

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 композитных частиц  $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  и изучение их свойств  
под воздействием СВЧ поля**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 202 группы  
направления 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника»  
факультета nano- и биомедицинских технологий

Локотко Василия Витальевича

Научный руководитель

профессор, д.х.н., профессор  
должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Горин Д.А.

инициалы, фамилия

Консультант

к.ф.-м.н., ОНИ НС и БС, с.н.с.

должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Герман С.В.

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Михайлов А.И.

инициалы, фамилия

Саратов 2018

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Общая характеристика работы.**

**Актуальность темы.** Изучение взаимодействия электромагнитных полей с нано- и микроструктурированными объектами имеет важное практическое значение для разработки новых перспективных технологий обработки материалов для придания им заданного комплекса свойств. Обычные поглощающие материалы обладают рядом недостатков, таких как высокая плотность, высокая электропроводность, трудность изготовления и относительно небольшие области применения. Одним из объектов, вызывающих интерес исследователей, являются наночастицы оксида железа. Уникальные свойства магнетита определяют его возможные области практического применения. В частности, наночастицы магнетита, будучи адсорбированы на частицах карбоната кальция, могут быть использованы в системах адресной доставки биологически активных веществ с возможностью контролируемого дистанционного высвобождения посредством микроволнового излучения. В литературе известны работы, посвященные воздействию электромагнитного излучения на коллоидные системы, содержащие наночастицы магнетита, однако большинство результатов были получены при воздействии микроволновым излучением мощности (от нескольких сотен ватт до нескольких киловатт) и только на одной (промышленной) частоте 2,45 ГГц. Поэтому важной задачей является определение резонансных частот магнитных возбуждений и материальных параметров нанокompозитных структур в СВЧ-диапазоне радиоволн.

### **Цель и задачи магистерской работы.**

Целью данной магистерской работы является получение стабильных композитных частиц карбоната кальция, содержащих наночастицы магнетита. Исследование зависимостей диэлектрических свойств от частоты в диапазоне от 10 МГц до 50 ГГц.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

1. Изучение литературы по различным методам синтеза наночастиц магнетита и субмикронных частиц карбоната кальция, а также изучить методики измерения диэлектрических свойств для полученных частиц;
2. Получение стабильных субмикронных частиц карбоната кальция микрофлюидным методом;
3. Получение монодисперсных наночастиц магнетита методом химического соосаждения;
4. Формирование композитных частиц карбоната кальция, содержащего магнитные наночастицы магнетита;

**Структура магистерской работы.** Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ, СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ и ПРИЛОЖЕНИЙ работа включает 4 основных раздела:

1. Формирование карбоната кальция
2. Формирование магнитных наночастиц
3. Методы измерения параметров диэлектриков в СВЧ диапазоне
4. Практическая часть

**Положение, выносимое на защиту.** При синтезе микро- и субмикронных частиц магнетита в микрофлюидном реакторе, размер получаемых частиц пропорционален скорости потоков реагентов. Диэлектрическая проницаемость суспензии частиц ядро-оболочка, содержащих магнетит, увеличивается с ростом количества наночастиц магнетита в частицах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В разделе 1 произведен анализ литературы, посвящённой карбонату кальция. Рассматривается полиморфизм частиц карбоната кальция. Изучены основные методы формирования стабильных субмикронных частиц карбоната кальция. Описываются основные достоинства и недостатки всех методов.

В разделе 2 проведен литературный обзор, посвященный магнетиту. Рассмотрены химические методы синтеза наночастиц. Изучены их преимущества и недостатки.

В разделе 3 кратко дается определение электромагнитным параметрам диэлектрика. Рассматриваются основные методы измерения электромагнитных параметров диэлектриков. Проведен литературный обзор, посвященный электромагнитной адсорбции наночастиц магнетита в различных условиях и средах.

