

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

Кафедра физики полупроводников

**Технология получения микрочастиц карбоната кальция с наночастицами
магнетита на неорганических нановолокнах
АФТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 4052 группы
направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
института физики

Султановой Камилы Анатольевны

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

Сергеев С.А.

фамилия, инициалы

Зав. кафедрой физики

полупроводников:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

Михайлов А.И.

фамилия, инициалы

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика темы.

Разработка композитного материала стала одним из главных направлений развития науки. В настоящее время возможно синтезировать метаматериалы с заданными свойствами. Свойства композитного материала определяются каждым из компонентов, один из которых является матрицей, а другой или другие ее наполнителем. Различные композитные материалы применяются в строительстве, медицине, ракетостроении, в том числе и в электронике.

Цель и задачи бакалаврской работы.

Целью данной работы является разработка технологий получения и исследование свойств композитного материала, состоящего из нановолокон поликапролактона (ПКЛ), микрочастиц карбоната кальция и наночастиц магнетита.

Для достижения данной цели ставились **задачи**:

1. Проведение литературного обзора;
2. Разработка и апробация технологий синтеза, исследуемого композитного материала;
3. Исследование процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, входящих в состав композитного материала из модификации ватерит в модификацию кальцит;
4. Определение наилучшего метода синтеза, исследуемого композитного материала.

Структура бакалаврской работы.

Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ, СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ работа включает 4 основных раздела:

1. Литературный обзор;
2. Практическая. Материалы и оборудование;
3. Синтез микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на органических волокнах поликапролактона;
4. Исследование перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на органических волокнах поликапролактона.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В разделе 1 проведен анализ научно-технической литературы, посвящённой исследованиям органических волокон

В разделе 2 описаны материалы и оборудование, используемые в работе, а также исходный метод синтеза

В разделе 3 описаны три метода синтеза микрочастиц карбоната кальция на органических волокнах поликапролактона, а также синтез микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита на органических волокнах поликапролактона.

Раздел 4 посвящен исследованию перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на органических волокнах поликапролактона для трех методов

Синтез микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, на органических волокнах поликапролактона

Метод копреципитации солей с магнетитом

Первый метод синтеза или метод копреципитации можно представить в виде следующего алгоритма:

1 Растворы солей CaCl_2 и Na_2CO_3 смешиваются с раствором наночастиц магнетита (что приводит к уменьшению концентрации наночастиц магнетита в растворе до 0,2 мг/мл).

2 Образец нановолокон ПКЛ размерами 1×1 см, толщиной 0,1 мм размещается в пробирке, добавляется 1 мл раствора CaCl_2 и магнетита, пробирка помещается в ультразвуковую (УЗ) ванну при рабочей частоте 35 кГц и обрабатывается в течение 1 мин для проникновения раствора соли в поры материала.

3 Затем в процессе УЗ обработки добавляется 1 мл раствора Na_2CO_3 и магнетита, пробирка находится в УЗ ванне ещё в течение 1 мин.

4 Затем пробирка вынимается из УЗ ванны и оставляется на 1 мин в состоянии покоя.

5 Образец микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах ПКЛ изымается из пробирки и промывается этиловым спиртом.

6 Затем высушивается в сушильном шкафу при температуре 45°C в течение 5 – 10 мин.

Метод ультразвуковой обработки

Второй метод синтеза микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на неорганических волокнах ПКЛ может быть представлен следующим алгоритмом.

1 Образец нановолокон ПКЛ размерами 1×1 см, толщиной 0,1 мм размещается в пробирке с раствором наночастиц магнетита и подвергается ультразвуковой обработке в течение 1 мин при рабочей частоте 35 кГц.

2 Затем в пробирку добавляется 1 мл раствора солей CaCl_2 .

3 В процессе УЗ обработки добавляется 1 мл раствора Na_2CO_3 , пробирка находится в УЗ ванне ещё в течение 1 мин.

4 Пробирка вынимается из УЗ ванны и остаётся на 1 мин в состоянии покоя.

5 Образец микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах ПКЛ изымается из пробирки и промывается этиловым спиртом.

6 Затем высушивается в сушильном шкафу при температуре 45°C в течение 5 - 10 мин.

Результаты синтеза и зависимость размера от числа проведенных технологических циклов для метода копреципитации солей с магнетитом и метода ультразвуковой обработки представлены на рисунке 1, а в таблице 1 указаны средние размеры микрочастиц CaCO₃ для каждого из ТЦ.

