

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ
ПОЛИТАНАТА КАЛИЯ ПУТЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Ханиной Александры Сергеевны

Научный руководитель
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2019

Введение. В последние три десятилетия наука и нанотехнология развиваются огромными темпами, и последние достижения в наноструктурированных материалах открыли новые возможности для разнообразных применений в электронике, катализе, энергетике, химии материалов и даже биологии. Материалы в режиме нанометрового размера часто проявляют свойства, отличные от их более крупных аналогов. Наноструктурированные материалы были получены различными синтетическими методами, включая газофазные методы (например, испарение расплавленного металла, испарительный вакуумный термический и лазерный пиролиз разложения летучих металлоорганических соединений), жидкофазные методы (например, восстановление галогенидов металлов с различными сильными восстановителями, коллоидные методы с контролируемым зародышеобразованием) и смешанные фазовые подходы (например, синтез обычных гетерогенных катализаторов на оксидных подложках, осаждение металлического атома в криогенные жидкости, взрывной ударный синтез).

Можно утверждать, что выбор подходящего способа синтеза в конечном счете определяет успех или неудачу синтеза наноструктурированных материалов, поскольку физические свойства и применение наноструктурированных материалов в значительной степени зависят от того, как они подготовлены. Важность выбора надлежащего метода при проектировании наноструктурированных материалов стала движущей силой для разработки новых методологий на протяжении нескольких десятилетий. Это привело к интересам ученых к разработке универсальных и обобщенных синтетических методов, легко адаптируемых для подготовки различных наноструктурных материалов. Среди множества подходов использование ультразвука для синтеза материалов широко изучалось на протяжении многих лет и в настоящее время позиционируется как один из самых мощных инструментов в синтезе наноструктурированных материалов. В настоящее время рассматриваются два наиболее успешных метода получения

наноразмерных объектов с использованием ультразвука – сонохимия и ультразвуковой пиролиз [1].

Целью работы является исследование процесса получения наночастиц полититаната калия методом ультразвуковой обработки для формирования нанокompозитных пленок по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

- ❖ сбор и анализ литературных данных по вопросу способов получения наночастиц методом ультразвуковой обработки, механизма измельчения частиц ультразвуком, зависимости и скорости ультразвукового дробления от таких факторов, как температура, время ультразвукового воздействия и наличия поверхностно-активных веществ, а также рассмотрена технология получения тонких пленок Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шефера;

- ❖ отработка технологии измельчения материалов путем ультразвуковой обработки на модельном материале – кремнии;

- ❖ отработка технологии измельчения материалов путем ультразвуковой обработки на полититаната калия;

- ❖ изучение влияния времени воздействия, вида стабилизатора и температуры на процесс измельчения частиц ПТК;

нанесение монослоев ПТК на подложки методом Ленгмюра-Блоджетт и исследование их методами сканирующей электронной микроскопии.

Дипломная работа занимает 62 страницы, имеет 56 рисунков и 11 таблиц.

Обзор составлен по 42 информационным источникам.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой описание методов получения наноразмерных объектов и состоит из следующих подразделов: применения ультразвука для получения наноразмерных материалов, механизм ультразвукового измельчения, условия ультразвуковой обработки, техника ультразвуковой обработки для получения наноразмерных объектов,

использование ультразвуковой обработки для получения наноразмерных частиц соединений с титаном, технология Ленгмюра-Блоджетт.

Во втором разделе работы представлены результаты ультразвукового измельчения кремния и полититаната калия. Он включает в себя такие подразделы, как описание исходных материалов и установок, кремний, полититанат калия, хлороформ, арахидовая кислота, триоктилфосфин, ультразвуковой гомогенизатор Bandelin Sonopuls HD 2070, анализатор частиц и молекул Zetasizer Nano ZS, сканирующий электронный микроскоп MIRA 2 LMU, система Ленгмюра-Блоджетт KSV NIMA 2000, получение наночастиц кремния путём воздействия ультразвука, получение наночастиц полититаната калия путём воздействия ультразвука.

Основное содержание работы

Методы получения наноразмерных объектов. Применения ультразвука для получения наноразмерных материалов. Использование ультразвука высокой интенсивности предлагает легкий, универсальный синтетический инструмент для наноструктурированных материалов, которые часто недоступны обычными методами. Основными физическими явлениями, связанными с ультразвуком, которые имеют отношение к синтезу материалов, являются кавитация [2] и распыление [3].