В разделе 4 описываются экспериментальные работы исследования. Здесь описывается методика получения наночастиц магнетита с помощью метода соосаждения солей железа (Рисунок 1). При взаимодействии растворов солей двух- и трехвалентного железа в воде происходит образование магнетита в виде высокодисперсных частиц; этот процесс описывается следующим уравнением реакции:



Далее частицы прошли процедуру диализа и были измерены с помощью анализатора частиц «Zetasizer nano ZS» (Malvern, Великобритания). Полученные частицы имели диаметр  $d=15$  нм.

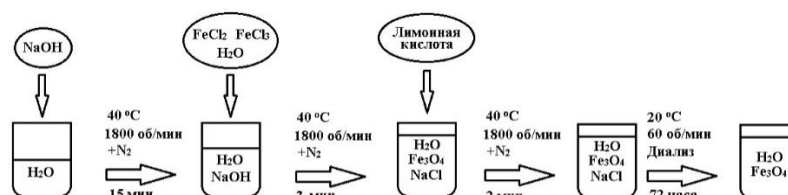
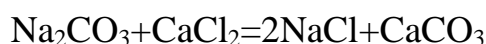


Рисунок 1 – Схема получения наночастиц магнетита

Получение частиц карбоната кальция описывается уравнением реакции:



Для получения частиц использовали микрофлюидную систему компании Syrris “Asia”. Для получения субмикронных частиц карбоната кальция использовали метод непрерывного потока жидкостей. Процесс получения частиц проходил принципиальной схеме (Рисунок 2).

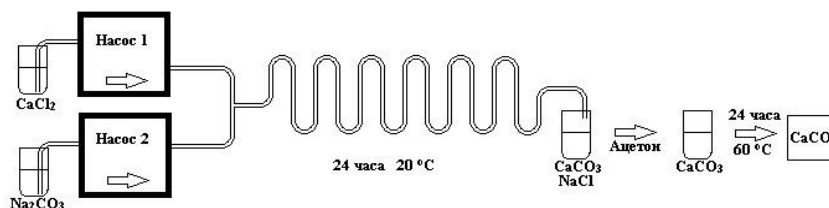


Рисунок 2 – Схема получения частиц карбоната кальция.

Полученные частицы диспергировали в воде, пропаноле и измеряли их размер методом динамического рассеяния света с помощью анализатора частиц Zetasizer nano ZS (Malvern, Великобритания). Реакцию проводили в 3 реакторах объемами 62.5, 250 и 4000 мкл. За счет ограничения скорости подачи потоков, определяли время протекания реакций (рисунок 3, 4, 5).

