

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 12.09.2023 07:47:46  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по учебной работе  
О.Г.Локтионова  
«16» 03 2023 г.



## ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Методические указания к выполнению лабораторных работ для  
студентов направления подготовки  
18.03.01 «Химическая технология»

УДК 538.9

Составители: И.В. Локтионова, И.А. Шабанова, А.Е. Кузько

Рецензент  
д.ф.-м.н., профессор А.П. Кузьменко

**Процессы получения наночастиц и наноматериалов** :методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Локтионова И.В., Шабанова И.А., Кузько А.Е.. Курск, 2023. 21 с.

Излагаются методические рекомендации по выполнению лабораторных работ, в которых изучаются методы получения наночастиц серебра, синтез гидрозоля берлинской лазури и наночастиц оксида меди, получения концентрата магнитных жидкостей, получения геля кремниевой кислоты, кристаллического йода и наночастиц металлов биологическими методами.

Методические указания соответствуют требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебному плану направления подготовки 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника, степень (квалификация) бакалавр. Предназначены для студентов всех форм обучения.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать \_\_.03.23. Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. 1,28. Уч.-изд. л. 1,16. Тираж 50 экз. Заказ . Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

<b>СОДЕРЖАНИЕ</b> .....	3
Лабораторная работа № 1 «Получение наночастиц серебра методом Керри-Ли».....	4
Лабораторная работа № 2 «Получение гидрозолей берлинской лазури разных знаков заряда коллоидных частиц».....	8
Лабораторная работа № 3 «Синтез наночастиц оксида меди путем восстановления глюкозой».....	10
Лабораторная работа № 4 «Получение концентрата магнитных жидкостей».....	12
Лабораторная работа № 5 «Получение геля кремниевой кислоты».....	15
Лабораторная работа № 6 «Экстракция кристаллического йода из спиртового раствора йода».....	16
Лабораторная работа № 7 «Синтез наночастиц металлов биологическими методами».....	19
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	21

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДОМ КЕРИ-ЛИ

**Цель работы:** освоить цитратно-сульфатный метод получения наночастиц серебра, синтезировать коллоидный раствор наночастиц серебра.

**Оборудование и реактивы:**  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (цитрат натрия 1%-ный раствор), дистиллированная вода,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , мерный цилиндр, стеклянная палочка, лазерная указка.

#### **Теоретические сведения**

Серебро – химический элемент 11 группы таблицы Менделеева. Обозначается Ag (от лат. Argentum), благородный металл серебристо-белого цвета. Цвет серебра и дал ему название, латинское слово Argentum происходит от греческого argos – блестящий.

Серебро является достаточно редким элементом, в литосфере его содержится всего около 0,000001%. Это примерно в тысячу раз меньше, чем содержание меди в земной коре. Несмотря на редкость, серебро чаще встречается в виде самородков, поэтому то оно и было известно с незапамятных времен. Сейчас самородное серебро стало редкостью, основная часть серебра находится в разнообразных минералах, основным из которых является аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Также большая часть находится в так называемых полиметаллических рудах, в них серебро соседствует с такими металлами как свинец, цинк и медь.

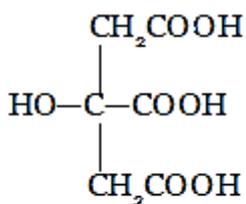
Наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР), и каталитической активностью. Особый интерес представляет исследование оптических свойств кластеров и наночастиц в зависимости от их формы, размеров, состава и окружения. Это накладывает жесткие требования к методам получения и последующей их стабилизации

По принципу воздействия методы получения наночастиц можно разделить на две большие группы: диспергационные методы, или методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца (конденсация при сверхнизких температурах, варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение), и конденсационные методы, или методы получения наночастиц из отдельных атомов (варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы и др.)

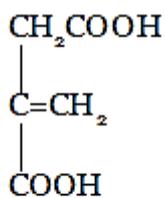
Серебро более активный и реакционноспособный металл, чем золото. Для него значительно сложнее получить наночастицы с узким распределением по размерам, устойчивых длительное время. Решить эти проблемы можно правильной разработкой синтеза и подбором подходящего стабилизатора. Использование наночастиц серебра в медицинской практике требует применения методов синтеза «зеленой» химии, исключая реактивы, вредные для окружающей среды. Кроме того, частицы, применяемые в медицине, должны быть гидрофильными, так как они используются в водной среде. При этом необходимо отметить, что одной

из основных трудностей получения наночастиц серебра в водных средах является малая концентрация образующихся наночастиц – менее  $10^{-4}$  моль/л .