Механизм ультразвукового измельчения. Когда жидкости облучаются ультразвуком, чередующиеся расширяющиеся и сжатые акустические волны создают пузырьки (т. е. полости) и заставляют пузыри колебаться. Пузырьки могут эффективно накапливать ультразвуковую энергию при росте до определенного размера (обычно десятки мкм). Под действием звуковой волны находящиеся в среде газовые пузырьки субмикроскопических размеров начинают расти. Механизм их роста связан с процессом, известным под названием выпрямленной диффузии [4]. Суть его состоит в следующем. В фазе разрежения при пониженном давлении газ диффундирует из раствора внутрь пузырька. В фазе повышенного давления диффузия газа происходит из пузырька в раствор. Однако в фазе разрежения площадь поверхности пузырька

больше, поэтому в этой фазе внутрь пузырька поступает большее количество газа, чем выходит из него в течение полупериода сжатия. Поэтому на протяжении некоторого числа периодов колебаний размеры пузырьков будут возрастать. В конечном счете пузырьки достигнут резонансных размеров, соответствующих данной частоте ультразвука.

Условия ультразвуковой обработки. На образование частиц, на их размеры и на общую эффективность процесса ультразвуковой обработки влияет множество различных факторов, например, таких как [5]:

- 1) температура;
- 2) время ультразвукового воздействия;
- 3) поверхностно-активные вещества.

Получение наночастиц полтитаната калия путём воздействия ультразвука. Для получения наночастиц полтитаната калия (ПТК) был использован порошок ПТК, частицы которого обладают стержневой структурой. ПТК растворен в смеси хлороформа и арахаиновой кислоты, смеси хлороформа и триоктилфосфина, был подвержен воздействию ультразвука в течение 10 минут при комнатной температуре и при охлаждении (температуре близкой к 0 °С). Полученные частицы были нанесены на кремниевые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт и исследованы методами сканирующей электронной микроскопии.

Из результатов гранулометрического анализа на Zetasizer Nano ZS (рисунок 1) ясно, что при увеличении времени воздействия ультразвуком размер агломератов увеличивается. Это говорит о том, что необходимо подобрать другой стабилизатор. Из результатов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 4, а), можно видеть, что с увеличением времени ультразвукового воздействия уменьшается превалирующий размер частиц полтитаната калия.

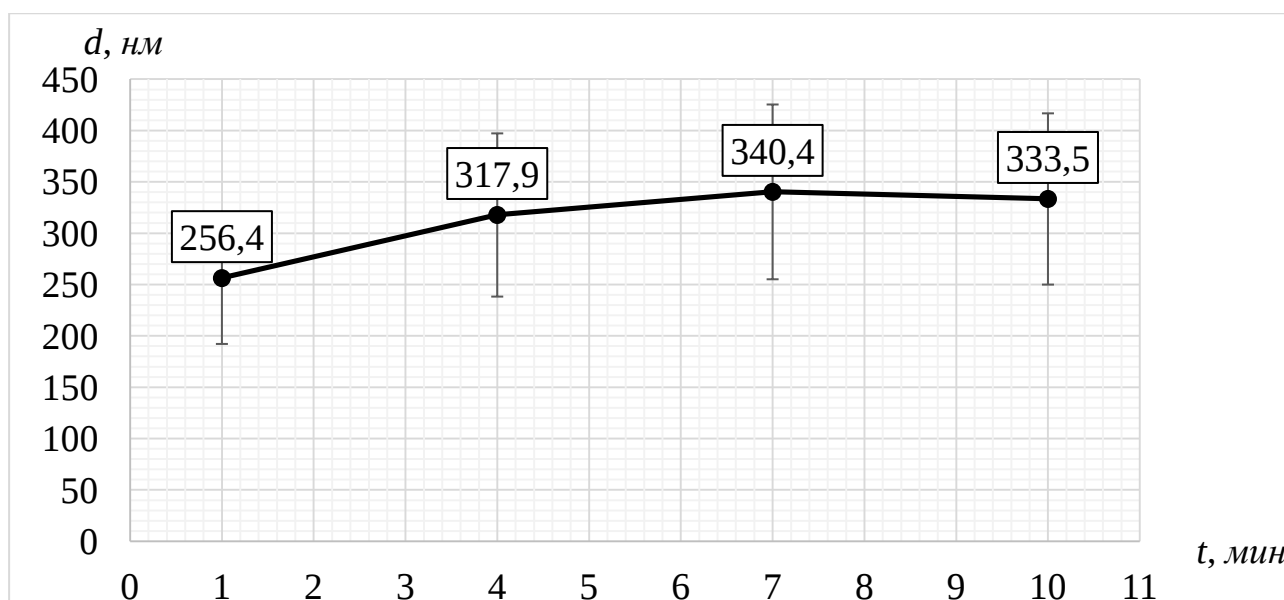


Рисунок 1 – Зависимость диаметров частиц ПТК в смеси хлороформ-арахиновая кислота от времени воздействия ультразвуком

