

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

**ФОРМИРОВАНИЕ ОБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
НА ЯДРАХ МАГНЕТИТА МЕТОДОМ ОБРАТНЫХ
МИКРОЭМУЛЬСИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 412 группы
направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Локотко Василия Витальевича

Научный руководитель (руководитель)

Профессор кафедры физики полупроводников СГУ,

д.х.н., доцент _____

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.А. Горин

инициалы, фамилия

Консультант

м.н.с. ОНИ НС и БС _____

должность, уч. степень, уч. Звание

подпись, дата

С.В. Герман

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

Заведующий кафедрой физики полупроводников СГУ,

д.ф.-м.н., профессор _____

должность, место работы, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А.И. Михайлов

инициалы, фамилия

Саратов, 2016 год

Введение

Актуальность темы исследования.

Магнитные наночастицы нашли свое применение в биомедицине. Наночастицы оксида железа применяются в качестве материала для использования в системах доставки лекарственных средств, магнитно-резонансной томографии и терапии рака. В качестве материала для покрытия наночастиц наиболее подходящими являются: диоксид кремния, оксид алюминия, так как они обладают относительно низкой токсичностью

На данный момент существует несколько способов получения магнитных наночастиц, такие как: соосаждение, золь-гель, микроэмульсии и т.д. Этими методами достигается наиболее высокая кристалличность и намагниченность частиц. В качестве исследуемого вещества выбран магнетит, так как он обладает хорошим соотношением токсичности и магнитных свойств и уже применяется в биомедицинских технологиях. Тем не менее, поверхность Fe_3O_4 должна быть дополнительно модифицирована для получения гидрозолей для дальнейших биомедицинских применений. Диоксид кремния является одним из наиболее подходящих материалов для модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 : наночастицы, покрытые диоксидом кремния являются биосовместимыми и относительно стабильными в биологических средах; сохраняют свои химические и физические свойства в течение длительного времени, т.к. оболочка из диоксида кремния предохраняет магнитное ядро от воздействия внешней среды.

При покрытии оболочкой магнитных наночастиц решается несколько проблем:

- защита неорганического материала от воздействия внешней среды;
- возможность дополнительной модификации поверхности частиц, путем присоединения функциональных групп;

- возможность создания маркеров, в качестве которых может выступать неорганический материал, содержащийся на поверхности или в объеме частицы-носителя;

- повышение агрегативной устойчивости дисперсий;

- повышение механических свойств материалов;

Цель и задачи бакалаврской работы.

Получить стабильную микроэмульсию, содержащую наночастицы магнетита и покрыть их оболочкой диоксида кремния. Выявить зависимость размера частиц от концентрации компонентов системы и времени протекания реакции.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Изучение литературы по методу синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях;

- Получение наночастиц магнетита, используемых в дальнейшем для покрытия оболочки;

- Расчет концентраций компонентов трехфазной системы, с целью выявления условий получения обратных микроэмульсий;

- Покрывание магнитных наночастиц оболочкой диоксида кремния методом обратных микроэмульсий;

- Изучение влияния параметров системы на размер получаемых наночастиц;

Научная новизна работы.

Получена экспериментальная зависимость размера наночастиц магнетита, покрытых оболочкой диоксида кремния, методом обратных микроэмульсий в системе (вода) - (третон х-100) - (гептан-н). Изучено влияние следующих параметров: мольное соотношение воды к ПАВ, объемная доля ПАВ, концентрация тетраэтоксилана и время протекания реакции. Таким образом регулируя эти параметры можно получать наночастицы $Fe_3O_4@SiO_2$ определенного размера, с учетом погрешности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность темы исследования, раскрыта новизна работы, а также сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе произведен анализ литературы, посвящённой методике получения наночастиц с помощью обратных микроэмульсий. Сформулировано определение и классификация микроэмульсий. Изучена классификация поверхностно-активных веществ (ПАВ), так как они играют главную роль в формировании мицелл.

Далее описывается формирование микроэмульсии с точки зрения термодинамической теории. Рассматривается поведение молекул ПАВ при добавлении в дисперсионную среду. Описывается механизм межмицелярного обмена реагентами.

Затем рассматриваются способы получения стабильных обратных микроэмульсий, а также преимущества и недостатки данного метода

Рассматриваются факторы, влияющие на мицелообразование и параметры, влияющие на размер и форму получаемых наночастиц магнетита покрытых оболочкой диоксида кремния.

