

На правах рукописи

Мурадова Айтан Галандар кызы

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ЗАДАННЫМ
РАЗМЕРОМ ДЛЯ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ
И МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва 2013

Работа выполнена на кафедре нанотехнологии и наноматериалов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор
Юртов Евгений Васильевич
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
заведующий кафедрой нанотехнологии и наноматериалов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шабанова Надежда Антоновна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
профессор кафедры коллоидной химии

доктор химических наук, профессор
Попов Виктор Владимирович
Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ (НИЯУ МИФИ),
старший научный сотрудник отраслевой научно-исследовательской лаборатории

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского (ГЕОХИ РАН)

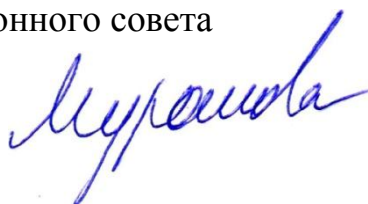
Защита состоится «17» сентября 2013 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д212.204.11 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц - зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «16» августа 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Наночастицы оксидов железа и магнитные жидкости являются традиционным объектом коллоидной химии.

Наночастицы оксидов железа вследствие их доступности, высокой технологичности процессов получения и низкой токсичности для организма человека являются перспективными материалами для промышленности и медицины. Наночастицы оксидов железа в составе нанокompозитных покрытий и магнитных жидкостей находят применение в аэрокосмической промышленности, военной технике, строительстве, робототехнике и др. В медицине они могут быть использованы как переносчики биологически активных и лекарственных веществ, контрастные материалы для магниторезонансной томографии, биосенсоры и пр.

Для получения наночастиц, в основном, используют физические и химические методы. Физические методы, как правило, требуют высоких энергозатрат, что увеличивает стоимость конечного продукта. Использование химических, в частности, жидкофазных методов позволяет снизить себестоимость готового продукта, а также, в ряде случаев, имеет определенные технологические преимущества, например, возможность химическими методами контролировать размер и форму наночастиц, получать наночастицы с узким распределением по размерам, что необходимо для получения устойчивых магнитных жидкостей и качественных композитных покрытий.

Актуальным является использование в качестве дисперсионной среды магнитных жидкостей вазелинового масла, что делает перспективным применение таких коллоидных систем в медицине, а использование в этом качестве ракетного горючего представляет интерес для применения в ракетно-космической технике.

Несмотря на большое количество работ, посвященных этой теме, многие аспекты получения наночастиц оксидов железа с заданным размером и структурой требуют дальнейшего исследования. В связи с этим задача разработки новых или усовершенствование уже существующих методов получения наночастиц оксидов железа с заданными размерами и магнитными характеристиками является в настоящее время актуальной.

Целью работы являлось разработка методик получения наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с заданным размером; дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, устойчивых к агрегации и седиментации; исследование их свойств.

Поставленная цель и анализ литературных данных по использованию жидкофазных методов для получения наночастиц оксидов железа определили необходимость решения следующих задач:

- изучение влияния различных параметров (концентрации исходных реагентов, температуры реакционной среды, природы растворителей) на размер наночастиц оксидов железа при использовании методов соосаждения, сонохимического и «старения»;
- модифицирование используемых методик получения наночастиц оксидов железа для получения наночастиц с заданным размером;
- определение структуры и магнитных характеристик полученных наночастиц оксидов железа, выявление размерных эффектов;
- получение устойчивых к агрегации и седиментации дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с вазелиновым маслом и ракетным горючим в качестве дисперсионной среды;
- применение наночастиц оксидов железа заданного размера в композиционных терморегулирующих покрытиях космических аппаратов.

Научная новизна

Установлено влияние на размер наночастиц различных условий (концентрации солей Fe^{II} и Fe^{III} в исходном растворе, температуры среды, соотношения $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) при осаждении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из растворов смеси солей двух- и трехвалентного железа под действием ультразвука. На основании полученных закономерностей разработан модифицированный метод осаждения, позволяющий получить наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в диапазоне 7-20 нм с узким распределением по размерам.

Выявлено, что различие температур осаждения и старения осадка гидроксида железа влияет на размер наночастиц и их распределение по размерам. На основании полученных результатов разработан модифицированный метод «старения» для получения наночастиц Fe_3O_4 заданного размера.

Определены состав и условия получения устойчивых к седиментации и агрегации дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированных олеиновой кислотой, с медицинским вазелиновым маслом и ракетным горючим РГ-1 в качестве дисперсионной среды (концентрации исходных реагентов, температура среды, концентрация стабилизатора).

Определены условия получения устойчивых к агрегации и седиментации дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированной декстраном с молекулярной массой 70 кДа (рН, температура среды, концентрация стабилизатора).

Установлена зависимость намагниченности магнитных жидкостей от концентрации дисперсных частиц оксидов железа. Выявлено, что наклоны кривой зависимости намагниченности от концентрации дисперсной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ различны при концентрациях до и после 4 масс %.

Практическая значимость

Получены устойчивые к агрегации и седиментации дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магнитные жидкости) с различными дисперсионными средами (вода, керосин, четыреххлористый углерод, гептан, декан, вакуумное, трансформаторное масла, вазелиновое масло) для техники и медицины.