Из результатов гранулометрического анализ на Zetasizer Nano ZS (рисунок 2) ясно, что при увеличении времени воздействия ультразвуком размер агломератов увеличивается. Это говорит о том, что необходимо подобрать другой стабилизатор. Из результатов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 4, б) можно сделать вывод о том, что с увеличением времени ультразвукового воздействия уменьшается превалирующий размер частиц полититаната калия. А из сравнительного анализа снимков СЭМ для ПТК, измельченного со льдом и без льда видно, что при охлаждении эффективность ультразвукового дробления увеличивается.

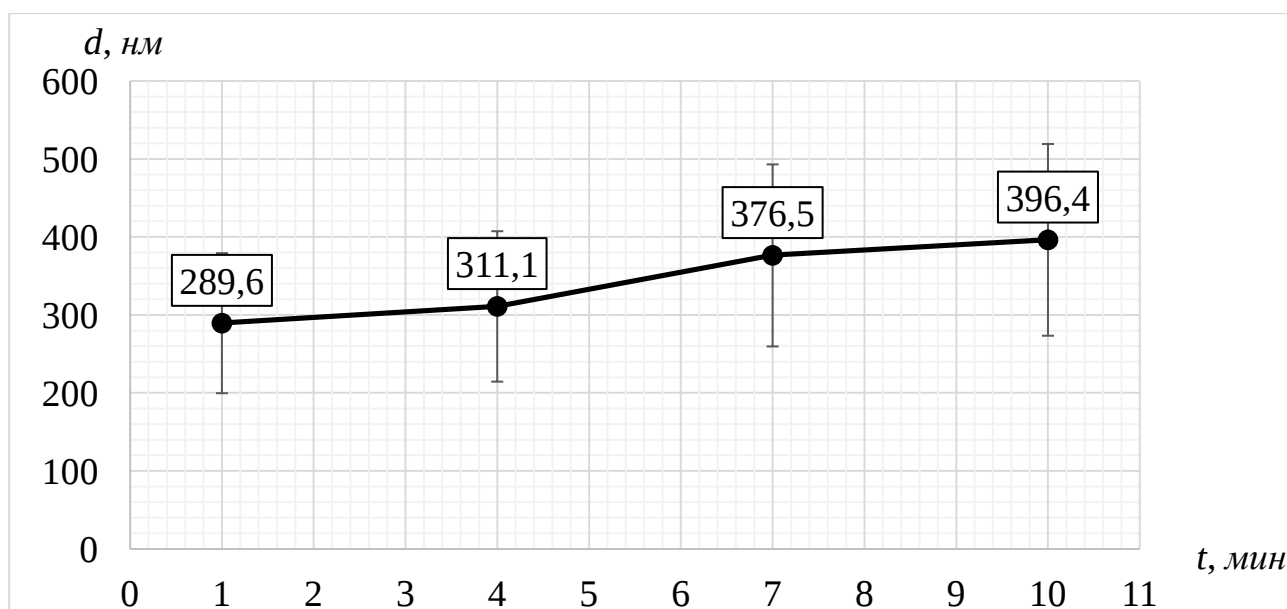


Рисунок 2 – Зависимость диаметров частиц ПТК в смеси хлороформ-арахиновая кислота от времени воздействия ультразвуком при охлаждении

Из результатов гранулометрического анализ на Zetasizer Nano ZS (рисунок 3) ясно, что при увеличении времени воздействия ультразвуком размер агломератов уменьшается, что свидетельствует о том, что ТОФ является более качественным стабилизатором для предотвращения слипания частиц ПТК. Возможно это связано с тем, что ТОФ обладает более разветвленной углеродной цепью, что позволяет образовывать более толстые оболочки вокруг наночастиц ПТК. Из результатов, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 4, в) можно сделать вывод о том, что с увеличением времени ультразвукового воздействия уменьшается превалирующий размер частиц полтитаната калия.