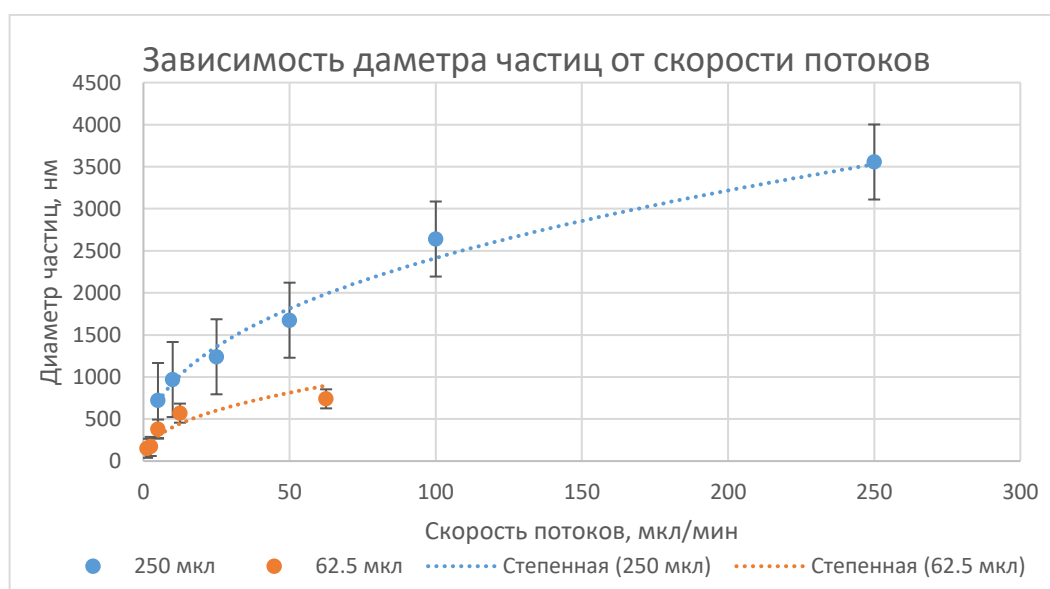


Рисунок 3 – Зависимость диаметра частиц от скорости потоков для реакторов объемом 62,5 мкл и 250 мкл.

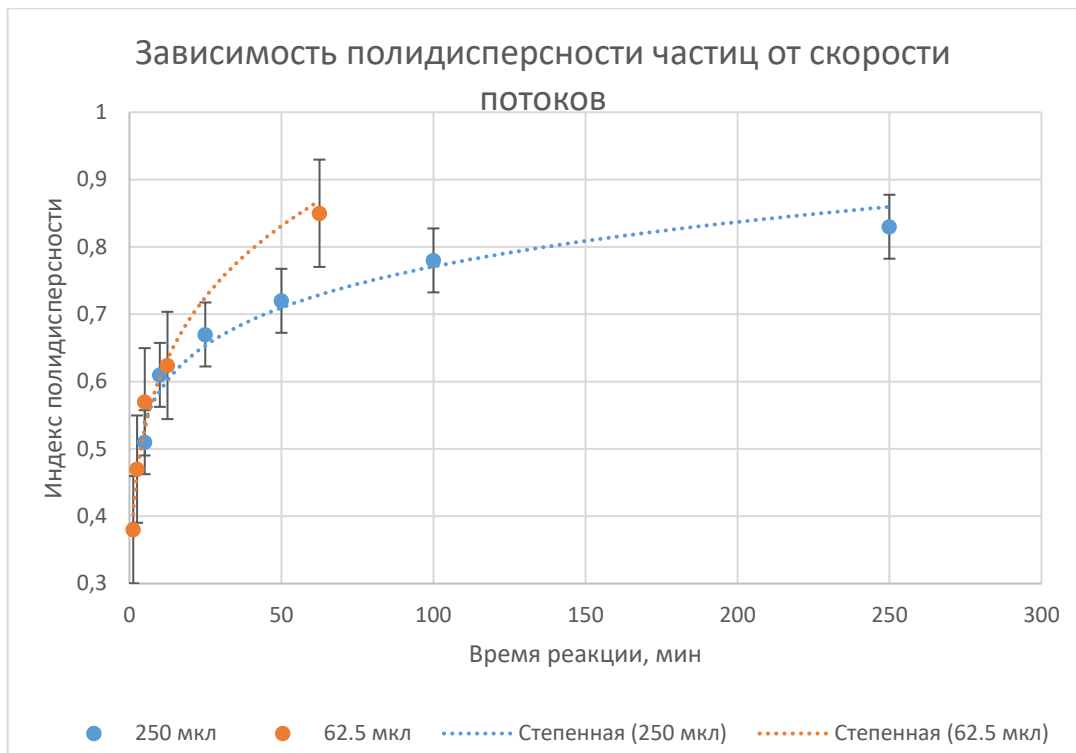


Рисунок 4 – Зависимость полидисперсности частиц от скорости потоков для реакторов объемом 62,5 мкл и 250 мкл.