Получены устойчивые дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ракетном горючем, которые могут быть использованы для улучшения режимов работы ракетных двигателей.

Наночастицы оксида железа с заданным размером были использованы для создания композитных терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Стендовые испытания, проведенные в ОАО «Композит» показали, что введение наночастиц оксидов железа в покрытия повышало адгезию к алюминиевому сплаву на 34%, а в случае введения наночастиц с оболочкой $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ на 97-190% при полном сохранении терморегулирующих характеристик покрытия.

По заказу Департамента образования г. Москва разработана методика лабораторной работы для передвижного класса «Нанотехнологии и наноматериалы - Нанотрак» для школьников «Изучение основных свойств магнитных жидкостей», по заказу всероссийского канала «НаноТВ» подготовлена познавательная передача о свойствах и применении магнитных жидкостей.

Подготовлена и внедрена лабораторная работа «Получение магнитной жидкости и изучение ее свойств» в курсе «Физикохимия наночастиц и наноматериалов» для студентов специальности 210602 Наноматериалы РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в планировании и выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на: Международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech'09 (Москва, 2009); Всероссийской школе-семинаре для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы» (Белгород, 2009); Международном симпозиуме, посвященном 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Повышение ресурсо-и энергоэффективности: наука, технология, образование (Москва, 2009)»; V-VIII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, 2009-2012); I и II Всероссийских школах - семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2010, 2011); XVIII Международной конференции по постоянным магнитам (Суздаль, 2011); III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012); IV Всероссийской конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012); V Байкальской международной конференции «Магнитные материалы» (Иркутск, 2012), IV Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (Москва, 2013).

Публикации

Основные материалы диссертации опубликованы в 24 работах, в том числе в 3 работах в научных журналах из перечня ВАК РФ.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложений. Работа представлена на 151 странице, содержит 18 таблиц, 78 рисунков, библиографический список из 170 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен обзор научной литературы, в котором рассмотрены различные методы получения наночастиц оксидов железа. Особое внимание уделено жидкофазным методам, среди которых выбраны для использования в работе: метод соосаждения, сонохимический метод и метод «старения». Проанализированы сведения о влиянии различных условий получения наночастиц оксидов железа на размер, распределение, форму и фазовый состав. Представлены

и проанализированы работы по получению и применению дисперсий наночастиц оксидов железа в различных отраслях техники и медицины.

Во второй главе приведены характеристики исходных реагентов и материалов и методики определения состава и свойств исследуемых наночастиц (НЧ) оксидов железа и их дисперсий. Размер, форму наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6380LA и просвечивающих электронных микроскопов LEO912 AB OMEGA, JEOL JEM-1011. Исследование фазового состава и структуры полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием монохроматизированного $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Исследование структуры оксидов железа проводилось на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em с источником Co^{57} в матрице родия с обработкой спектров по программе UnivemMS. Изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe. Рентгеноструктурный анализ и магнитные измерения наночастиц проводили в НИТУ «МИСиС» (проф. Ягодкин Ю.Д.). Исследование магнитных свойств НЧ оксидов железа и магнитных жидкостей проводилось на вибрационном магнитометре Lake Shore при комнатной температуре в магнитном поле до 10 кЭ, вибромагнетометре LDJ – 9600 в поле 20 кЭ. Измерение площади удельной поверхности НЧ оксидов железа проводили с помощью анализатора ASAP -2020. Размер и электрокинетический потенциал наночастиц в дисперсии определяли методом динамического светорассеяния на приборе «Malvern Zetasizer Nano ZS».

В третьей главе представлены результаты экспериментов по получению и исследованию свойств наночастиц оксидов железа с заданным размером; получению и исследованию устойчивых к агрегации и седиментации дисперсий наночастиц, стабилизированных ПАВ с водной и органической дисперсионными средами. Для получения наночастиц Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ заданного размера были использованы следующие жидкофазные методы: модифицированный метод соосаждения, метод «старения» и сонохимический метод. Рассмотрено применение синтезированных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ в терморегулирующих покрытиях.

Получение и исследование свойств наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 7-20 нм

Наночастицы (НЧ) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены модифицированным методом соосаждения. Осаждение наночастиц проводили из водных растворов солей

$\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}}$ в щелочной среде при воздействии ультразвука. Время синтеза наночастиц было сокращено от нескольких часов до 10-15 минут.

Исследования, проводимые методом динамического светорассеяния, показали, что средний размер наночастиц с оболочкой ПАВ (олеиновая кислота), диспергированных в гептане, в диапазоне концентраций от 0.01М до 1.0М не изменялся и составлял ~14 нм. Площадь удельной поверхности наночастиц Fe_3O_4 практически не изменялась в диапазоне концентраций 0.01М - 1.0М и составляла 110-115 $\text{м}^2/\text{г}$. Дальнейшее увеличение концентрации свыше 1М приводило к уменьшению размера НЧ с оболочкой ПАВ и составляло ~11 нм.

Результаты, полученные методом динамического светорассеивания, коррелировали с данными ПЭМ, учитывая, что толщина оболочки ПАВ на поверхности частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляла 4 нм (2δ) (рис.1). При увеличении температуры среды в процессе осаждения диаметр НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с оболочкой ПАВ увеличивался от 14 до 20 нм. При повышении температуры увеличивается число столкновений между частицами, что приводит к их агрегации и в последующем к росту размера частиц. Изменение соотношения солей $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$: 1/2; 1.25/2; 1.5/2; 1.75/2 не оказывало влияния на размер НЧ.