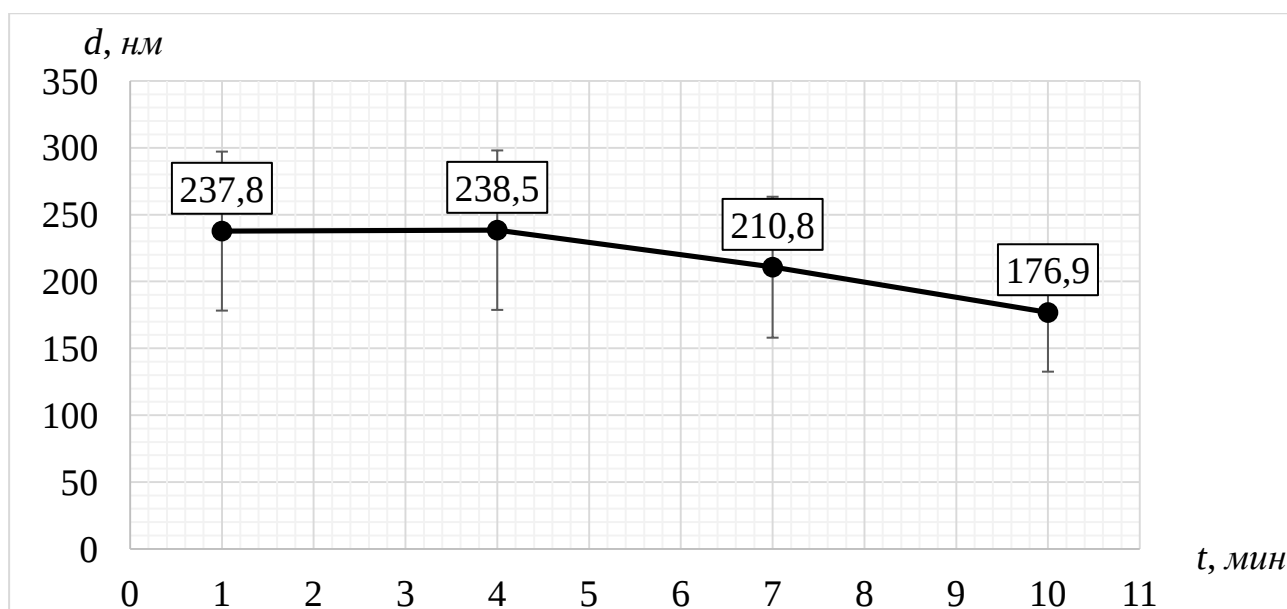


Рисунок 3 – Зависимость диаметров частиц ПТК в смеси хлороформ-ТОФ от времени воздействия ультразвуком при охлаждении