Изучена возможность дополнительной модификации наночастиц со структурой ядро-оболочка с целью создания multifunctional наночастиц.

Описывается метод динамического рассеяния света, как один из способов измерения сферических наночастиц.

Во второй главе описывается экспериментальная часть работы, заключающаяся в формировании наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ методом обратных микроэмульсий в трехкомпонентной системе (вода) - (третон х-100) - (гептан-н).

Описывается методика получения наночастиц магнетита, с помощью метода соосаждения солей железа. Пользуясь этим методом можно получать наночастицы размером до 10 нм. При взаимодействии растворов солей двух- и трехвалентного железа в воде происходит образование магнетита в виде

высокодисперсных частиц; этот процесс описывается следующим уравнением реакции:



Для приготовления солей железа использовали 1.3 г FeCl_3 , 0.478 г FeCl_2 , 200 мл 0.1 М NaOH и 12 мл деионизованной воды. Раствор лимонной кислоты мы приготовили, растворив 0.4 г на 30 мл деионизованной воды.

Для получения наночастиц магнетита в реактор добавили 180 мл воды, 20 мл 1 М NaOH , затем ввели раствор солей и через 4 минуты добавили 30 мл раствора лимонной кислоты. Процессы смешивания реагентов происходили при постоянной температуре 40°C , перемешивании со скоростью 2000 об/мин и барботировании азотом. Далее частицы прошли процедуру диализа и были измерены с помощью анализатора частиц «Zetasizer nano ZS» (Malvern, Великобритания). Полученные частицы имели размер $d=10 \pm 3$ нм. Их мы использовали далее в качестве зародышей.

Для формирования оболочки диоксида кремния на поверхности ядер магнетита методом обратных микроэмульсий пользовались следующим способом, проиллюстрированным на рисунке 1.

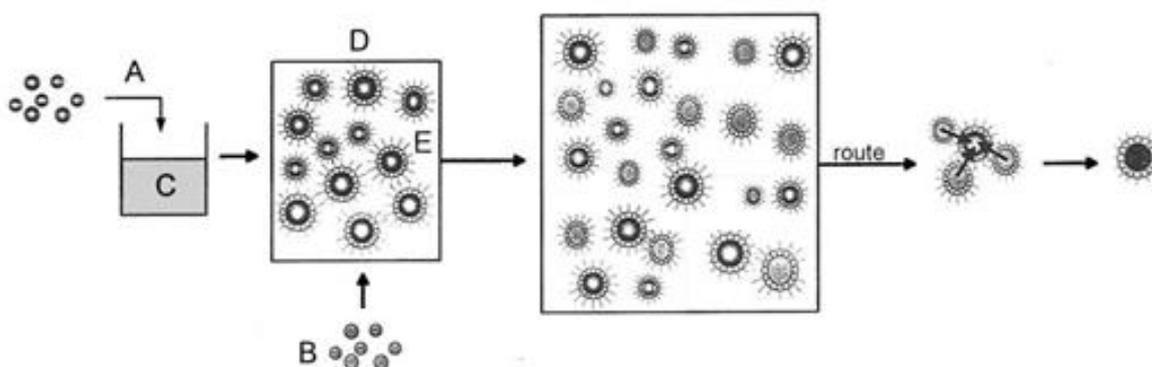


Рис. 1. Способ синтеза наночастиц в обратных микроэмульсиях. А – водный раствор, содержащий первый реагент. В – водный раствор, содержащий второй реагент. С – смесь масла и поверхностно-активного вещества. D – микроэмульсия. E – масляная фаза.

Водный раствор, содержащий наночастицы магнетита, смешивали с ПАВ. Смесь воды и ПАВ перемешивали несколько минут и подвергали ультразвуковому воздействию. После чего, добавили пропанол-1 и перемешали полученный раствор.

Далее к смеси добавили масляную фазу (гептан) и поочередно перемешивали при 500 об/мин и подвергали ультразвуковому воздействию. В результате получили непрозрачную, вязкую суспензию. Таким образом была получена стабильная обратная микроэмульсия.

Покрытие наночастиц осуществляли путем введения в полученную микроэмульсию тетраэтоксилана, который гидролизуется с последующей конденсацией на наночастицах магнетита, выполняющих роль точек зарождения (Рисунок 2). В качестве катализатора использовали водный раствор аммиака.