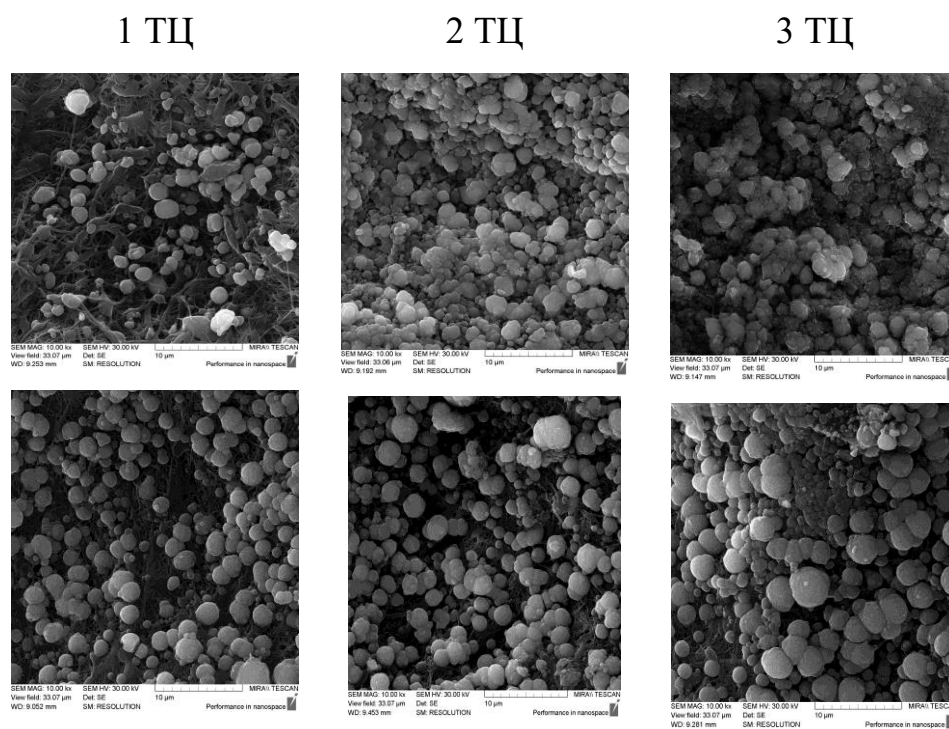


Рисунок 1 – СЭМ изображения образцов, полученных с помощью метода копреципитации и метода ультразвуковой обработки.

Таблица 1 – Средний размер микрочастиц CaCO₃, полученных методом копреципитации солей и методом ультразвуковой обработки, выращенных на органических волокнах.

1 ТЦ	2 ТЦ	3 ТЦ
1,1 ± 0,3 μm	1,1 ± 0,4 μm	1,8 ± 0,3 μm
1,5 ± 0,5 μm	1,6 ± 0,5 μm	1,2 ± 0,4 μm

Метод адсорбции, индуцированной кристаллизацией

В процессе проведения литературного обзора, был обнаружен совершенно новый метод загрузки органических наночастиц и белков в субмикронные и микронные пористые микрочастицы. Данный метод основан

на цикле замораживания/оттаивания, который приводит к высокой плотности загрузки. В статье проведена оценка эффективности загрузки и указывается, что для наночастиц магнетита она в три раза превосходит загрузку по сравнению с методами ультразвуковой обработки и копреципитации. Описанный метод основан на известном способе прессования материалов направленным замораживанием кристаллов льда, которое используется для выжимания прекурсоров применяемых при создании керамических материалов.

Для получения образцов методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, был использован исходный алгоритм синтеза с параметрами, определёнными ранее. Используемые образцы микрочастиц карбоната кальция, выращенных на органических волокнах, подвергались трём технологическим циклам для создания наиболее плотного и однородного покрытия. Модификация полученных структур осуществлялась по средствам процесса адсорбции, индуцированной кристаллизацией.

Физически данный метод может быть объяснён следующим образом. При замораживание коллоидного раствора, содержащего микрочастицы CaCO_3 , выращенные на органических волокнах ПКЛ, и наночастицы Fe_3O_4 происходит процесс кристаллизации. Наночастицы Fe_3O_4 выталкиваются фронтом кристаллизации и сосредотачиваются вокруг поверхностей микрочастиц ватерита. На заключительной стадии процесса наночастицы Fe_3O_4 вдавливаются растущим давлением формирующегося льда и поверхности микрочастиц CaCO_3 . Далее представлен алгоритм предложенного метода.