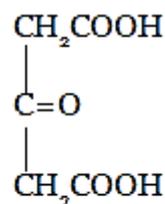
Цитратный метод получения наночастиц золота, разработанный Туркевичем, применим и к получению наночастиц серебра. Одними из первых принципиальную возможность восстановления ионов  $Ag^+$  цитратом продемонстрировали Ли и Майсель. Но так как серебро более активный металл, чем золото, синтез наночастиц серебра происходит более сложно из-за способности серебра к быстрому окислению и агрегации. Для усиления устойчивости коллоидных растворов серебра наночастицы необходимо стабилизировать. В цитратном методе получения наночастиц и восстановителем, и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты. При нагревании раствора и окислении цитрат-иона образуется ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты. Эти кислоты адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост:



Лимонная  
кислота

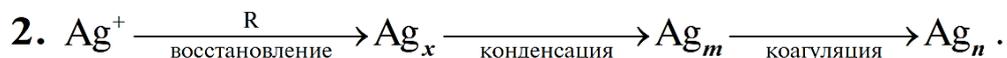


Итаконовая  
кислота



Ацетондикарбоновая  
кислота

В настоящее время предложены два механизма, объясняющие образование и рост наночастиц серебра:



Здесь  $Ag_x$  – кластеры атомов серебра (<1 нм);  $Ag_m$  – первичные наночастицы, стабилизированные цитратом (~1 нм);  $Ag_n$  – конечные наночастицы; R – восстановитель.

И по первому, и по второму механизму сначала образуются кластеры атомов серебра, которые затем взаимодействуют со стабилизатором (цитратом) и конденсируются, образуя более крупные частицы. По достижении размера ~1 нм конденсация кластеров больше не происходит, и процессы роста наночастиц по первому и второму механизмам начинают различаться.

В первом случае концентрация стабилизатора оказывается достаточной, и дальнейший рост частиц происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности наночастиц. При этом увеличение размеров частиц происходит медленнее, что приводит к образованию устойчивых коллоидных растворов наночастиц, в основном сферической формы.

Во втором случае концентрация цитрата оказывается недостаточной, чтобы предотвратить агрегацию кластеров. Это приводит к образованию наночастиц большого диаметра.

Анализ литературных данных показывает, что в том случае, когда цитрат натрия является и стабилизатором, и восстановителем, процесс формирования наночастиц становится особенно чувствительным к условиям синтеза. Большое влияние на размеры наночастиц оказывает соотношение концентраций ионов серебра и цитратона, а также время кипячения раствора и скорость смешения реагентов. «Разнесенность» во времени процесса нуклеации и роста частиц является основным условием формирования монодисперсных зольей. Одновременное введение раствора восстановителя в реакционную среду приводит к так называемому «взрывному» механизму нуклеации, тогда как при порционном введении оба процесса идут параллельно.

В методе Кери-Ли роль восстановителя  $\text{Ag}^+$  играет сульфат двухвалентного железа, а цитрат натрия стабилизирует образующиеся частицы. Реакция проводится при комнатной температуре. При уменьшении соотношения  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{FeSO}_4$  в реакционной системе можно увеличить диаметр частиц до 180 нм. Рост частиц происходит, предположительно, по агрегатному механизму, причем, чем больше скорость перемешивания раствора, тем меньше агрегация наночастиц и тем больше монодисперсность раствора. Золи, полученные методом Кери-Ли, превосходят по своим характеристикам обычные цитратные золи серебра. Недостатком метода является использование в классической схеме синтеза высоких концентраций реагентов. Это приводит к необходимости проведения ряда последовательных циклов осаждения центрифугированием и редиспергирования частиц металла.

Наночастицы серебра размером до 10 нм способны не только адсорбироваться на клеточной мембране, но и проникать внутрь бактерии. Бактерицидное действие серебра связывают с образованием ионов  $\text{Ag}^+$  при окислении металла. Особое значение имеет форма наночастиц. Считается, что грань (111) в декаэдрах и икосаэдрах, из которых состоит до 98% наночастиц с размерами 1–10 нм, обладает высокой химической активностью, и присутствие этой грани усиливает антибактериальное действие наночастиц. Осаждение наночастиц серебра на подложках различной природы создает структуры, представляющие интерес в качестве рабочих сред для «наноплазмоники» - нового направления в технологии наносистем, ориентированного на создание различных устройств, работающих на принципе поверхностного плазмонного резонанса.

Наночастицы серебра находят широкое применение в медицине для лечения и диагностики различных заболеваний: например, для лечения дерматитов инфекционного происхождения разработана мазь на основе наносеребра. Наносеребро используется для ингибирования вирусов ВИЧ и герпеса, как антимикробный и антибактериальный компонент в композициях, в иммунохимических методах исследования и для изучения биологических эффектов. Коллоидное наносеребро входит в состав лечебно-косметических средств для защиты кожи от солнечных ожогов.

### **Определение знака заряда коллоидных частиц методом капилляризации**

На листок фильтровальной бумаги капают исследуемый золь или раствор красителя. После всасывания капли положительно заряженные золи и основные красители дают окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; отрицательно заряженные золи и кислые красители дают равномерно до краев окрашенное пятно. Это объясняется тем, что отрицательно заряженные капилляры фильтровальной бумаги притягивают положительные частицы и отталкивают отрицательные.