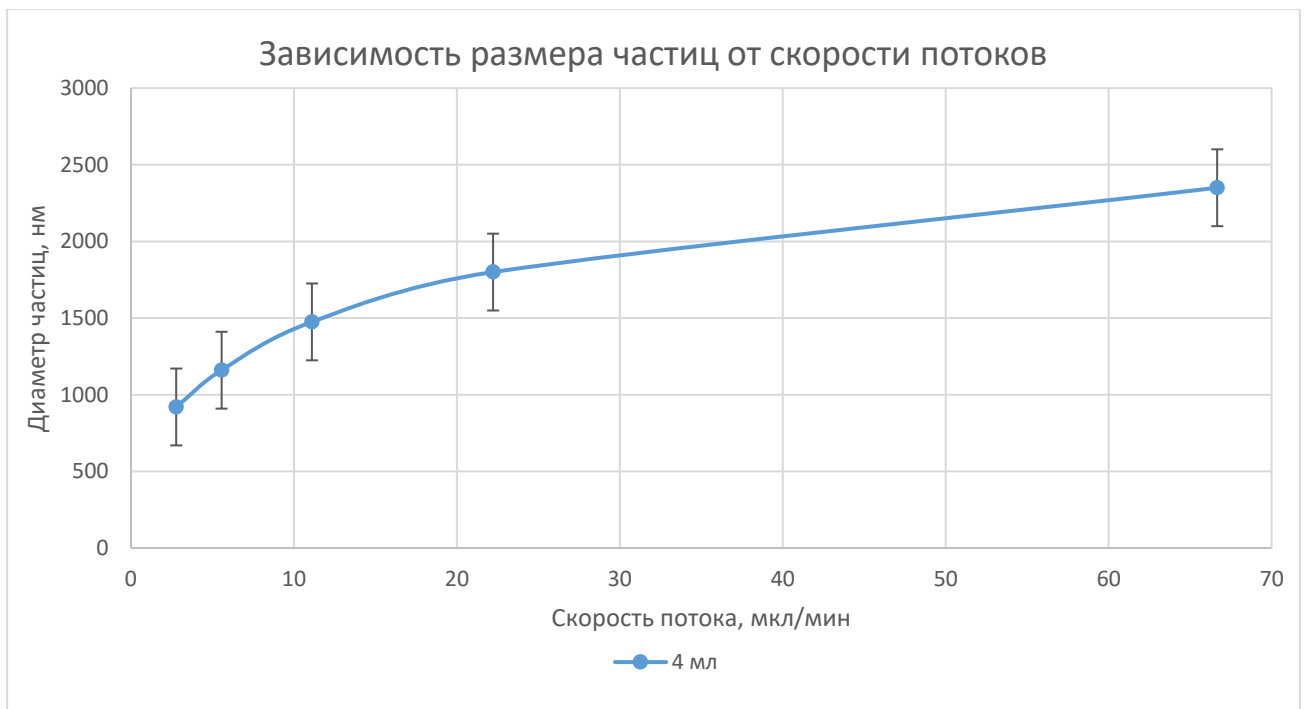


Рисунок 5 – Зависимость диаметра частиц от времени протекания реакции для реакторов объемом 4 мл.

В ходе исследования было выявлена степенная зависимость диаметра частиц карбоната кальция, при увеличении скорости потока увеличивается размер частиц, при условии одинаковых начальных концентраций. Так же, наблюдается увеличение полидисперсности частиц, полученных данным способом, при увеличении скорости потоков. Это связано с тем, что, уменьшая скорости потоков, достигается равномерный рост частиц, как следствие, меньший диаметр.

Для формирования композитных частиц использовали метод индуцированной кристаллизации адсорбции. На рисунке 6 изображен процесс формирования композитных частиц.

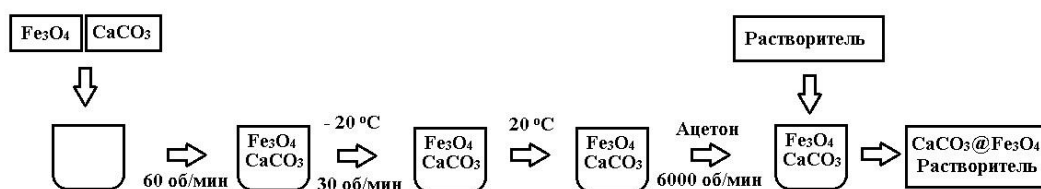


Рисунок 6 – Схема формирования частиц  $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .

Этим методом были получены образцы с 1, 2, 4, 6, 8 загрузками магнетита в карбонат кальция. На рисунках 7, 8 и 9 представлены снимки частиц в гептане и изопарафине, полученных оптическим микроскопом.



Рисунок 7 – Композитные частицы в растворе гептана. а – чистый  $\text{CaCO}_3$ , б – 1 слой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в – 2 слоя, г – 4 слоя, д – 6 слоёв, е – 8 слоёв.

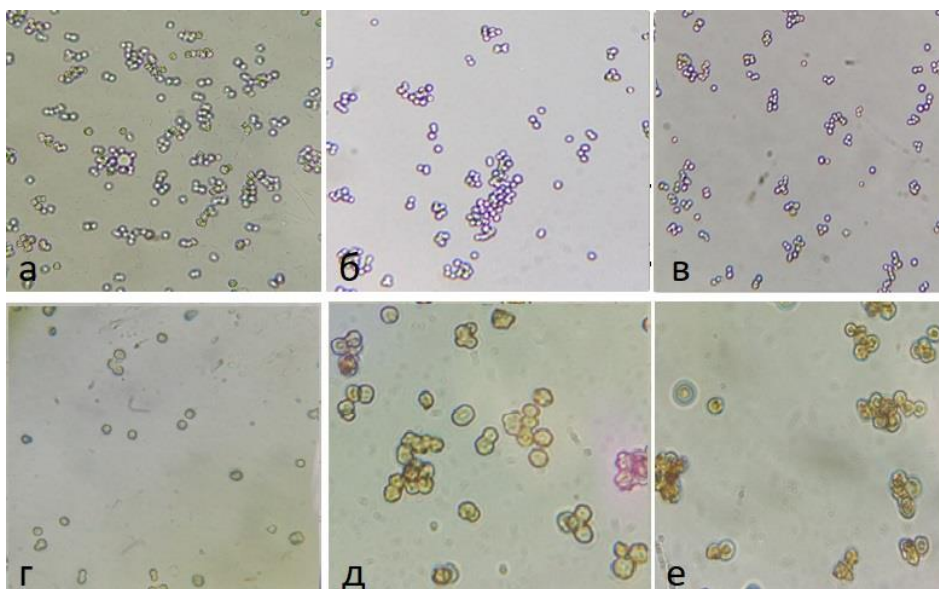


Рисунок 8 – Композитные частицы в растворе гептана. а – чистый  $\text{CaCO}_3$ , б – 1 слой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в – 2 слоя, г – 4 слоя, д – 6 слоёв, е – 8 слоёв.

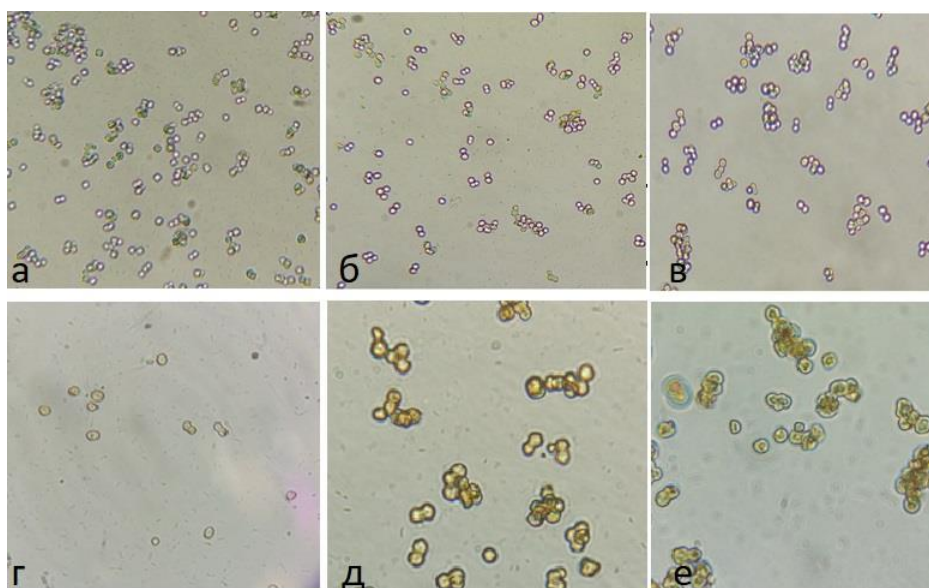


Рисунок 9 – Композитные частицы в растворе изопарафине. а – чистый  $\text{CaCO}_3$ , б – 1 слой  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в – 2 слоя, г – 4 слоя, д – 6 слоёв, е – 8 слоёв.