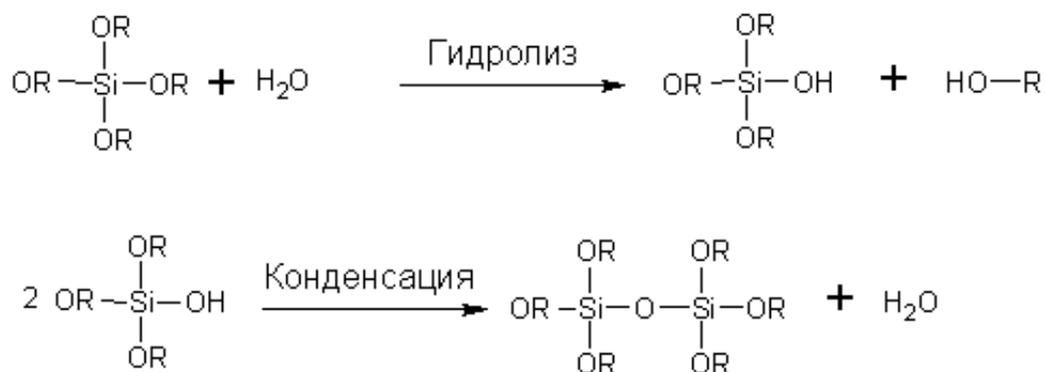


Рис.2. Схема гидролиза и конденсации.

После чего полученную микроэмульсию дестабилизировали и неоднократно промыли наночастицы водой и пропанолом.

Далее изучается влияние параметров системы на размер получаемых наночастиц. В качестве изменяемых параметров выбраны: мольное соотношение воды к ПАВ, объемная доля ПАВ, концентрация ТЭОС и время протекания реакции.

Для расчета концентрации компонентов использовали трехкомпонентную фазовую диаграмму. На фазовой диаграмме область 2

соответствует концентрациям образования обратных микроэмульсий (Рисунок 3).

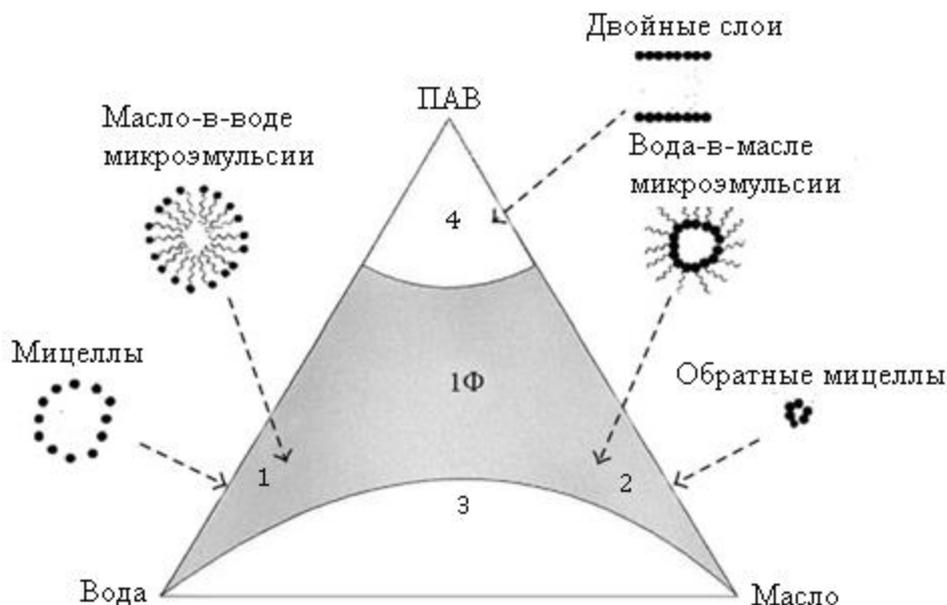


Рис.3. Трехфазная диаграмма вода-масло-ПАВ. По углам концентрация определенного вещества составляет 100%. Левый угол – вода, правый – масло, верхний – ПАВ.

Для расчета ω на диаграмме отметили точки, соответствующие изменению ω , при неизменных других параметрах. Затем для этих точек получили обратные микроэмульсии и измерили их размеры методом динамического рассеяния света.