#### **Ход работы:**

1. Взвесить 20 мг  $\text{AgNO}_3$  и растворить навеску в 100 мл дистиллированной воды.
2. Взвесить 300 мг  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и растворить навеску в 50 мл воды.
3. В стакане на 50 мл (100 мл) смешать при интенсивном перемешивании 10 мл раствора цитрата натрия (1%-ный раствор) и 10 мл раствора  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .
4. Приготовленную смесь быстро добавить к раствору  $\text{AgNO}_3$ , при интенсивном перемешивании с помощью стеклянной палочки.
5. Отметить изменение цвета раствора.
6. Разбавить полученный раствор в 100 раз.
7. Просветить полученный раствор лазерным лучом: при наличии в растворе наночастиц наблюдается «конус Тиндаля».
8. К 5 мл раствора полученных наночастиц серебра добавить по каплям 5 мл уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Наблюдать постепенное обесцвечивание раствора в случае добавления уксусной кислоты.
9. Определить знак заряда коллоидных частиц методом капилляризации
10. Оформить отчет по лабораторной работе.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Какие физические и химические явления могут происходить с молекулами веществ, адсорбированных на поверхности наночастиц серебра под действием поверхностного плазмонного резонанса?
2. Чем объясняется повышенная бактерицидная активность наночастиц серебра?
3. По какому механизму происходит восстановление наночастиц серебра с помощью цитрат-аниона?

4. Какой процесс приводит к росту наночастиц серебра при восстановлении ионов серебра тетрагидридоборатом натрия?
5. Какие способы получения наночастиц серебра Вы еще знаете?
6. Как определить знак заряда коллоидных частиц методом капиллярности?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ БЕРЛИНСКОЙ ЛАЗУРИ РАЗНЫХ ЗНАКОВ ЗАРЯДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

**Цель работы:** освоить метод получения наночастиц берлинской лазури, синтезировать растворы наночастиц берлинской лазури разных знаков заряда коллоидных частиц.

**Оборудование и реактивы:** 0,01% раствор гексацианоферрата калия (желтая кровяная соль,  $K_4Fe(CN)_6$ ), 2 % раствор хлорида железа (III), пипетки, мерные стаканы, колба.

### Теоретическое введение

Точная дата получения берлинской лазури неизвестна. Согласно наиболее распространённой версии, она была получена в начале восемнадцатого века (некоторые источники называют дату - 1704 год) в Берлине красильщиком Дизбахом (Diesbach). Интенсивный ярко-синий цвет соединения и место получения дали начало названию.

Структура берлинской лазури была впервые предложена Кеггином и Майлсом на основе рентгеноструктурных исследований. Авторы ввели различие между так называемой «растворимой» и «нерастворимой» берлинской лазурью.

Детальное изучение структур гексацианоферратов тяжёлых металлов было проведено в работе Вайзера. Атомы железа (II) и железа (III) чередуются в узлах гранцентрированной кубической решетки таким образом, что ионы  $Fe(III)$  октаэдрически окружены атомами азота, а ионы  $Fe(II)$  атомами углерода соответственно. Две трети полостей заполнены атомами  $Fe(III)$ . Щелочные металлы при внедрении замещают атомы железа в полостях (рис. 1).

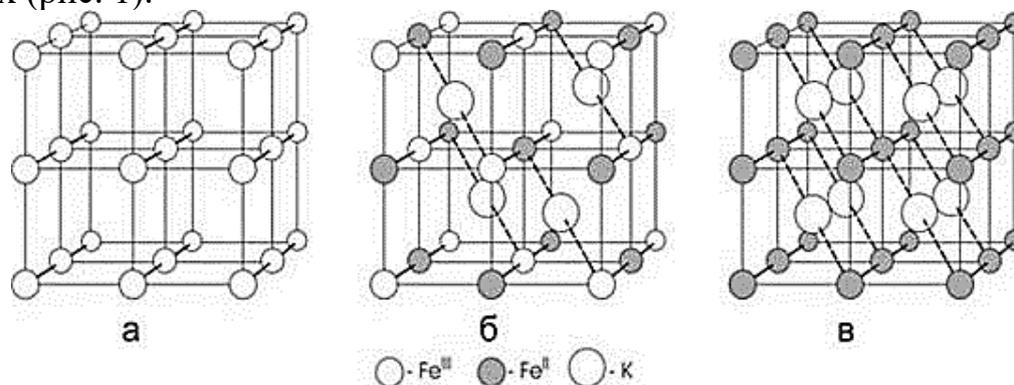
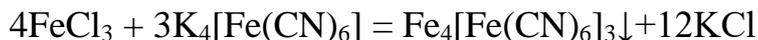


Рис.1 Элементарная ячейка безводной берлинской лазури

Метод приготовления держался в секрете до момента публикации способа производства англичанином Вудвордом в 1724 г.

Берлинскую лазурь можно получить, добавляя к растворам гексацианоферрата (II) калия («жёлтой кровяной соли») соли трёхвалентного железа. При этом в зависимости от условий проведения, реакция может идти по уравнению:



Золь устойчив к нагреванию до 180 °С. Обладает стойкостью к кислотам, но легко разлагается даже самыми слабыми щелочами. Тёмная лазурь жёсткая, трудно смачивается и диспергируется, в накрашках лессирует и, всплывая, даёт зеркальное отражение жёлто-красных лучей («бронзирует»). Интересным свойством нерастворимой формы берлинской лазури является то, что она, будучи полупроводником, при очень сильном охлаждении (ниже 5,5 К) становится ферромагнетиком — уникальное свойство среди координационных соединений металлов.