Как видно на снимках с оптического микроскопа, частицы преимущественно имеют сферическую форму что соответствует ватериту, так же наблюдается небольшое количество кубических частиц. После четырех слоев магнетита в частицах карбоната кальция наблюдается оттенок желтого цвета, характеризующий наличие магнетита в частицах карбоната кальция. Так же



наблюдается повышенная агрегация частиц, которая приводит к образованию паразитных частот поглощения.

В ходе работы измеряли влияние концентрации магнетита, адсорбированные на субмикронных частицах карбоната кальция в растворе изопарафина Ж и гептана. Для сравнения результатов так же использовали контрольные образцы чистый изопарафин, раствор карбоната кальция и раствор магнетита. Аналогичные контрольные образцы были приготовлены в гептане. Измерения проводили с помощью векторного анализатора цепей KeySight в диапазоне 10 МГц - 50 ГГц, с шагом 125 МГц, мощностью сигнала 1 мВт. Для измерения комплексной диэлектрической проницаемости образцов методом коаксиальной пробы. Для этого собрали рабочую установку. Установка с использованием коаксиальных пробников от компании Keysight Technologies представлена на рисунке 10.



Рисунок 10 – Измерительная установка методом коаксиального пробника.

Далее провели исследование композитных частиц в растворителях. Были получены частотные зависимости (Рисунок 11). В случае изопарафина действительная часть имеет значение около 2 в диапазоне до 10 ГГц. Затем значение уменьшается линейно до 1.2 в диапазоне 10-40 ГГц. В диапазоне 40-50 ГГц значение вновь увеличивается до 1.5. В случае мнимой части наблюдается пик в диапазоне от 15 до 40 ГГц, что соответствует большому поглощению СВЧ

воздействия. Как следствие, частицы чувствительны к нагреву в этом диапазоне. Увеличение концентрации магнетита приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композитных частиц.