На основании полученных результатов построили зависимость размера наночастиц от мольного соотношения. Далее повторили эксперимент дважды, изменив при этом концентрацию тетраэтоксилана. Все три зависимости построили на одном графике (Рисунок 4).

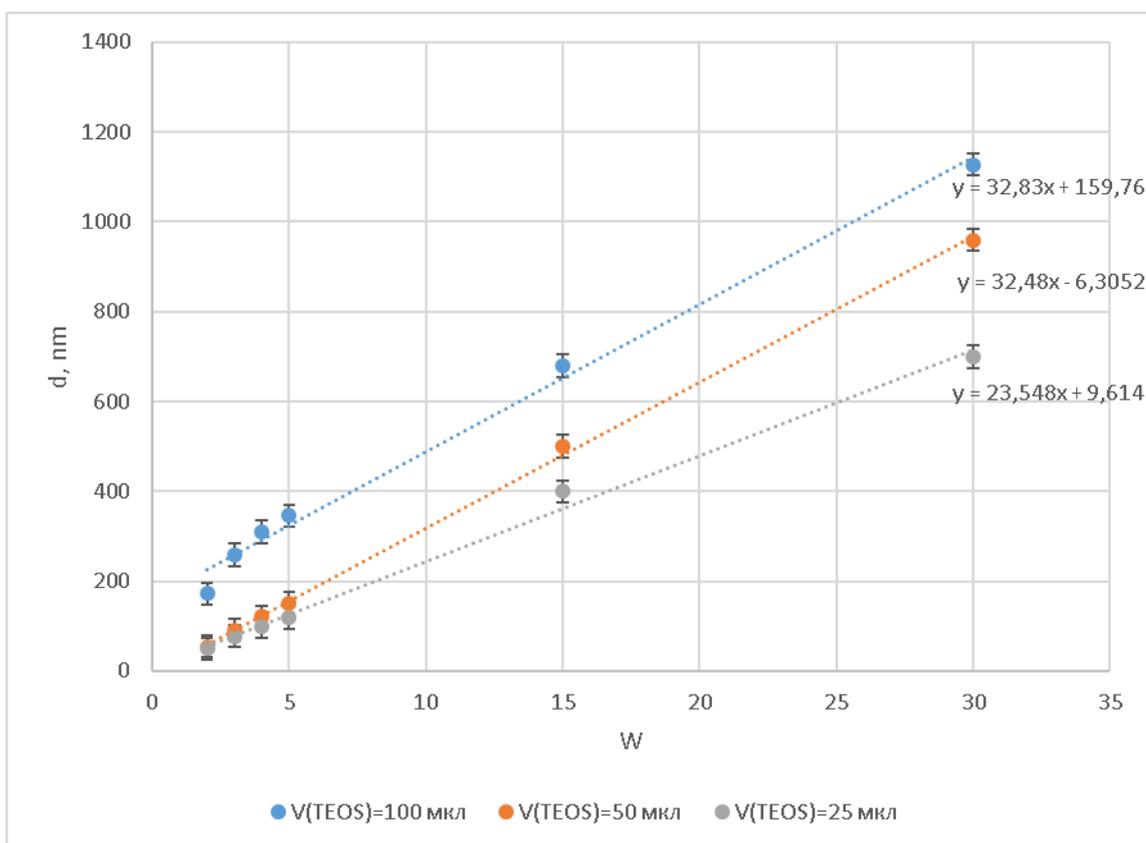


Рис.4. Зависимость размера наночастиц от мольного соотношения для разного объема ТЭОС.

В результате получили линейные зависимости размера наночастиц от мольного соотношения ω . При увеличении тетраэтоксилана меняется наклон кривой, что вероятно связано с его недостатком при больших значениях ω .

Аналогичным образом рассчитали объемную долю ПАВ, концентрацию компонентов и, на основании расчетов, синтезировали наночастицы, построили зависимость размера наночастиц от объемной доли ПАВ (Рисунок 5).