Берлинская лазурь находит широкое применение в качестве пигмента для изготовления красок и эмалей. Также её применяют в производстве печатных красок, синей копирки, подкрашивания бесцветных полимеров типа полиэтилена.

Применение железной лазури ограничено её неустойчивостью по отношению к щелочам, под действием которых разлагается с выделением гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Она не может использоваться в композиционных материалах, имеющих в своём составе щелочные компоненты, и для окраски по известковой штукатурке. Также используется как антидот (таблетки Ферроцин) при отравлении солями таллия и цезия, для связывания поступающих в желудочно-кишечный тракт радиоактивных нуклидов и тем самым препятствует их всасыванию. Для реабилитации земель, загрязнённых после Чернобыльской катастрофы, был создан ветеринарный препарат на основе медицинского активного компонента Ферроцин - Бифеж. Препарат Бифеж представляет собой Берлинскую лазурь (10%), нанесённую на органический носитель - гранулы целлюлозы (90 %). Использование носителя упрощает дозировку в бытовых условиях. В смеси с маслянистыми материалами используется для контроля плотности прилегания поверхностей и качества их обработки. Для этого поверхности натирают указанной смесью, затем соединяют. Остатки несётёршейся синей смеси указывают более глубокие места. Также используется как комплексообразующий агент, например, для получения пруссидов.

#### **Ход работы**

1. К избытку (2-3) мл 2% раствора  $\text{FeCl}_3$  прибавляют 3-5 капель 0,01% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Золь (А) окрашивается в зеленый цвет.

2. К избытку 0,01% раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (2-3 мл) прибавляют при энергичном взбалтывании 1 каплю 2% раствора  $\text{FeCl}_3$ . Получается золь (Б), окрашенный в синий цвет.

3. Напишите реакцию обмена между  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  и  $\text{FeCl}_3$ .

4. Напишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля (составить формулу мицеллы), если при проведении реакции в избытке был

взят электролит  $\text{FeCl}_3$ . Какой знак заряда имеют коллоидные частицы гидрозоля в этом случае?

5. Определите знак заряда коллоидных частиц золя (А) методом капилляризации.

6. Напишите строение структурной единицы дисперсной фазы гидрозоля (составить формулу мицеллы), если при проведении реакции в избытке был взят электролит  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Какой знак заряда имеют коллоидные частицы гидрозоля в этом случае?

7. Определите знак заряда коллоидных частиц золя (Б) методом капилляризации.

8. Убедитесь в том, что получен не истинный, а коллоидный раствор, посветив в него лазерной указкой. Коллоидные растворы проявляют эффект Тиндаля, заключающийся в появлении светящейся дорожки благодаря рассеянию света на коллоидных частицах.

9. Оформите отчет по лабораторной работе.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Отметьте внешний вид и окраски зольей.
2. Каким методом получены коллоидные растворы (золи)?
3. Напишите формулы мицелл с указанием частей.
4. Почему из одних и тех же веществ получены два разных золя берлинской лазури?

### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЛЮКОЗОЙ**

**Цель работы:** освоить метод восстановления глюкозой, синтез наночастиц оксида меди.

**Оборудование и реактивы:** весы, электрическая плитка, мерные цилиндры, стаканы обычные и термостойкие, стеклянные палочки для перемешивания, дистиллированная вода, гранулы  $\text{NaOH}$ , порошок  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , глюкоза.

#### **Теоретические сведения**

Медь ( $\text{Cu}$ ) — тяжелый розово-красный металл, мягкий и ковкий, плавится при температуре  $1083^\circ\text{C}$ , очень хорошо проводит электрический ток и теплоту: электрическая проводимость меди в 1,7 раза выше, чем алюминия, в 6 раз выше железа и лишь немного уступает электрической проводимости серебра.

Оксид меди (I) имеет формулу:  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В некоторых источниках данное соединение могут называть гемиоксидом меди, оксидом димеди или закисью меди. Оксид меди (I) является кристаллическим веществом, имеющим коричнево-красный цвет. Этот оксид не растворяется в воде и этиловом спирте. Может плавиться, не разлагаясь, при температуре чуть больше  $1240^\circ\text{C}$ . Данное вещество не взаимодействует с водой, но может

переводиться в раствор, если участниками реакции с ним будут концентрированные хлороводородная кислота, щелочь, азотная кислота, гидрат аммиака, соли аммония, серная кислота.

$\text{Cu}_2\text{O}$  - умеренно токсичное вещество: вызывает раздражение глаз, может вызывать раздражение кожи и дыхательных путей.

Оксид меди (I) применяется как пигмент для окрашивания стекла, керамики, глазурей; как компонент красок, защищающих подводную часть судна от обрастания; в качестве фунгицида.