- 1 Образцы микрочастиц карбоната кальция, выращенного на органических волокнах ПКЛ, вносились в пробирку, содержащую раствор наночастиц магнетита.

- 2 Затем пробирка помещалась в морозильную камеру на 1,5 часа.

- 3 По истечению времени пробирка изымалась из морозильной камеры, образец микрочастиц карбоната кальция, выращенного на неорганических волокнах, вынимался и промывался этиловым спиртом, высушивался в сушильном шкафу при температуре $45\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 5 – 10 мин.

СЭМ изображение полученного образца и влияние процесса адсорбции наночастиц, индуцированной кристаллизацией, на размер микрочастиц карбоната кальция представлены на рисунке 2. Средние размеры микрочастиц карбоната кальция, полученные методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, равны $1 \pm 0,2$ мкм.

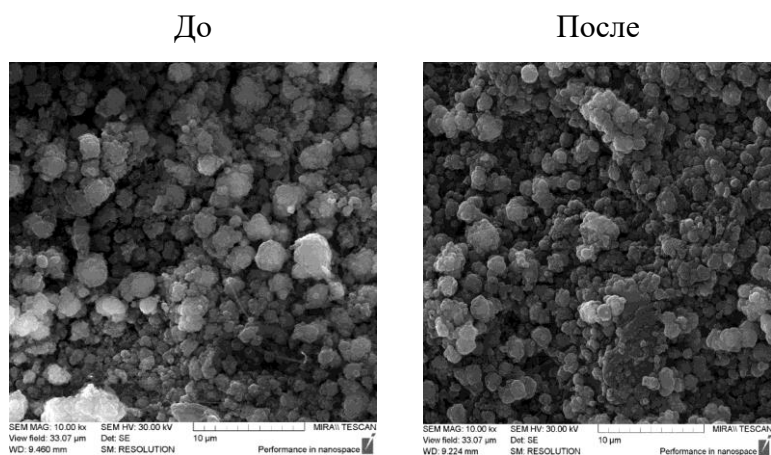
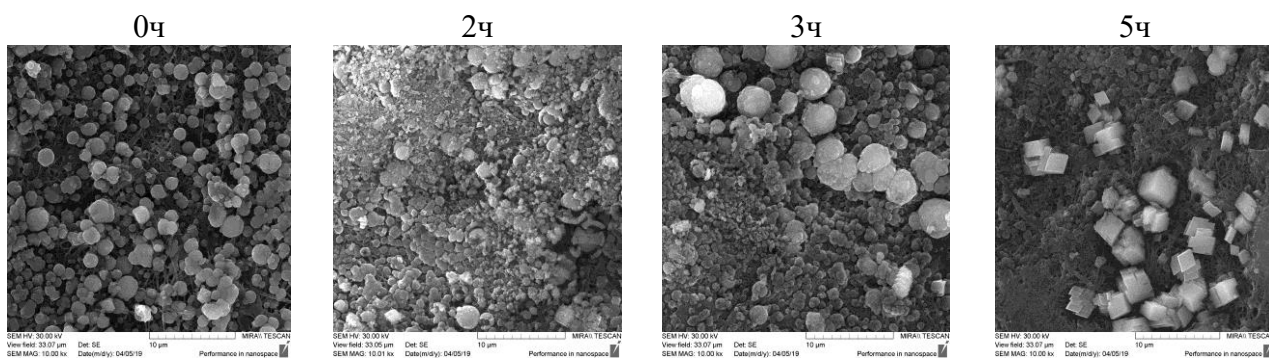


