Fe_2O_3 , либо переходит в стадию появления кристаллогидратов магнетита с различной устойчивостью к дегидратации. При этом в случае смены направления реакции образуются частицы со слабыми магнитными свойствами, а в случае гидратации частицы больших размеров.

В работе предлагается механизм формирования наночастиц магнетита близкого к стехиометрическому составу в результате окисления гидроксида железа (II) Fe(OH)_2 кислородом воздуха.

Получение Fe(OH)_2 осуществляли методом осаждения сернокислого железа гидроксидом натрия с образованием в ходе ионообменной реакции целевого продукта. Химическая реакция протекает по следующему уравнению



Для этого в мерной колбе 100 см³ готовили раствор $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,1М (рисунок 2.1). Расчет массы навески реактива выполняли по формуле

$$m = M \cdot C \cdot V, \quad (2.2)$$

где m – масса навески вещества, г;

M – молярная масса вещества, г/моль;

C – концентрация раствора, моль/дм³;

V – объем раствора, дм³.

$$m = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 278,0146 = 2,7801 \text{ г} .$$

Из уравнения 2.1 известно, что для образования 1 моля $\text{Fe}(\text{OH})_2$ необходимо 1 моль FeSO_4 и 2 моля NaOH . Как известно, молярная масса гидроксида натрия равна $M(\text{NaOH}) = 39,997$ г/моль. Его вес, необходимый для протекания реакции, определяли методом составления пропорций

$$278,0146 \text{ г/моль} - 79,994 \text{ г/моль}$$

$$2,7801 \text{ г} - x \text{ г};$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,7999 \text{ г} .$$

Раствор гидроксида натрия готовили в мерной колбе объемом 100 см³, с этой целью в колбу, наполненную дистиллированной водой примерно на треть объема, переносили, при помощи высушенной стеклянной воронки, навеску реактива, взвешенную точно до 4 знака. Для точного массового переноса вещества бюкс для взвешивания промывали над воронкой, которую так же обмывали дистиллированной водой. Затем колбу доводили до метки, закрывали пробкой и перемешивали содержимое (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Растворы, приготовленные для проведения эксперимента

Реакционный раствор с осажженным $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (рисунок 2.2) фильтровали через бумажный фильтр, после чего промывали до полного удаления сульфат ионов SO_4^{2-} . Наличие в фильтрате SO_4^{2-} определяли качественной реакцией с использованием сернокислого свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Для этого готовили раствор концентрацией 0,1М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В предварительно подготовленный химический стакан объемом 150 см³ помещали 100 см³ дистиллированной воды, отмеренной пипеткой Мора, и растворяли 3,312 г реактива (рисунок 2.1). Зная молярную массу $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ равную 331,2 г/моль, массу навески реактива вычисляли из формулы 2.2.

$$m = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 331,2 = 3,312 \text{ г} .$$

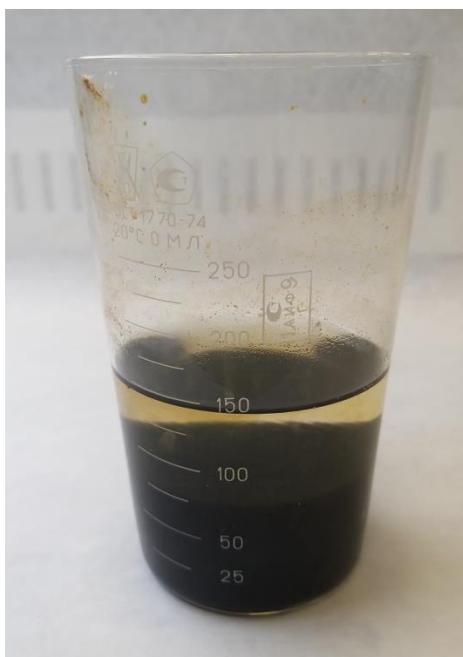


Рисунок 2.2 – Раствор с осажженным $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Изготовленный раствор сернокислого цинка по каплям добавляли к фильтрату, в результате чего, при наличии в нем ионов SO_4^{2-} , выпадал белый осадок сернокислого свинца PbSO_4 (рисунок 2.3).



Промывание вели до момента прекращения выпадения осадка при добавлении в фильтрат раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Промытый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ оставляли на фильтре высыхать при нормальных условиях в течение 24 часов. В результате формировался магнетит Fe_2O_3 с достаточно высокими магнитными свойствами (рисунок 2.4).