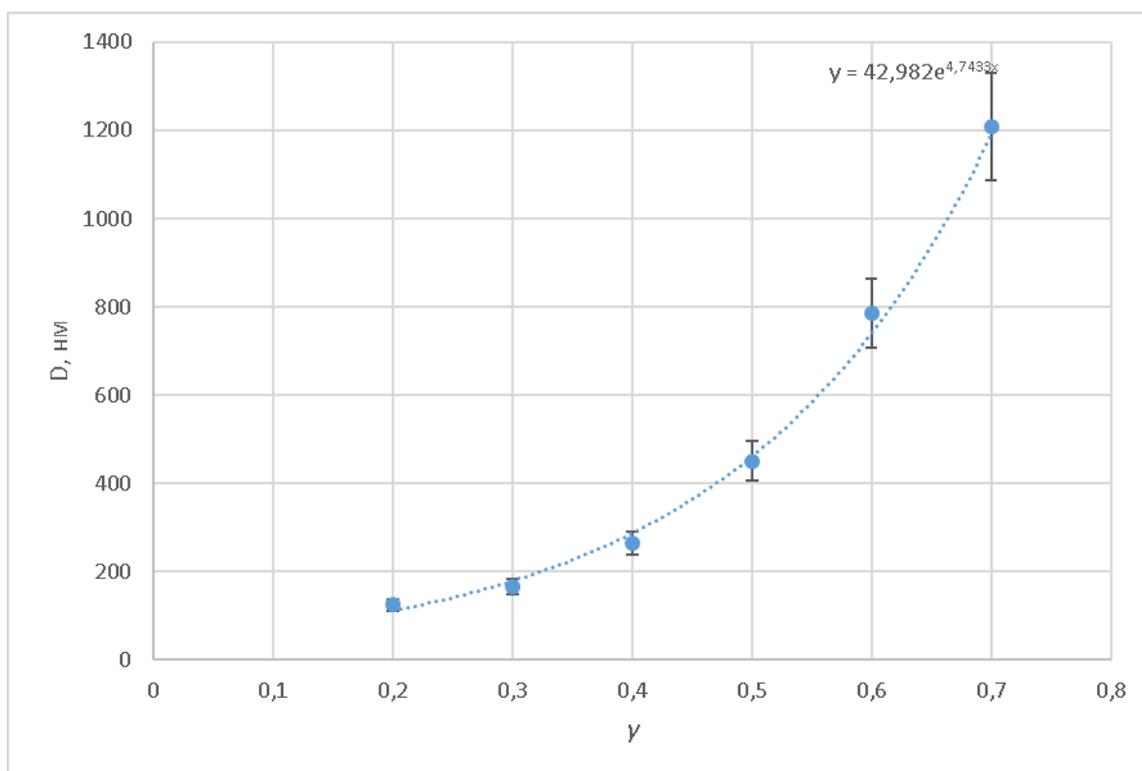


Рис.5. Зависимость размера наночастиц от объемной доли ПАВ.

В результате получили зависимость размера наночастиц от объемного соотношения, при постоянных ω и концентрации ТЭОС. При увеличении объема тритона, возрастает размер водных капель, как следствие и размер наночастиц, синтезируемых в этих каплях.

Была выявлена зависимость роста наночастиц, получаемых методом обратных микроэмульсий от времени протекания реакции. Для этого мы получили микроэмульсию, параметры которой соответственно равны $\gamma=0,2$ и $\omega=15$.

После получения микроэмульсии измерили диаметр водных капель. Для этого взяли образец объёмом 1 мл, промыли его и измерили размер методом динамического рассеяния света. Обозначили за точку при $t=0$ ч. Далее произвели покрытие наночастиц, введя в микроэмульсию ТЭОС и NH_4OH . Затем через определённый промежуток изымали пробу, промыли и измерили размер частиц.

На основании полученных данных, построили зависимость размера наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в зависимости от времени протекания реакции (Рисунок 6).