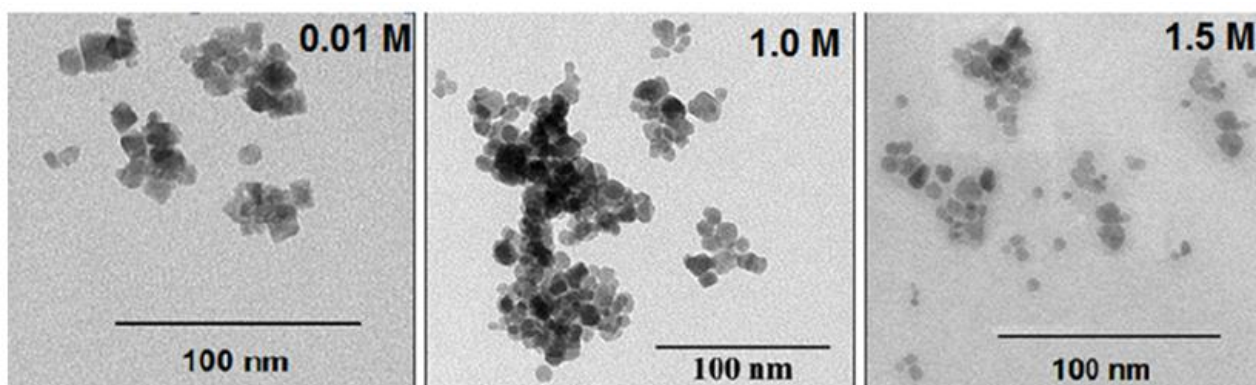


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии образцов НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных при различных концентрациях

Результаты рентгеноструктурного исследования полученных наночастиц оксида железа показали, что: период решетки 0.8355 ± 0.0005 нм, средний размер кристаллитов 10 ± 2 нм, величина микродеформации решетки 0.30 ± 0.05 %. Полученные порошки можно отнести к структурному типу Н 1.1 (шпинели), что характерно для Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Периоды решеток Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (стехиометрического состава) различаются: $a=0.839$ нм (для Fe_3O_4) и $a=0,8355$ нм (для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). По данным рентгеноструктурного анализа однозначно ответить на вопрос, какая из этих фаз присутствует в образце, трудно. Исследования методом мессбауэровской спектроскопии показали, что спектры порошков, содержащих наночастицы со средним размером 10 ± 2 нм, были симметричными относительно их «центра» и характеризовались большой шириной линий. Наличие шести разрешенных линий свидетельствует о магнитно-упорядоченном состоянии (рис.2). В результате математической обработки установлено, что эти спектры можно представить в виде суперпозиции трех секстетов с примерно одинаковыми значениями

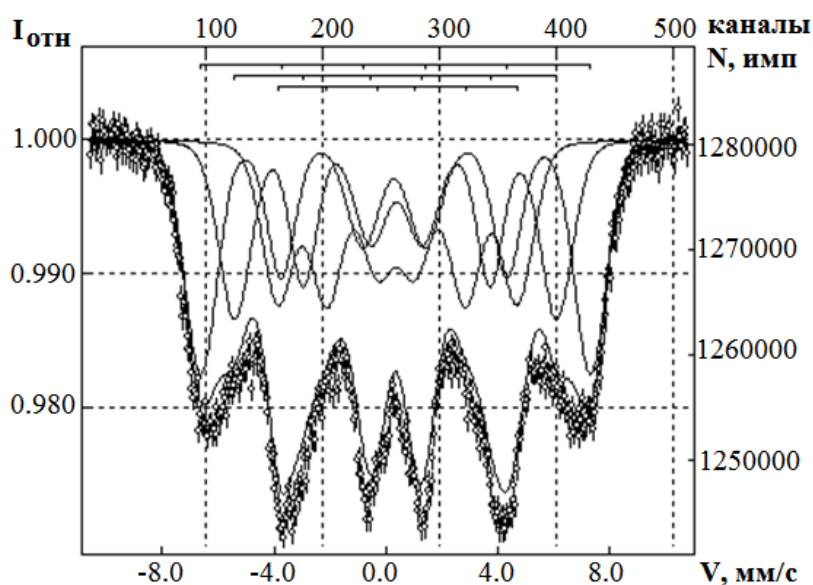


Рис.2. Мессбауэровский спектр порошка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученного методом соосаждения

коэрцитивную силу H_c близкую к 0 (~ 0.4 Э), что характерно для суперпарамагнитных частиц.