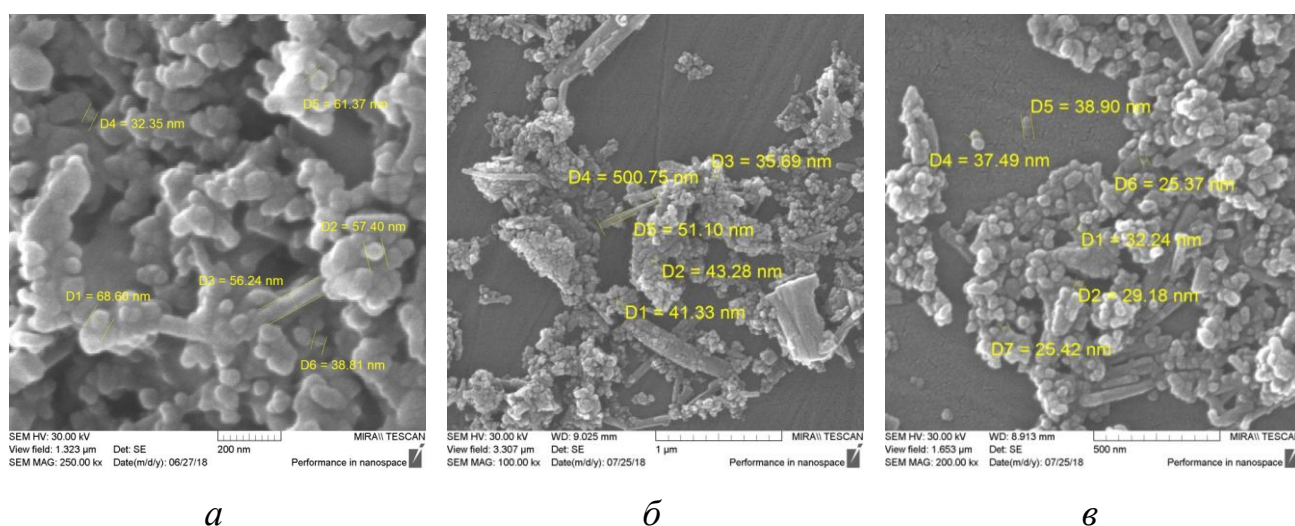


Рисунок 4 – Морфология ПТК, измельченного: а – в смеси хлороформ-арахиновая кислота в течение 10 минут, б – в смеси хлороформ-арахиновая кислота в течение 10 минут при охлаждении, в – в смеси хлороформ-ТОФ в течение 10 минут при охлаждении

Заключение. В ходе данной работы были собраны и проанализированы литературные данные по вопросу способов получения наночастиц методом ультразвуковой обработки, механизма измельчения частиц ультразвуком, зависимости и скорости ультразвукового дробления от таких факторов как температура, время ультразвукового воздействия и наличия поверхностной-

активных веществ. Также рассмотрена технология получения тонких пленок Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шефера.

Были предложены и апробированы методики получения частиц кремния и полититаната калия нанометрового размера с применением ультразвуковой обработки.

При исследовании зависимости размеров частиц кремния от времени ультразвукового воздействия и наличия стабилизатора было использовано две дисперсионные среды (хлороформ и смесь хлороформа и арахидиновой кислоты).

В результате сравнительного анализа полученных данных был сделан вывод, что при использовании поверхностно-активного вещества (арахидиновой кислоты), ультразвуковое измельчение более эффективно, так как размер полученных частиц меньше (21,2 нм), чем размер частиц, дробление которых происходило в хлороформе (43,8 нм). Уменьшается разброс частиц по размерам, то есть уменьшается полидисперсность системы. А также при использовании арахидиновой кислоты, время дробления сократилось с десяти до восьми минут, в связи с тем, что желаемые результаты были достигнуты уже на восьмой минуте. Из этого можно сделать предположение, что молекулы арахидиновой кислоты формируют оболочки вокруг частиц кремния, пассивируя их поверхность, что препятствует их дальнейшей коагуляции.

При исследовании зависимости размеров частиц полититаната калия от времени ультразвукового воздействия, наличия стабилизатора и влияния температуры было использовано две дисперсионные среды (смесь хлороформа с арахидиновой кислотой и триоктилфосфином, концентрация которых составила 10–4 М) и две температуры (комнатная и близкая к 0 °С).

Из полученных результатов исследования температурной зависимости был сделан вывод: чем меньше температура, тем меньшие размеры частиц можно получить (для арахидиновой кислоты до 70 нм, для триоктилфосфина до 30 нм), при этом размеры агрегатов сильно зависят от природы стабилизатора. Так при использовании триоктилфосфина в качестве поверхностно-активного вещества, частицы меньше коагулируют в растворе (от

237,8 нм до 176,9 нм), чем при использовании арахидоновой кислоты в тех же условиях (от 289,6 нм до 396,4 нм) и при комнатной температуре (от 256,4 нм до 333,5 нм).

Таким образом, ультразвуковое измельчение более эффективно при температурах близких к 0 °С, влиянии стабилизатора можно обнаружить только экспериментальным путем, так как результаты сильно зависят от природы измельчаемого вещества и поверхностно-активного вещества.

Список использованных источников

1 Ho Bang, J. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials / J. Ho Bang, K. S. Suslick // Advanced materials. 2010. -V. 22, № 12. - P. 1039-1059.

2 Прищеп, Е. А. Исследование процессов полимеризации в условиях акустической кавитации / Е. А. Прищеп, А. Н. Лавренюк, Т. В. Раскулова // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. 2017. - Т. 1, № 1. - С. 37-43.

3 Хмелев, В. Н. Ультразвуковое распыление жидкостей / В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, А.В. Шалунова / Издательство Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова/ - Бийск, 2010. - С. 16-21.

4 Новицкий, Б. Г. Применение акустических колебаний – в химико-технологических процессах / Б. Г. Новицкий. - М. : Химия, 1983. - 192 с.

5 Saez, V. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles / V. Saez, T. J. Mason // Journ. Molecules. 2009. - V. 14. № 2. - P. 4292-4294.