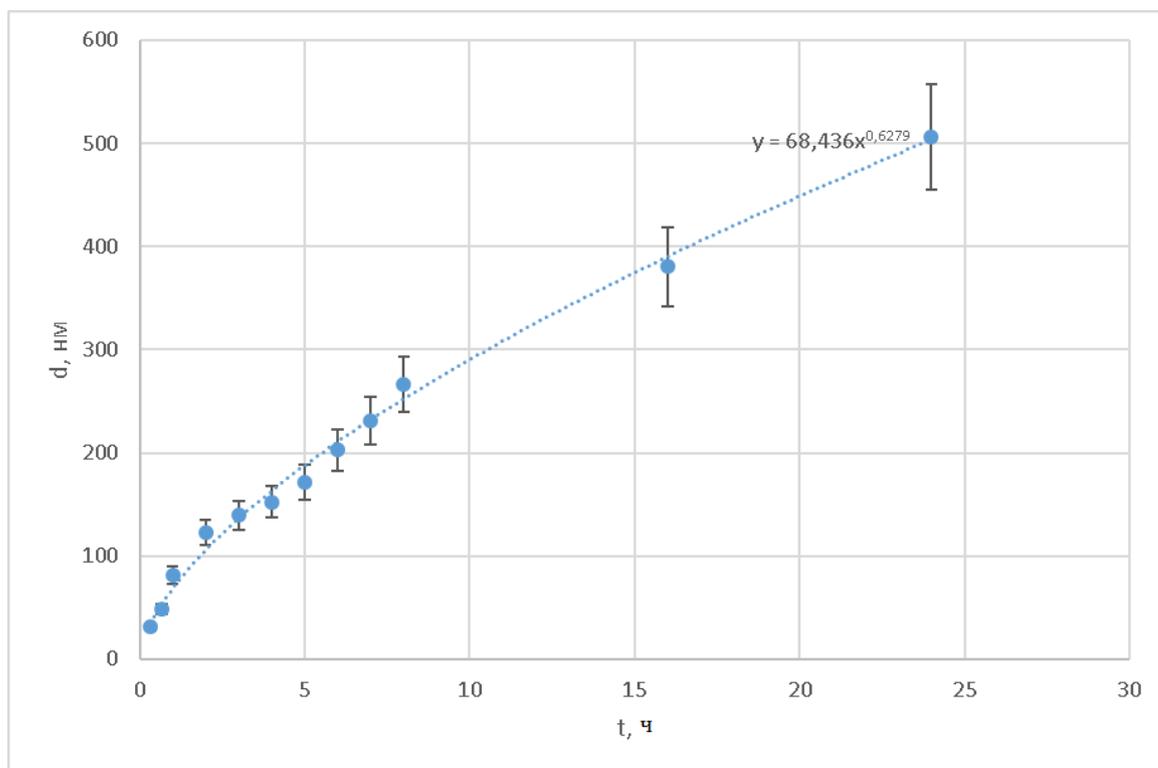


Рис.6. Зависимость размера частиц от времени протекания реакции.

Исходя из полученных результатов, зависимость диаметра наночастиц от времени протекания реакции описывается степенной зависимостью. В первый момент времени происходит быстрый рост наночастиц, затем она переходит в сублинейную, вероятно, за счет уменьшения концентрации ТЭОС в системе.

Заключение

В результате анализа литературы были изучены подходы к синтезу наночастиц ядро-оболочка $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, методом обратных микроэмульсий. Наночастицы магнетита обладают достаточной подвижностью в магнитном поле для использования их в доставке лекарств или как агент для терапевтического воздействия. Покрытие наночастиц магнетита оболочкой диоксида кремния делает полученные частицы биосовместимыми и стабильными в биологических средах, сохраняет химические и физические

свойства магнитных наночастиц, защищая магнетит от химического воздействия внешней среды, повышает агрегатную устойчивость частиц. Регулируя концентрацию реагентов и время протекания реакции, можно синтезировать частицы различных размеров, а за счет толщины слоя SiO_2 можно изменять степень магнитного взаимодействия между наночастицами Fe_3O_4 и внешним магнитным полем. За счет покрытия оболочкой возникает возможность дополнительной модификации поверхности наночастиц различными функциональными группами. Появляется возможность синтеза магнитных бифункциональных композитных наночастиц для тераностики – концепции создания частиц, объединяющих в себе как диагностическую, так и терапевтическую функции.

Таким образом, магнитные наночастицы типа ядро-оболочка обладают качествами, необходимыми для использования их в ряде биомедицинских применений, таких как возможность биологического разделения, очистка белков, обнаружение бактерий и доставка лекарств.

Основные результаты и выводы

Произведен анализ литературы по теме получения и покрытия наночастиц методом обратных микроэмульсий;

Отработана методика синтеза наночастиц магнетита;

Сформировано покрытие магнитных наночастиц оболочкой диоксида кремния с помощью метода обратных микроэмульсий;

Выявлена линейная зависимость толщины оболочки диоксида кремния в зависимости от мольного соотношения ω , тангенс угла которой, зависит от концентрации ТЭОС в системе; экспоненциальная зависимость размера наночастиц от изменения объемного соотношения γ ; степенная зависимость размера наночастиц от времени протекания реакции.