Рисунок 2.3 – Фильтрация и промывание осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ с выполнением качественной реакции на присутствие сульфат-ионов



Рисунок 2.4 – Частицы магнетита

Частицы магнетита помещали в химический стакан, наполненный раствором стабилизатора частиц, в качестве которого применялась олеиновая кислота с

концентрацией 0,1М. Зная плотность и молярную массу олеиновой кислоты $\rho(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2) = 0,895 \text{ г/см}^3$, $M(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2) = 282,46 \text{ г/моль}$, объем 0,1 моля вычисляли из зависимости 2.4

$$V = \frac{n \cdot M}{\rho} \quad (2.4)$$

где n – количество вещества, моль;

M – молярная масса вещества, г/моль;

ρ – плотность вещества, г/см³.

$$V = \frac{0,1 \cdot 282,46}{0,895} = 31,6 \text{ см}^3$$

Объем $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, который необходимо смешать со 100 см³ дистиллированной воды для достижения заданной концентрации составит 3,16 см³.

Fe_2O_3 помещенный в раствор $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ подвергали ультразвуковому воздействию с частотой 35 кГц, в результате чего получали наночастицы магнетита с адсорбированными на их поверхности молекулами поверхностно-активного вещества в виде олеиновой кислоты, для улучшения агрегативной устойчивости продукта.

2.2 Изготовление кластеров на основе наночастиц магнетита в виде направленных нанонитей

Как известно, магнетит является эффективным сорбентом для ионов таких металлов как медь и хром [6]. Обладая высокими магнитными свойствами, при получении из магнетита наноструктур в виде нитей открываются широкие перспективы в области создания направленных композиционных хромово-медно-магнетитовых покрытий с уникальными свойствами.

Магнетит получали при помощи реакции взаимодействия азотнокислого калия KNO_3 , гидроксида калия KOH и сернокислого железа FeSO_4 по следующему уравнению



Для выполнения реакции в химических стаканах объемом 150 см³ готовили по 100 см³ растворов KOH с концентрацией 1,5М, KNO_3 концентрацией 2М и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 1М (рисунок 2.5). Массы навесок реактивов вычисляли по формуле 2.2.

$$m(\text{KOH}) = 56,1056 \cdot 1,5 \cdot 0,1 = 8,4158 \text{ г};$$

$$m(\text{KNO}_3) = 101,1032 \cdot 2 \cdot 0,1 = 20,2206 \text{ г};$$

$$m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 278,0146 \cdot 1 \cdot 0,1 = 27,8015 \text{ г}.$$

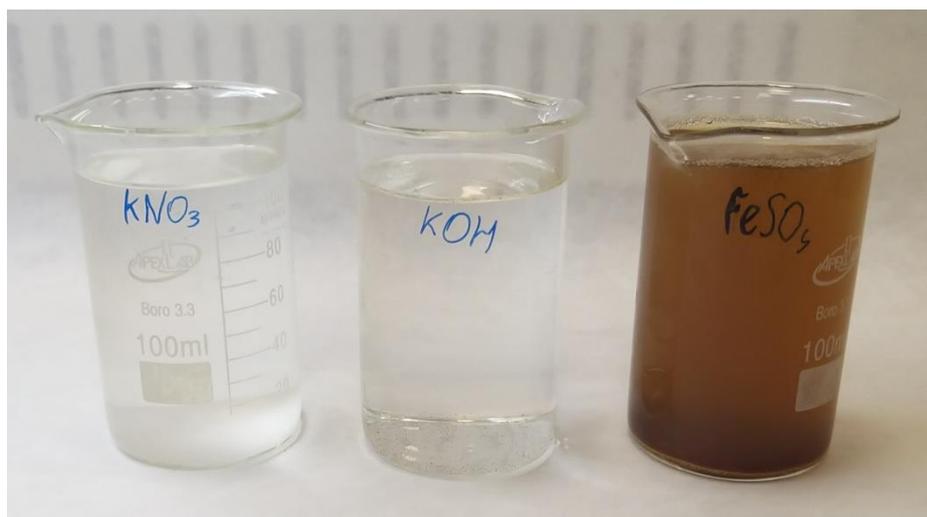


Рисунок 2.5 – Растворы исходных веществ для получения магнетита

Затем при помощи мерного цилиндра отмеряли 700 см^3 дистиллированной воды, которую помещали в химический стакан из термостойкого стекла объемом 1000 см^3 . Приготовленные растворы реактивов для получения магнетита смешивали в этом стакане, в результате чего наблюдали образование темного осадка магнетита Fe_3O_4 (рисунок 2.6).

Раствор нагревали до постоянной температуры $90 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 1 часа, после чего смешивали со 100 см^3 2 % раствора поливинилпирролидона и подвергали ультразвуковой обработке при частоте 35 кГц в течение 10 минут. Реакционный сосуд с образовавшимися наночастицами Fe_3O_4 прогревали 30 минут при температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$, затем раствор охлаждали и промывали полученный магнетит при помощи метода магнитной сепарации раствором KOH концентрацией $0,05\text{M}$ и этанолом для удаления побочных продуктов реакции (рисунок 2.7).