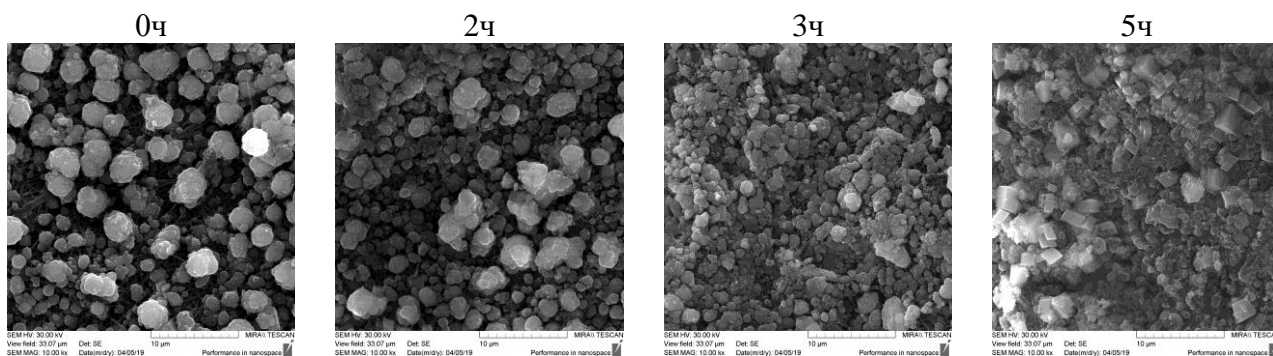
Рисунок 2 – 1 – СЭМ изображения образцов, полученных с помощью метода адсорбции, индуцированной кристаллизацией и 2 – влияние процесс адсорбции наночастиц, индуцированной кристаллизацией, на размер микрочастиц карбоната кальция.

Исследование перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, выращенных на органических волокнах поликапролактона

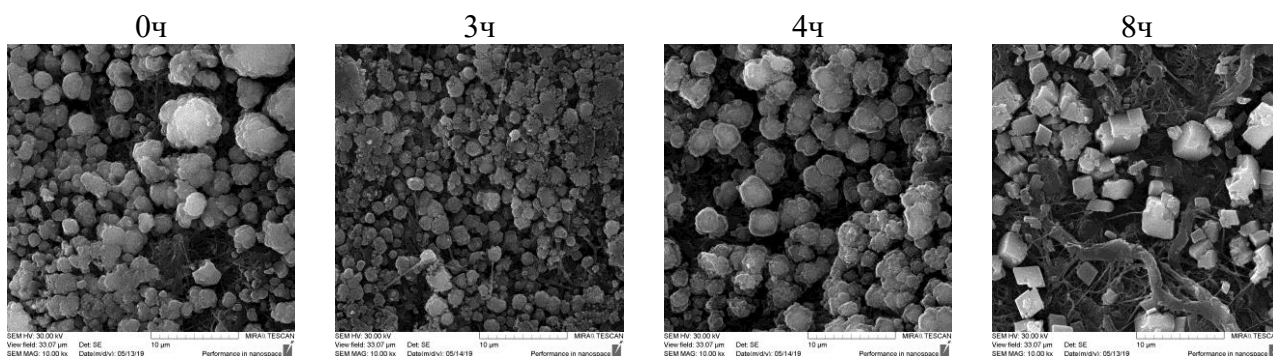
Для изучения перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах ПКЛ, полученных методом ультразвуковой обработки, была использована методика проведения эксперимента, описанная ранее. СЭМ изображения полученных образцов продемонстрированы на рисунке 3.



Метод ультразвуковой обработки



Метод копреципитации



Метод адсорбции, индуцированной кристаллизацией

Рисунок 3 – СЭМ изображения образцов микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах ПКЛ, полученных методом ультразвуковой обработки, методом копреципитации, подвергнутых перекристаллизации в первые 5 часов и методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, подвергнутых перекристаллизации в первые 8 часов.

На основании полученных СЭМ изображений можно сделать вывод, что особенности перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, выращенных на органических

волокнах соответствуют особенностям перекристаллизации образцов полученным методом копреципитации. Однако процесс дробления на образования менее 500 нм наступает раньше, что может косвенно указывать на содержания большего количества наночастиц магнетита, а, следовательно, на большую эффективность метода ультразвуковой обработки в сравнении с методом копреципитации.

Вторая фаза перекристаллизации занимает 3,5 часа, а продолжительность 3 фазы составляет 1,5 часа, весь процесс требует 5 часов.

Для изучения процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах ПКЛ, полученных методом копреципитации, была использована методика проведения эксперимента, описанная ранее. СЭМ изображения полученных образцов также продемонстрированы на рисунке 3.

Исходя из СЭМ изображений, полученных методом копреципитации, можно сделать вывод о схожести процесса перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция модификации ватерит в кальцит, что и для микрочастиц карбоната кальция не содержащих наночастицы магнетита. Однако стоит отметить отсутствие первой фазы перекристаллизации, так как не наблюдается преобладания микрочастиц модификации ватерит с размерами, превосходящими 500 нм.