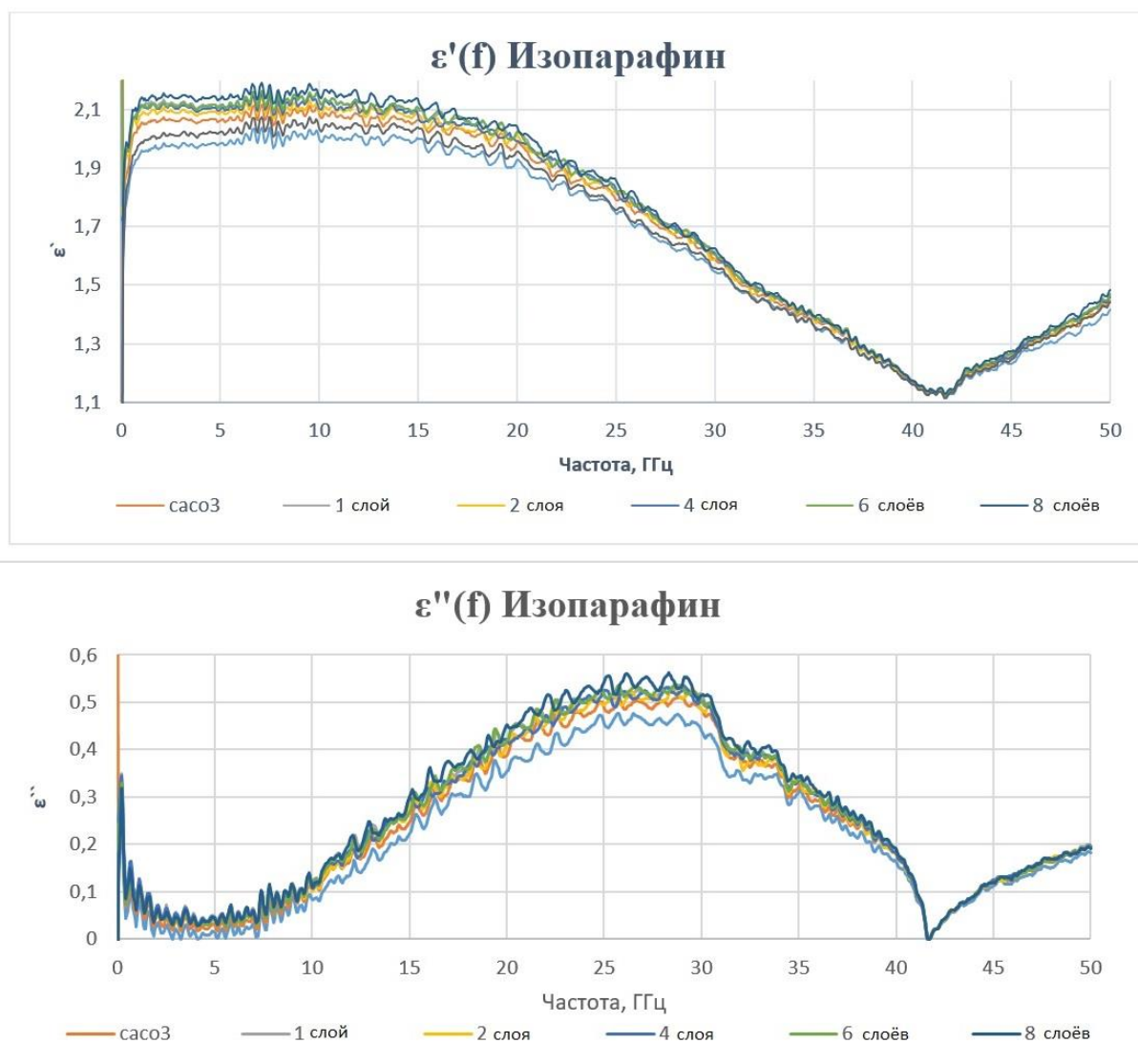


Рисунок 11 – Зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты в изопарафине.

В случае гептана, в качестве растворителя, действительная часть диэлектрической проницаемости имеет следующую зависимость (Рисунок 12).