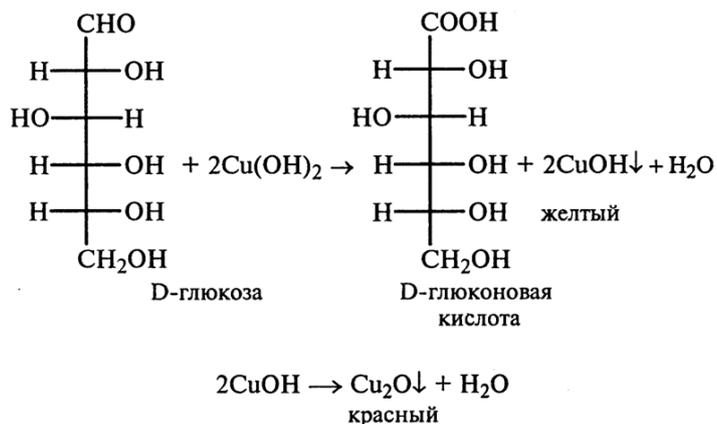
Обладает полупроводниковыми свойствами, используется в меднозакисных вентилях.

Глюкоза - органическое кислородсодержащее соединение с шестью атомами углерода. Так же её называют виноградным сахаром, декстрозой или гексозой. Это универсальный источник энергии среди всех живых организмов планеты. Формула вещества –  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

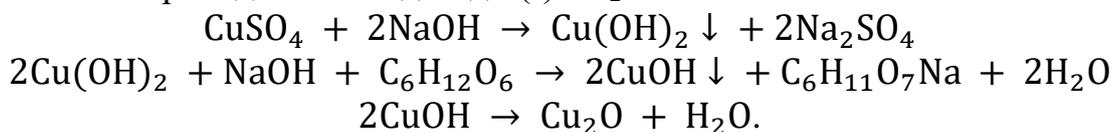
Глюкоза – это кристаллическое бесцветное вещество, не имеющее запаха, но обладающее сладким вкусом. Однако сахароза (привычный сахар) в два раза слаще глюкозы.

Вещество хорошо растворимо не только в воде, но и других растворителях – аммиачном растворе гидроксида меди (реактив Швейцера), серной кислоте, хлориде цинка.

Глюкоза является многоатомным спиртом и поэтому дает синее окрашивание при реакции с гидроксидом меди (II) без нагревания. В молекуле глюкозы есть альдегидная группа, поэтому при нагревании с гидроксидом меди (II) образуется оксид меди (I), окрашенный в красный цвет:



Оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  можно получить восстановлением солей меди (II) в щелочной среде глюкозой при нагревании. Процесс идет в несколько этапов. Первоначально образуется гидроксид меди (II), затем он восстанавливается глюкозой до гидроксида меди (I), а затем гидроксид меди (I) постепенно переходит в оксид меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ :



### **Ход работы:**

1. Взвесить 12 г NaOH. В мерном цилиндре отмерить 48 мл H<sub>2</sub>O и налить в стакан, в нем растворить навеску щелочи.
2. Отмерить 110 мл H<sub>2</sub>O, налить в термостойкий стакан и поставить на плитку. Пока вода греется, взвесить 19 г CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O и растворить в теплой воде.
3. В мерном цилиндре отмерить 3.2 мл H<sub>2</sub>O и налить в стакан. Взвесить 4.8 г глюкозы и растворить в стакане с водой.
4. Полученный раствор глюкозы добавить в теплый раствор с CuSO<sub>4</sub>.
5. В стакан, содержащий CuSO<sub>4</sub> и глюкозу, быстро, при перемешивании прилить раствор NaOH.
6. Подождать, осаждение Cu<sub>2</sub>O заканчивается примерно через 1 час.
7. Оформить отчёт по лабораторной работе.

### **Задания для защиты лабораторных работ**

1. Найдите и опишите спектрофотометрические зависимости, спектры ИК-Фурье, рентгенограммы, наночастиц (нанопленок) Cu<sub>2</sub>O.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4**

### **ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

**Цель работы:** синтез магнитных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в водной фазе и стабилизация полученных наночастиц с помощью поверхностно-активного вещества.

**Оборудование и реактивы:** колбы (с круглым или плоским дном); химический стакан, фильтровальная бумага и воронка, кольцевой магнит, фарфоровый стакан на 150–200 мл, индикаторная бумага фирмы «Лахема», соли двух- и трёхвалентного железа (хлорные или серноокислые). Аммиачная вода 25%-ной концентрации (нашатырный спирт). Олеиновая кислота в качестве ПАВ, дистиллированная вода.

### **Теоретический материал:**

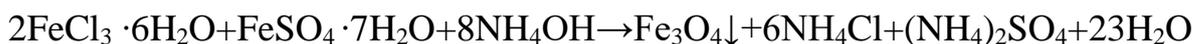
Магнитная жидкость (МЖ) с точки зрения коллоидной химии представляет собой устойчивую высокодисперсную гетерогенную систему лиофобного типа с высокой степенью лиофилизации стабилизированных частиц магнитного материала в дисперсионной среде. Обладая свойствами жидкого ферромагнетика, она позволяет по-новому решить многие научно-технические и медико-биологические задачи.