С целью изучения перекристаллизации микрочастиц карбоната кальция, модифицированных наночастицами магнетита, выращенных на органических волокнах ПКЛ полученных методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, была использована методика проведения эксперимента, описанная ранее. СЭМ изображения полученных образцов продемонстрированы на рисунке 3. График зависимости объемной доли от времени перекристаллизации для всех методов представлен на рисунке 4.

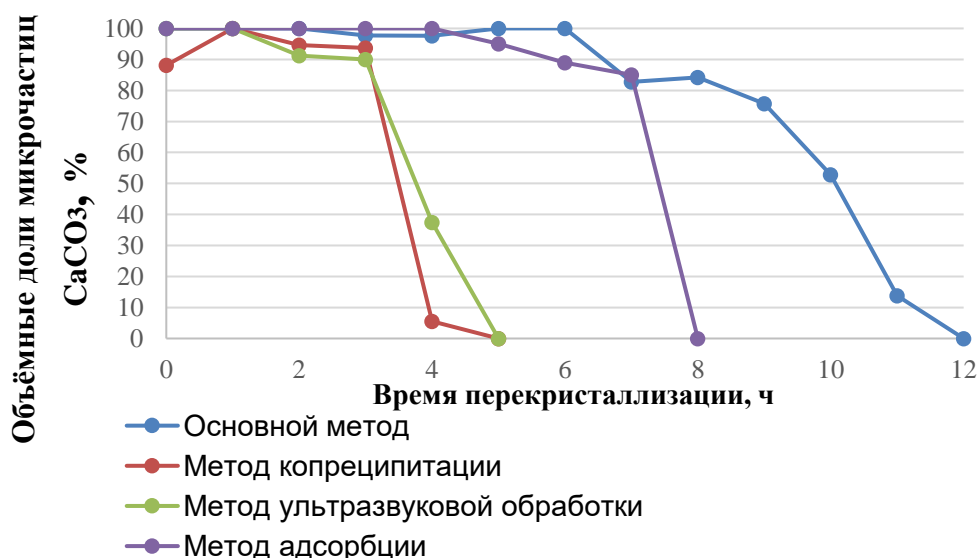


Рисунок 4 – График зависимости объемной доли от времени перекристаллизации для всех методов.

Из графика следует, что наиболее эффективный метод загрузки наночастиц магнетита – это метод адсорбции индуцированной кристаллизацией, так как данный метод практически в 2 раза превосходит эффективность использования иных предложенных методов. Образцы, полученные методом адсорбции, индуцированной кристаллизации достаточно явно отличаются не только технологией производства, но и результатами синтеза от образцов, полученных методами копреципитации и ультразвуковой обработки. Частицы, полученные при помощи адсорбции, индуцированной кристаллизацией, различаются значительной длительностью протекания первой фазы перекристаллизации, что указывает на сохранение стабильной структуры, полученной в ходе синтеза. Данный процесс является достаточно значительным для целей нашего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы был проведён обзор литературы по следующим темам:

1. Особенности сферических микрочастиц карбоната кальция, включающие возможности их применения, процесс образования и условия рекристаллизации;

2. Магнитные наночастицы их свойства и применение;

3. Использование метода электроформования для изготовления полимерных неорганических волокон, а также применения полученных волокон в регенеративной медицине и других областях;

4. Поликапролактон и его особенности;

Основным результатом проведённого исследования является:

1. Разработаны и протестированы три метода создания микрочастиц карбоната кальция, модифицированного наночастицами магнетита, на органических волокнах поликапролактона, а именно: метод копреципитации солей с магнетитом, метод ультразвуковой обработки и метод адсорбции индуцированной кристаллизацией.

2. Образцы, полученные методом копреципитации солей и методом ультразвуковой обработки, демонстрируют достаточно стабильную и однородную структуру микрочастиц карбоната кальция модификации ватерит, а время их перекристаллизации в модификацию кальцит составляет 5 часов. Такую же структуру демонстрируют и образцы, полученные методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией.

3. Сравнивая время процесса перекристаллизации равное 8 часам для структуры, полученные методом адсорбции, индуцированной кристаллизацией, превосходят структуры, полученные иными методами.