Получение и исследование наночастиц Fe_3O_4 размером 15-30 нм

Наночастицы Fe_3O_4 размером от 15 нм до 30 нм были получены сонохимическим методом в водно-спиртовой смеси в различных объемных соотношениях. Было показано, что с увеличением концентрации этилового спирта в водно-спиртовом растворе соли $[\text{Fe}^{II}]$ в различных объемных соотношениях спирт/вода от 0/100 до 70/30, диаметр НЧ Fe_3O_4 уменьшался от 25 нм до 14 нм соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации спирта, осадок из

изомерного сдвига $\delta=0.31\text{-}0.39$ мм/с (относительно $\alpha\text{-Fe}$), характерными для ионов Fe^{II} . Для линий с максимальным сверхтонким полем $H_{\text{eff}} = 430\text{-}435$ кЭ величина изомерного сдвига составляла $\delta=0.31\text{-}0.33$ мм/с, что согласуется с данными для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Исследования магнитных свойств нанопорошков содержащих частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 ± 2 нм показали, что частицы имели

соединений железа не образуется. Было выявлено, что при $C_2H_5OH/H_2O - 80/20$ получают наночастицы с более узким распределением 23 ± 3 нм (рис.3).

Было изучено влияние продолжительности ультразвукового воздействия (УЗ) на размер НЧ. При соотношении $C_2H_5OH/H_2O - 0/100$, наилучшим временем образования НЧ является 2 часа. При соотношении $C_2H_5OH/H_2O - 20/80$, образование НЧ наблюдалось уже после 1 часа УЗ воздействия. При дальнейшем

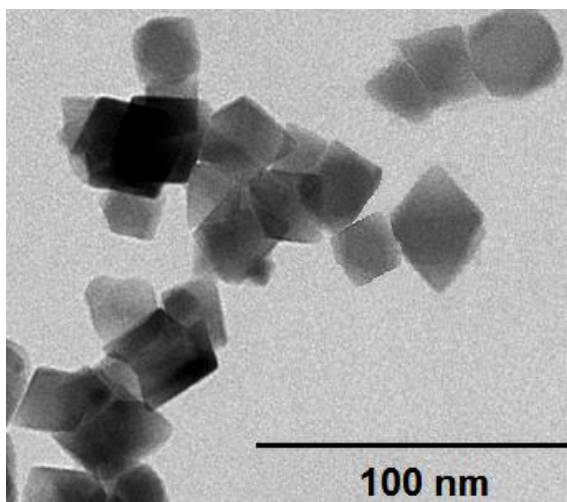


Рис.3. ПЭМ микрофотография наночастиц Fe_3O_4 , полученных при соотношении $C_2H_5OH/H_2O: 20/80$

увеличении продолжительности воздействия ультразвука размер НЧ не изменялся.

Результаты рентгеноструктурного анализа нанопорошков оксида железа, полученных сонохимическим методом, показали что: период решетки 0.8386 ± 0.00005 нм, средний размер кристаллитов 23 ± 3 нм, величина микродеформации решетки $0.09 \pm 0.04\%$.

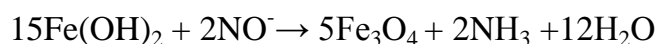
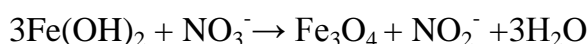
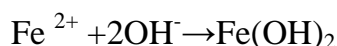
Исследуемые порошки можно отнести к структурному типу Н 1.1 (шпинели), что характерно для соединений Fe_3O_4 . Результаты мессбауэровской спектроскопии подтвердили структуру Fe_3O_4

По результатам магнитных измерений, образец наночастиц, полученный сонохимическим методом демонстрировал магнитотвердые свойства и имел коэрцитивную силу $H_c = 140$ Э, остаточную индукцию $B_r = 2120$ Гс и энергетическое произведение $(BH)_{max} \approx 0.22$ МГс-Э.

Получение и исследование наночастиц Fe_3O_4 размером более 30 нм

Для получения наночастиц Fe_3O_4 с размером более 30 нм были использован модифицированный метод «старения».

Метод старения можно представить уравнениями:



Обычно весь процесс проводят при одной температуре. Проведенными нами исследованиями установлено, что различие температур в процессе осаждения ($T_{\text{осажд}}$) и в процессе старения ($T_{\text{стар}}$) осадка гидроксида железа может быть еще одним фактором, влияющим на средний размер наночастиц и их распределение по размерам. Весь процесс может быть разделен на 2 стадии:

1. Осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ из водного раствора соли Fe^{2+} при определенной температуре среды в инертной атмосфере азота. В качестве окислителя использовали NaNO_3 .

2. Старение осадка при термостатировании в течение длительного времени при определенной температуре.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при $T_{\text{осажд}}=10^\circ\text{C}$ и $T_{\text{стар}}=40^\circ\text{C}$ получают наночастицы с наиболее узким распределением по размерам и средним размером 85 ± 5 нм (рис.4). Повышение $T_{\text{осажд}}$ от 10°C до 60°C приводит к уменьшению диаметра частиц и более широкому разбросу по размерам от 85 нм до 48 нм.