Рисунок 2.6 – Смешивание растворов исходных реактивов с образованием магнетита Fe_3O_4



Рисунок 2.7 – Магнитная сепарация и промывка Fe_3O_4

С целью создания нитевидной структуры, состоящей из наночастиц магнетита в качестве закрепителя использовали агарозу – линейный полисахарид, обладающий ярко

выраженным свойством образования гелей. Для этого раствор агарозы, содержащий 0,1 г вещества в 10 см³ дистиллированной воды, помещали в водяную баню при температуре 90 °С, способствующую интенсификации процессов диссоциации (рисунок 2.8). Затем градуированной стеклянной пипеткой отбирали 0,5 см³ суспензии наночастиц магнетита, которую смешивали с раствором агарозы, после чего производили его ультразвуковую обработку в течение 10 минут. Полученную смесь пипеткой Пастера переносили на предметное стекло, предварительно нагретое до температуры 70 °С, и устанавливали в магнитное поле до высыхания при нормальных условиях. В результате были получены образцы нанонитей магнетита, пригодные для дальнейшего исследования (рисунок 2.9).



Рисунок 2.8 – Приготовление раствора агарозы

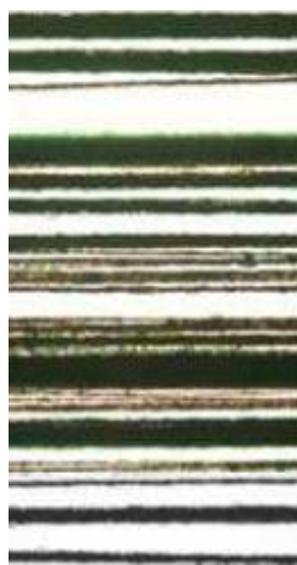


Рисунок 2.9 – Оптическая микроскопия полученных образцов магнитных нитей на основе наночастиц магнетита

Заключение

В литературном анализе, проведенном по теме научно-исследовательской работы, рассмотрены основные методы получения наночастиц и их применения в различных областях деятельности.

В ходе патентного анализа установлено, что общим результатом применения различных методов синтеза магнетита является неконтролируемое выпадение в раствор коллоидных кристаллов различной морфологии, при этом применяются токсичные химические вещества различных классов опасности.

В работе осуществлен механизм формирования наночастиц магнетита близкого к стехиометрическому составу при помощи окисления гидроксида железа (II) кислородом воздуха. Выполнен расчет массового соотношения исходных компонентов реакционной смеси для наиболее оптимального протекания процессов синтеза Fe_2O_3 . Наночастицы магнетита получены при помощи метода ультразвукового диспергирования коллоидных кристаллов в водном растворе стабилизатора агрегативной устойчивости – олеиновой кислоты.

Установлено, что магнетит является эффективным сорбентом ионов меди и хрома, что открывает уникальные возможности создания гетерогенных структур Fe-Cu-Cr, при этом изменение морфологии их магнитной основы может способствовать получению материалов с уникальными свойствами. Вследствие указанных причин разработан метод изготовления кластеров на основе наночастиц магнетита в виде направленных нанонитей. Методом осаждения соли железа в щелочном растворе, а так же методом ультразвуковой обработки кристаллов Fe_2O_3 в растворе стабилизатора частиц при частоте 35 кГц получены наночастицы магнетита с адсорбированными на их поверхности для предотвращения агрегации поверхностно-активным веществом поливинилпирролидоном. Посредством помещения изготовленных частиц в гель агарозы для образования между ними кластерных связей, ультразвуковой обработки и воздействия магнитного поля сформированы направленные нанонити магнетита, пригодные для дальнейшего исследования.

Таким образом, все цели и задачи научно-исследовательской работы выполнены в полном объеме.

Список литературы

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – № 74. – С. 539-574.
2. Баранов Д. А., Губин С. П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // Радиоэлектроника, наносистемы, информационные технологии. – 2009. – Т. 1. - № 1-2. – 129-147/
3. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости. - М.: Мир, 1993. – 272 с.
- 4 Способ получения кристаллов магнетита: пат. 2668440 Рос. Федерация: МПК С30В 29/16, С30В 29/60, А61К 33/26, А61К 49/06, В82В 3/00, В82У 5/00, В82У 40/00 / Мажуга А.Г., Низамов Т.Р., Уварова В.И.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технический университет МИСиС.. – № 2017146341; заявл. 27.12.2017; опубл. 01.10.2018, Бюл. №28. – 8 с.
5. Способ получения наночастиц магнетита (варианты): пат. 2610506 Рос. Федерация: МПК С01G 49/08, В82В 3/00, В82У 30/00 / Гришечкина Е.В., Досовицкий А.Е., Михлин А.Л.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Государственный ордена трудового красного знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ». – № 2015154755; заявл. 21.12.2015; опубл. 13.02.2017. – Бюл. №5. – 11 с.
6. Сорбция ионов меди из водного раствора частицами наноразмерного магнетита / О.Д. Ленников [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – С.165-171