Магнитные жидкости обладают уникальным сочетанием текучести и способности ощутимо взаимодействовать с магнитным полем. Их свойства определяются совокупностью характеристик входящих в неё компонентов (твёрдой магнитной фазы, дисперсионной среды и стабилизатора), варьируя которыми можно в довольно широких пределах изменять физико-химические параметры МЖ в зависимости от условий их применения. В большинстве своём, магнитные жидкости имеют сильно выраженную чёрную окраску в объёме, благодаря присутствию в них в качестве высокодисперсной

магнитной фазы магнетита. Феррожидкости на основе магнетита обладают рядом существенных преимуществ перед феррожидкостями других типов; они имеют более высокие магнитные характеристики, большую устойчивость при длительном хранении и в магнитном поле, могут быть получены в различных средах и в промышленных масштабах. Выбор МЖ данного типа обусловлен их высокой однородностью и стабильностью в течение длительного времени. Получение магнитных жидкостей методом химической конденсации

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой основе. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени: чтобы предотвратить слипание частиц под действием сил притяжения, образование адсорбционных слоев на поверхности магнитных частиц должно происходить в момент появления последних. Малые частицы можно получить, измельчая более крупные или выращивая и к из молекул раствора.

В основе метода лежит химическая конденсация высокодисперсного магнетита:



Использование гидроксида аммония позволяет проводить реакцию соосаждения при температуре 25 – 40 °С.

Универсальная лабораторная технологическая схема по производству магнитных жидкостей включает следующие основные этапы:

1. Получение высокодисперсного магнетита методом химической конденсации, его осаждение и отмывка от сопутствующих продуктов.
2. Пептизация («отбивка воды») путем добавления ПАВ с малым количеством дисперсионной среды с получением пасты (концентрата магнитной жидкости).
3. Обезвоживание концентрата магнитной жидкости путем промывки ее этиловым спиртом.
4. Диспергирование пасты в дисперсионной среде с получением технической магнитной жидкости.
5. Магнитная сепарация и центрифугирование.
6. Измерение физико-химических свойств магнитных жидкостей (плотность, намагниченность, вязкость и т. д.)

Магнитные жидкости могут подвергаться воздействию центробежных и магнитных сил, превышающих гравитационные силы в  $10^3 \dots 10^4$  раз. В результате этого воздействия магнитные жидкости быстро расслаиваются. Поэтому необходимым и важнейшим этапом изготовления магнитных жидкостей является удаление коллоидно-нестабильной фракции дисперсной фазы из технических магнитных жидкостей. Центрифугирование приводит к разрушению межчастичных связей, удаляя крупные агрегаты, образованные в процессе изготовления исходного магнитного коллоида. При магнитной сепарации крупные агрегаты притягивают к себе более мелкие частицы за

счет магнитного взаимодействия. Сформированные таким образом крупномасштабные структуры, оседая в градиентном магнитном поле, образуют пастообразный осадок. Отличием осадка от концентрата МЖ, полученного на стадии пептизации, является отсутствие у первого остаточной намагниченности, что свидетельствует об антиферромагнитной упаковке частиц вокруг агрегата.

#### **Ход работы:**

1. Растворить в 500 мл дистиллированной воды (можно при слабом подогреве и несильном помешивании) 24 грамма трехвалентной соли железа (хлорного или сернокислого) и 12 граммов двухвалентной соли железа (хлористого или сернокислого).

2. Полученный раствор отфильтровать на воронке в другую колбу через фильтровальную бумагу для отделения механических примесей.

3. В первую колбу, предварительно промыв её водой, залить (осторожно!) около 100–150 мл аммиачной воды (работу лучше проводить под тягой или на открытом воздухе).

**ВНИМАНИЕ!** Раствор аммиака является едким, избегайте попадания на кожу!

4. Очень осторожно, тонкой струёй влить из второй колбы отфильтрованный раствор в первую, содержащую аммиачную воду, и интенсивно взбалтывать её. Коричневато-оранжевый раствор мгновенно превратится в суспензию чёрного цвета. Долить немного дистиллированной воды и поставить колбу с образовавшейся смесью на постоянный магнит на полчаса.

5. После того, как образовавшиеся частицы магнетита в виде «дождя» под действием сил магнитного поля выпадут на дно колбы, осторожно слить около двух третей раствора в канализацию, удерживая осадок магнитом, и снова залейте в колбу дистиллированную воду. Хорошенько её взболтать и опять поставьте на магнит. Операцию повторить до тех пор, пока рН раствора не достигнет 7.5–8.5 (нежно-зелёная окраска индикаторной бумаги фирмы «Лаксма» при смачивании её промывным раствором).

6. После того, как последний промывной раствор на две трети слит, загущённую суспензию отфильтровать через бумажный фильтр на воронке и полученный осадок чёрного цвета смешать с 8 мл олеиновой кислоты.

7. Смесью поместить в фарфоровый стаканчик и прогреть до 80°C на электрической плитке, хорошо перемешивая, в течение часа.