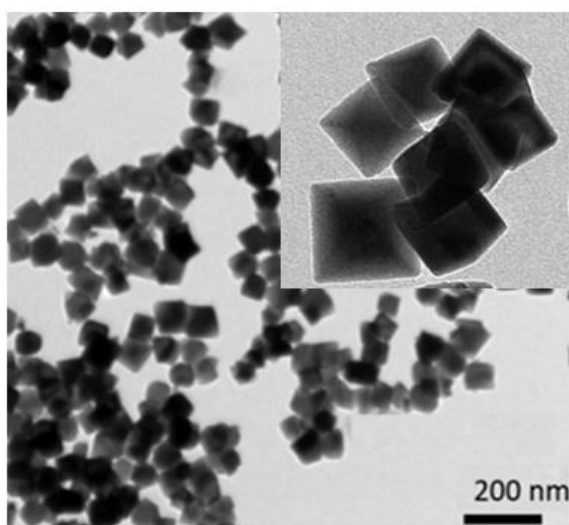


Рис.4. ПЭМ микрофотография наночастиц Fe_3O_4 , полученных при $T_{\text{осажд}} 10^\circ\text{C}$ и $T_{\text{стар}} 40^\circ\text{C}$

размером 70 ± 10 нм, демонстрировали магнитотвердые свойства и имели: коэрцитивную силу $H_c=110\text{Э}$, остаточную индукцию $B_r=2050$ Гс, намагниченность насыщения $B_s=5000$ Гс и энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}}\approx 0.22$ МГс·Э.

Результаты рентгеноструктурного анализа нанопорошков оксида железа, полученных методом «старения», показали, что исследуемые порошки можно отнести к структурному типу H 1.1 (шпинели), что характерно для соединений Fe_3O_4 . Результаты мессбауэровской спектроскопии подтвердили наличие структуры Fe_3O_4 .

Для проведения магнитных измерений был взят образец НЧ Fe_3O_4 размером 70 ± 10 нм, полученный методом старения. Наночастицы

Получение дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различными дисперсионными средами и исследование их свойств. Магнитные жидкости

Модифицированным методом соосаждения, были получены наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с узким распределением и размером 10 ± 2 нм, проведена их стабилизация олеиновой кислотой и пептизация полученных концентратов в дисперсионной среде. В качестве дисперсионной среды были использованы вазелиновое масло и ракетное горючее РГ-1, предоставленное ФКП «НИЦ РКП».

На рис.5 приведена зависимость устойчивости к седиментации магнитной жидкости с дисперсионными средами: ракетное горючее РГ-1 и вазелиновое масло от концентрации ПАВ (олеиновой кислоты). Как видно из рис.5, минимальными концентрациями олеиновой кислоты, при которых магнитная жидкость сохраняет устойчивость к седиментации в течение длительного времени, является 1.95 ммоль/г $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для вазелинового масла и 1.75 ммоль/г $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для ракетного горючего. Следует отметить, что устойчивость к седиментации МЖ с дисперсионной средой ракетного горючего РГ-1 сохраняется более 2 лет, а МЖ с дисперсионной средой вазелинового масла ~ 3 месяца. Критерием седиментационной устойчивости в данных экспериментах являлось выпадение

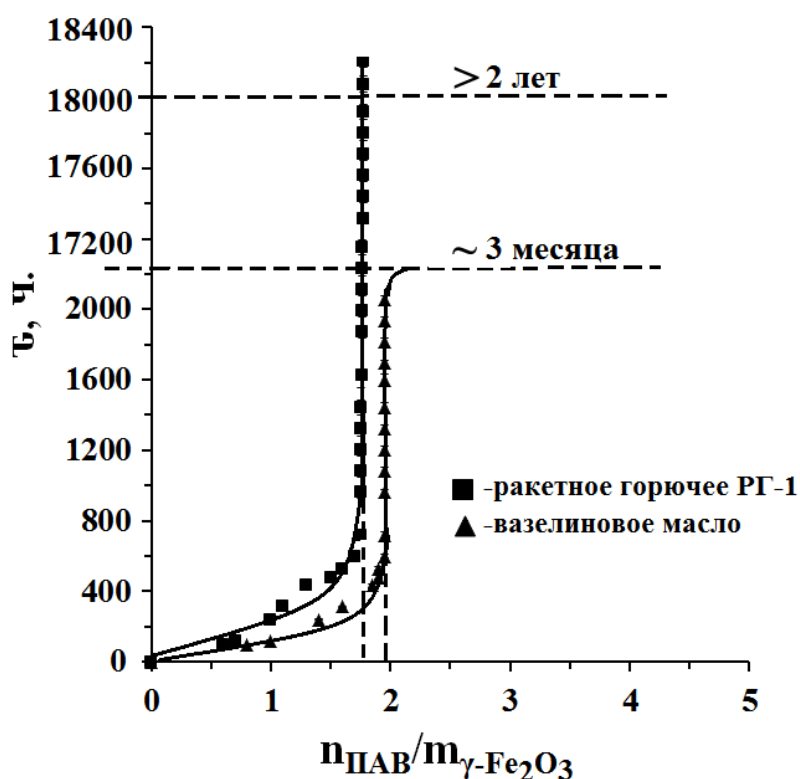


Рис.5. Зависимость устойчивости к седиментации магнитной жидкости

осадка, контролируемое визуально.

Были получены также образцы дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с такими дисперсионными средами, как: вода, керосин, четыреххлористый углерод, гептан, декан, трансформаторное масло. Исследование агрегативной устойчивости магнитных жидкостей было проведено методом динамического светорассеяния.

Исследование агрегативной устойчивости магнитной жидкости с дисперсионной средой РГ-1 показало, что диаметр наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и распределение по размерам оставались в течение длительного времени практически неизменными (рис.6).