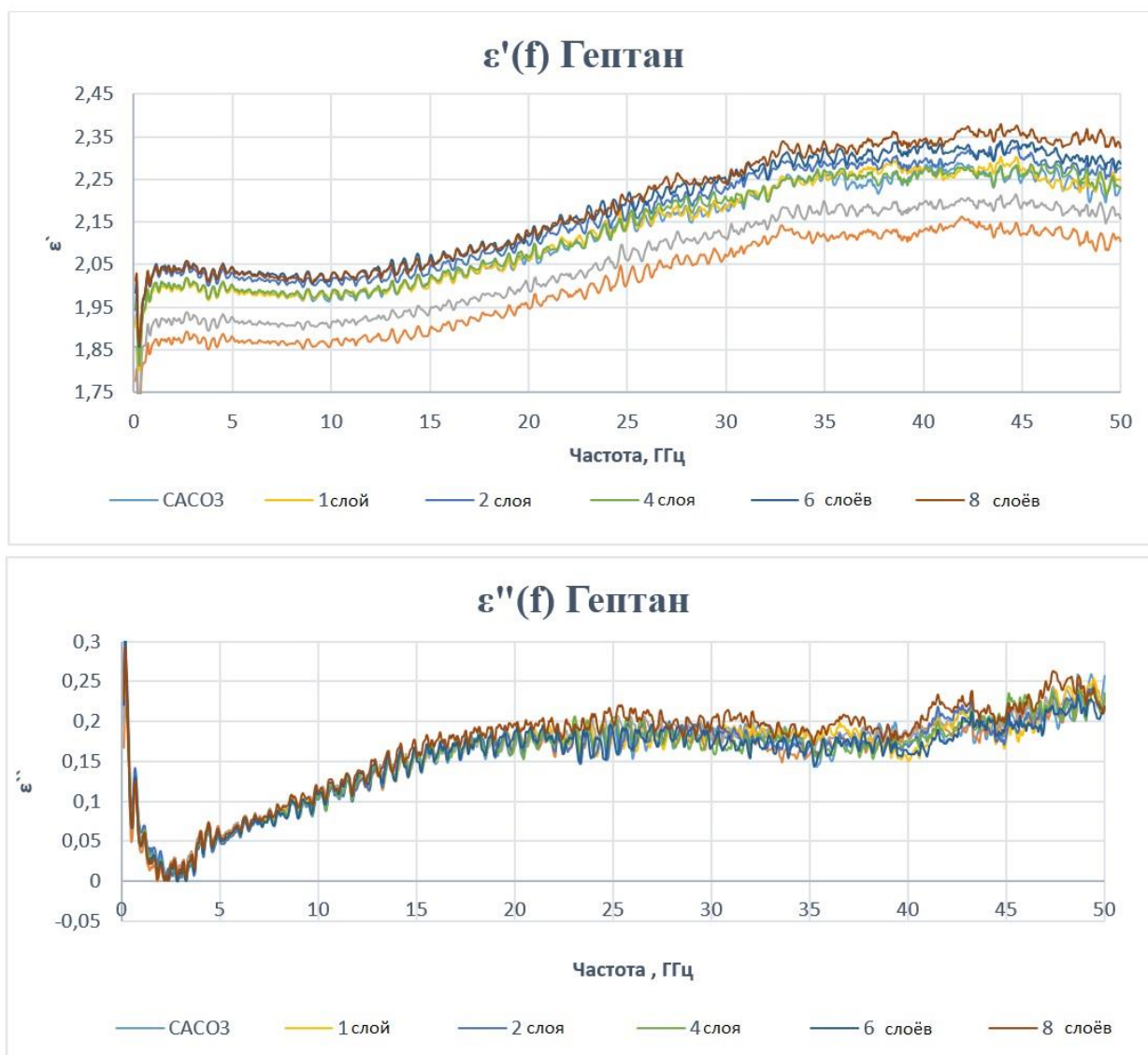


Рисунок 12 – Зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты в гептане.

В диапазоне от 0 до 10 ГГц она принимает значение 2, что соответствует источникам литературы. Далее, на участке от 10 до 30 ГГц происходит линейный рост диэлектрической проницаемости с выходом на насыщение со значением 2.35 до 50 ГГц. На зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости наблюдается локальный максимум значением 0.2 на частоте 25 ГГц, с последующим ростом до 0.25 на 50 ГГц. Так же изучили влияние слоев магнетита на различных частотах. В результате во всех экспериментах увеличение числа слоев приводит к увеличению комплексной диэлектрической проницаемости композитных частиц.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения магистерской работы можно сделать следующие выводы.

1) Отработана методика получения субмикронных частиц карбоната кальция с помощью микрофлюидных проточных химических реакторов; отработана методика получения наночастиц магнетита, а также метод получения композитных частиц на основе карбоната кальция.

2) Исследованы частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости частиц в двух неполярных растворителях. Наибольшее влияние на частицы оказывается СВЧ воздействие в диапазоне от 20-40 ГГц, при использовании изопарафина в качестве неполярного растворителя, а увеличение концентрации магнетита приводит к увеличению значения диэлектрической проницаемости композитных частиц.

3) Выявлена степенная зависимость диаметра частиц карбоната кальция, при увеличении скорости потока увеличивается размер частиц, при условии одинаковых начальных концентраций. Так же, наблюдается увеличение полидисперсности частиц, полученных данным способом, при увеличении скорости потоков.