8. Полученную «патоку» чёрного цвета охладить до комнатной температуры. Долить 50–60 мл дистиллированной воды и тщательно размешать получившуюся коллоидную систему.

9. Разведённую водой «патоку» подвергнуть центрифугированию при 4000 об/мин в течение одного часа. Перелить полученную магнитную жидкость в химический стакан и поднести снаружи магнит. Жидкость потянется за ним. После того, как Вы уберёте магнит, на стекле останется

след от жидкости. Он должен иметь коричневатую-оранжевую окраску и не содержать посторонних частиц.

10. Хранить водную магнитную жидкость желательно в светонепроницаемой таре в прохладном месте.

11. Оформить отчет по лабораторной работе.

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие соединения и в каком соотношении используются для синтеза магнитных наночастиц в водной среде?
2. Как можно увеличить устойчивость магнитной жидкости к седиментации?
3. При синтезе в каких условиях образуются более мелкие магнитные наночастицы?

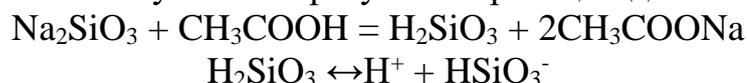
## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ**

**Цель работы:** получить гидрогель кремниевой кислоты из золя кремниевой кислоты разными методами.

**Оборудование и реактивы:** раствор уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; раствор силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , мерные колбы, стаканы.

### **Теоретические сведения**

Достаточно часто золи получают методом химических реакций. Золь кремниевой кислоты получается в результате реакции двойного обмена:



Благодаря тому, что частицы золь имеют электрические заряды одного знака, они не соединяются в более крупные частицы и не выпадают в осадок.

Различают лиофильные и лиофобные золи. В лиофильных золях частицы дисперсной фазы окружены сольватной оболочкой. То есть имеет место взаимодействие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Частицы лиофобных золь лишены сольватной оболочки. Золь кремниевой кислоты относится к лиофильным золям.

При определенных условиях коагуляция лиофильных золь приводит к образованию студенистой массы, называемой гелем. В этом случае вся масса коллоидных частиц, связывая растворитель, переходит в полужидкое-полутвердое состояние. Гель удерживает большое количество дисперсионной среды, но вследствие ячеистой структуры проявляет свойства твердого тела.

Нагревание нарушает устойчивость золь. Это можно объяснить следующим образом: с повышением температуры уменьшается адсорбция ионов коллоидными частицами, что ведет к уменьшению их заряда. Кроме того, разрушается сольватная оболочка у лиофильных золь.

### **Ход работы:**

1. Получить золь кремневой кислоты

В пробирку налить 1 мл концентрированной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и прибавить 4 капли раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Содержание пробирки хорошо перемешать.

Наблюдайте образование золя кремневой кислоты. Напишите формулу мицеллы полученного золя.

#### 2. Получение гидрогеля кремниевой кислоты

В пробирку налить 5 мл раствора силиката натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , добавить 2 мл раствора уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Наблюдать выделение геля кремниевой кислоты. Объяснить происходящее явление.

#### 3. Получение геля кремниевой кислоты из золя

В пробирку налить 5 капель концентрированной уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , добавить 2 капли  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Полученный золь кремниевой кислоты нагреть слабым пламенем до перехода в гель.

Наблюдать выделение геля кремниевой кислоты. Объяснить происходящее явление.

#### 4. Оформить отчет по лабораторной работе.

### Контрольные вопросы:

1. Что такое золь?
2. Что такое гель?
3. Какими способами золь можно перевести в гель?
4. Какое значение имеет нагревание золя? Увеличение концентрации силиката натрия?
5. Для каких коллоидов коагуляция приводит к образованию гелей?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 ЭКСТРАКЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЙОДА ИЗ СПИРТОВОГО РАСТВОРА ЙОДА

**Цель работы:** синтезировать частицы йода из спиртовой настойки, получить кристаллы йода методом сублимации.

**Оборудование и реактивы:** спиртовой раствор йода, перекись водорода, уксус, салфетки, фильтровальная бумага, мерные стаканчики, дистиллированная вода, спиртовая горелка.

### Теоретические сведения

Кристаллический йод был открыт французом Б.Куртуа в 1811 году. Он обнаружил, что на стенках медных котлов, используемых для получения соды из морских водорослей, откладывается неизвестное вещество. Занявшись им вплотную, Куртуа выделил черный порошок, который при нагревании превращается в «пары великолепного фиолетового цвета».

После того, как сведения о новом веществе были опубликованы, его исследованиями занялись дипломированные химики, в том числе Ж.Гей-

Люссак, который выяснил, что вещество элементарно и предложил назвать его йодом от греческого слова «фиалковый».

Йод – 53-й элемент периодической системы химических элементов, галоген с атомной массой 126,9044. В отличие от остальных галогенов, естественное состояние йода не газообразное, а твердое. Его молекула состоит из двух атомов, он имеет выраженную кристаллическую решетку (рис.1).