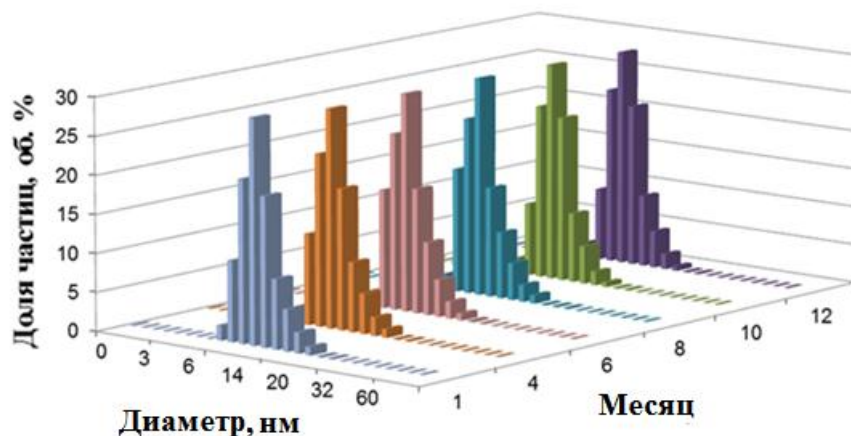


Рис.6. Гистограммы распределения НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ракетном горючем РГ-1 от времени выдержки

Были также изучены водные дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ стабилизированных декстраном с молекулярной массой 70 кДа. Методом динамического светорассеяния было установлено, что средний размер частиц при повышении соотношения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /декстран от 1:1 до 1:5 увеличивается от 60 нм до 80 нм. Наибольшей устойчивостью к седиментации обладают дисперсии, полученные при соотношении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /декстран 1:4. Значение ζ -потенциала наночастиц, стабилизированных декстраном, близко к 0 мВ в диапазоне рН от 1.2 до 8.6. Было выявлено, что наибольшей устойчивостью к агрегации и седиментации отличались образцы, полученные при соотношении декстран/оксид железа равном 4:1 и рН 4.2.

Были также изучены водные дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ стабилизированных декстраном с молекулярной массой 70 кДа. Методом динамического светорассеяния было установлено, что средний размер частиц при повышении соотношения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /декстран от 1:1 до 1:5 увеличивается от 60 нм до 80 нм. Наибольшей устойчивостью к седиментации обладают дисперсии, полученные при соотношении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /декстран 1:4. Значение ζ -потенциала наночастиц, стабилизированных декстраном, близко к 0 мВ в диапазоне рН от 1.2 до 8.6. Было выявлено, что наибольшей устойчивостью к агрегации и седиментации отличались образцы, полученные при соотношении декстран/оксид железа равном 4:1 и рН 4.2.

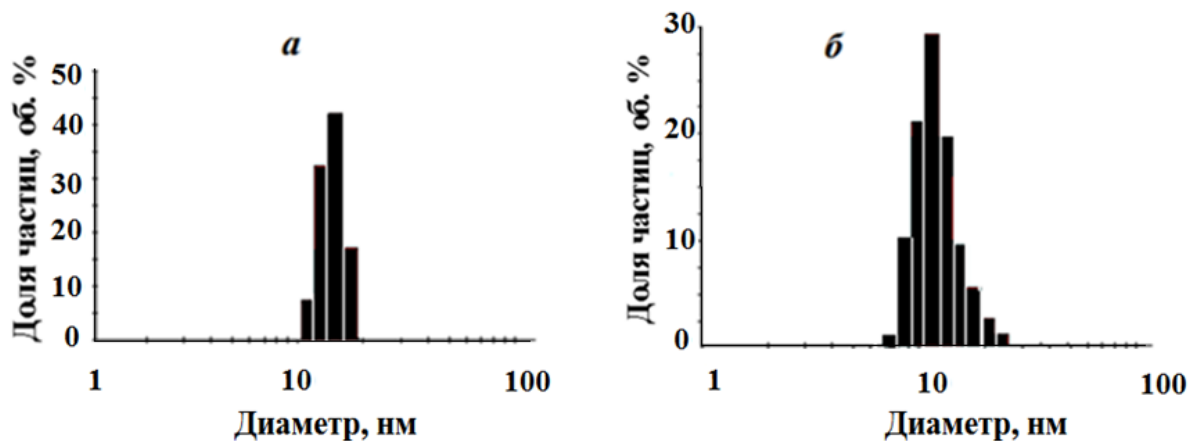


Рис.7. Распределения НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по размерам, диспергированных: а) в вазелиновом масле, б) ракетном горючем РГ-1. ПАВ – олеиновая кислота

Магнитные измерения образцов дисперсий наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проводились в МГУ им. М.В.Ломоносова (проф. Перов Н.С). На рис.8 представлены зависимости намагниченности в поле 5 кЭ образцов (дисперсионная среда – керосин) от концентрации частиц при температурах 80 К и 300 К. Как видно из

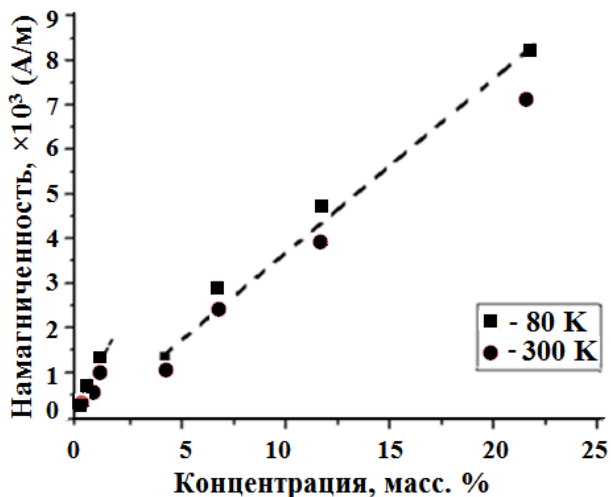


Рис.8. Зависимости намагниченности МЖ с дисперсионной средой керосин от концентрации частиц дисперсионной фазы при температурах 80 К и 300 К

наночастиц. При температуре 80К намагниченность выше намагниченности при 300К. Это свидетельствует о переходе ряда частиц из суперпарамагнитного в однодоменное состояние. Однако, данное увеличение незначительно (меньше 20%), т.е. большая часть частиц даже при температуре 80К остается в суперпарамагнитном состоянии.

Применение наночастиц оксидов железа в композитных терморегулирующих покрытиях космических аппаратов

Для композитных терморегулирующих покрытий на основе сополимера АС модифицированным методом Штобера были получены наноструктуры $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$. Исследования по подготовке покрытий и измерению адгезии к алюминиевому сплаву АМгб выполнены в ОАО «Композит» (г. Королев) Страполовой В.Н. Как видно из таблицы, введение наночастиц оксида железа покрытых оболочкой SiO_2 привело к резкому возрастанию прочности на отрыв: для НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 10 нм увеличение составило на 189,3%, а для частиц со средним размером 25 нм – 149,2%, размером 85 нм – 97,7%.

Предел прочности на отрыв сополимера АС с различными добавками

№ образца	Добавки	Предел прочности на отрыв (адгезия), МПа
1	Без наночастиц	6.22±0,62
2	С наночастицами без оболочки	8.35± 0.84
3	С НЧ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ ($d_{\text{cp}}=10\pm 2$ нм)	18.0±1.80
4	С НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ($d_{\text{cp}}=23\pm 3$ нм)	15.5±1.60
5	С НЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ($d_{\text{cp}}=85\pm 5$ нм)	12.3±1.20

При этом терморегулирующие характеристики покрытия остались неизменными.

Выводы

1. Установлено влияние различных условий (концентрации солей Fe^{II} и Fe^{III} в исходном растворе, температуры среды, соотношения $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) при осаждении наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ из растворов смеси солей двух- и трехвалентного железа под действием ультразвука. На основании полученных закономерностей разработан модифицированный метод осаждения, позволяющий получить наночастицы в диапазоне 7-20 нм с узким распределением по размерам.

2. Показано влияние состава смеси этанол-вода в широком диапазоне объемного соотношения на размер наночастиц Fe_3O_4 , полученных сонохимическим методом. С изменением соотношений $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ от 0/100 до 70/30, диаметр наночастиц уменьшается от 25 нм до 14 нм, а при дальнейшем увеличении концентрации спирта, осадок не образуется. Выявлено, что при $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} - 80/20$ получают наночастицы с более узким распределением 23 ± 3 нм.

3. Установлено, что различие температур осаждения и старения осадка гидроксида железа влияет на средний размер наночастиц и их распределение по размерам. На основании этого разработан модифицированный метод «старения» для получения наночастиц Fe_3O_4 размером 85 ± 5 нм.

4. Определены условия и состав устойчивой к агрегации и седиментации дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с дисперсионной средой вазелинового масла: концентрация Fe^{II} и Fe^{III} -0.05М, температура - 25 °С, соотношение солей $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ - 1/2, минимальная концентрация олеиновой кислоты -1.95 ммоль/г $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, концентрация дисперсной фазы 0.01-20 масс. %.

5. Определены условия и состав устойчивой к агрегации и седиментации дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с дисперсионной средой ракетного горючего РГ-1: концентрация Fe^{II} и Fe^{III} - 0.05М, температура - 25 °С, соотношение солей $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ - 1/2, минимальная конц. олеиновой кислоты - 1.75 ммоль/г $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, концентрация дисперсной фазы 0.01-30 масс. %.

6. Определено условие получения устойчивой к агрегации и седиментации дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, стабилизированной декстраном молекулярной массы 70кДа: массовое соотношение декстран/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 4:1, рН 4.2, температура среды - 25 °С.

7. Установлено, что намагниченность дисперсии наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (магнитной жидкости) возрастает с увеличением концентрации дисперсной фазы. При концентрации выше 4 масс. % отмечено уменьшение наклона концентрационной зависимости намагниченности, что связано с увеличением взаимодействия между частицами.

8. Показано, что введение полученных в работе наночастиц оксидов железа в терморегулирующие покрытия повышает адгезию покрытия к алюминиевому сплаву на 34%, а в случае наночастиц покрытых оболочкой SiO_2 на 97 – 190 %.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в изданиях из перечня ВАК:

1. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Влияние различных технологических параметров на размер наночастиц Fe_3O_4 , полученных методом соосаждения // Химическая технология. 2013. № 3. С.129-133.
2. Лукашова Н.В., Савченко А.Г., Ягодкин Ю.Д., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Структура и магнитные свойства нанопорошков оксидов железа// Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10. С.60-64.
3. Юртов Е.В., Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Мурадова А.Г., Астахов М.В. Лабораторные работы химического профиля для специализированного автомобиля "НаноТрак" // Химическая технология. 2010. Т.11.№ 3. С. 186–191.

Другие публикации:

4. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Магнитные жидкости в вазелиновом масле// Тр. Межд. форума по нанотехнологии Rusnanotech 09. Москва, 2009. С.437-438.
5. Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Савченко А.Г. Всероссийская школа-семинар «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» // Химическая технология. 2011. № 3. С. 189-192.

6. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Магнитные жидкости в вазелиновом масле для использования в медицине. // Сб. тезисов Всеросс. школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы». Белгород: 2009. С.35-38.
7. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение магнитной жидкости в вазелиновом масле // Сб. научн. тр. Успехи в химии и химической технологии. Москва, 2009. Т. XXIII. №9. С.88-90.
8. Юртов Е.В., Королева М.Ю., Гуляева Е.В., Мурадова А.Г. Разработка лабораторных работ по химии для оснащения специализированного автомобиля "НаноТрак" для работы со школьниками // Тр. Межд. симпозиума, посв.175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. Москва, 2009. Т.1. С. 29-31.
9. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Создание лабораторной работы по жидким наноструктурированным средам // там же, С.45-47.
10. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Разработка лабораторной работы по получению магнитной жидкости и изучению ее свойств // Материалы Двенадцатой Межвузовской учебно-методической конференции. Актуальные проблемы химико-технологического образования. Москва, 2009. С.43-44.
11. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Разработка и внедрение в учебный процесс лабораторной работы «Получение магнитных жидкостей» для студентов специальности «Наноматериалы»// Сб. научн. тр. Всероссийской научной школы для молодежи. Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы. Москва, 2010. С.11-15.
12. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Разработка и внедрение в учебный процесс лабораторной работы «Исследование свойств магнитных жидкостей» для студентов специальности «Наноматериалы»// там же, С.15-19.
13. Лукашова Н.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Ягодкин Ю.Д. Исследование структуры и магнитных свойств нанокристаллических порошков Fe_3O_4 // Тез. XVIII Межд. конф. по постоянным магнитам. Суздаль, 2011. С.82-83.
14. Терёшкин П.А., Мельников А.А., Свистунов А.С., Мурадова А.Г., Ягодкин Ю.Д., Юртов Е.В. Электрические и магнитные свойства магнитной жидкости // Сб. тр. 1-й Всеросс. школы-семинара студ., аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2011. С. 120-123.
15. Волостных М.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Влияние различных технологических параметров на размер наночастиц Fe_3O_4 // Сб. научн. тр. Успехи в химии и химич.технологии. Москва, 2011. Т. XXV. №8. С.7-10.

16. Мурадова А. Г. Определение размера наночастиц Fe_3O_4 магнитной жидкости методом динамического светорассеивания с использованием анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS // Сб. уч. - метод. матер. 1-й Всеросс. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2011. С. 103-113.
17. Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц Fe_3O_4 для устойчивой магнитной жидкости // Сб. научн. тр. Международной конференции по химической технологии ХТ 12. Москва, 2012. Т. 2. С. 52-53.
18. Мурадова А.Г., Серцова А.А., Юртов Е.В. Сравнительный анализ методов определения размера наночастиц Fe_3O_4 // Сб. научн. тр. Международной конференции по химической технологии ХТ 12. Москва, 2012. Т. 2. С. 109-112.
19. Гребенников И.С., Лукашова Н.В., Ягодкин Ю.Д., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Структура и магнитные свойства нанопорошков системы Fe-O для использования в магнитных жидкостях // Сб. матер. III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва, 2012. С. 169-170.
20. Шарапаев А.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение магнитных наночастиц на основе магнетита и фармацевтически приемлемых полимеров для МРТ-диагностики // Сб. научн. тр. Успехи в химии и химической технологии. Москва, 2012 г. Т. XXVI. № 7 (136). С. 97-100.
21. Perov N.S., Semisalova A.S., Khairullin M.F., Dementsova I.V., Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Bakeeva I.V., Egorova E.A., Muradova A.G., Yurtov E.V. Magnetoelastics properties dependences on magnetic field// Abstracts of V International Baikal Scientific conf. «Magnetic materials. New technologies». Irkutsk, 2012. С. 7-8.
22. Perov N.S., Semisalova A.S., Khairullin M.F., Dementsova I.V., Kramarenko E.Yu., Stepanov G.V., Bakeeva I.V., Egorova E.A., Muradova A.G., Yurtov E.V. Magnetoelastics properties dependences on magnetic field// Abstracts of 2nd Russia-Taiwan Joint Symposium Magnetism, Superconductivity and Electronic Structure in Low-Dimensional Systems. Moscow, 2012. P.7-8.
23. Muradova A.G., Yurtov E.V. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with controlled size and shape // Abstracts of IV International Conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics. Moscow, 2013. P.263-264.
24. Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D., Muradova A.G., Yurtov E.V. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids // Journal of Alloys and Compounds, 2013 (adopted, in press).