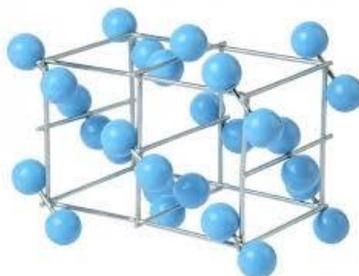


Рис. 1- Кристаллическая решетка йода

Кристаллы йода сине-серые, с легким металлическим блеском фиолетового оттенка. При нагревании кристаллический йод возгоняется (испаряется без плавления) и превращается в сине-фиолетовые пары. При нормальном давлении йод не плавится и не кипит.

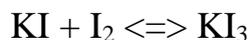
Уменьшение взаимного притягивания атомов йода в его молекуле приводит, к ослаблению прочности ковалентной неполярной связи. Происходит снижение устойчивости соединения к высокой температуре и повышение показателя термической диссоциации его молекул. Отличительная черта галогена: сублимация - это главная физическая характеристика йода.

Возгонка, или сублимация, связана с переходом кристаллического вещества, нагретого ниже его температуры плавления, в парообразное состояние (минуя жидкую фазу), а затем при охлаждении — опять в твердое состояние. Этим способом хорошо очищаются вещества, если летучесть сопутствующих загрязнений отличается от летучести основного вещества. Возгонкой можно хорошо очистить бензойную кислоту, антрацен, нафталин, йод, серу и др.

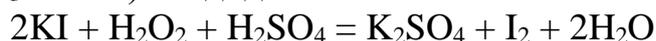
Растворимость йода в органических растворителях, например сероуглероде, бензоле, этаноле, выше, чем в воде. Так, в 100 г воды при 20 °С может раствориться всего 0,02 г вещества. Эту особенность в лаборатории применяют для извлечения йода из водного раствора. Взболтав его с небольшим количеством  $H_2S$ , можно наблюдать фиолетовое окрашивание сероводорода вследствие перехода в него молекул галогена.

Чистый кристаллический йод проводит ток. Еще одно удивительное свойство йода — распространенность по земному шару. Его содержание в земной коре меньше, чем у таких редкоземельных элементов, как лютеций и тулий, при этом микроколичества 53-го элемента присутствуют в почве и воде, в организмах и растениях.

Аптечная настойка иода представляет собой водно-спиртовой раствор иода и иодида калия. Для приготовления 5% раствора иода берут 50 весовых частей кристаллического иода, 20 весовых частей иодида калия, воды и спирта 95% поровну до 1000 объемных частей. Для увеличения растворимости иода в настойку добавляют иодид калия. Иодид калия образует с иодом комплекс:



Чтобы выделить иод, необходимо разрушить иодид калия. Для этого к иодной настойке добавляют перекись водорода и кислоту (серную, в крайнем случае – уксусную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Иодид калия окисляется.



В результате окисления иодида калия мы, во-первых, уменьшаем растворимость иода, во-вторых - получаем дополнительное количество иода. Перекись водорода и кислоту можно взять в некотором избытке.

Иод в виде свободного вещества токсичен. Смертельная доза - 3 г. Вызывает поражение почек и сердечно-сосудистой системы. При вдыхании паров иода появляется головная боль, кашель, насморк, может быть отёк лёгких. При попадании на слизистую оболочку глаз появляется слезотечение, боль в глазах и покраснение. При попадании внутрь появляется общая слабость, головная боль, повышение температуры, рвота, понос, бурый налёт на языке, боли в сердце и учащение пульса. Через день появляется кровь в моче. Через 2 дня появляются почечная недостаточность и миокардит. Без лечения наступает летальный исход.

Радиоактивный иод-131 (радиойод), являющийся бета- и гамма-излучателем, особенно опасен для организма человека, так как радиоактивные изотопы биохимически не отличаются от стабильных. Поэтому почти весь радиоактивный иод, как и обычный, концентрируется в щитовидной железе, что приводит к её облучению и дисфункции. Основным источником загрязнения атмосферы радиоактивным иодом являются атомные станции и фармакологическое производство. В то же время это свойство радиоиода позволяет использовать его для борьбы с опухолями щитовидной железы и диагностики её заболеваний.

В минералах встречается крайне редко, поэтому для массового производства йода, который широко используется в медицине и промышленности, технике и криминалистике, используют или морские водоросли, накапливающие внутри йод, или применяют различные технологии концентрации йода в природных водах — соленых озерах, буровых нефтяных водах, термальных водах.

#### **Ход работы:**

1. Перелить спиртовой раствор йода в мерный стакан.
2. Добавить уксусную кислоту в расчете 2:1.
3. Добавить 3-% раствор перекиси водорода в пропорции 1:2. На поверхности начнут плавать кристаллики.
4. Накрыть стакан салфеткой и дать постоять 10-15 минут.

5. Отфильтровать полученный йод и несколько раз промыть дистиллированной водой. Затем немного просушить с помощью салфеток.

6. С целью дальнейшей очистки йода нужно провести его сублимацию. Для этого йод помещают в невысокий стаканчик и накрывают его сверху колбочкой, в которую налита холодная вода. Стаканчик ставят на спиртовую горелку, которую нагревают. Йод сублимируется со дна стаканчика и конденсируется на холодной поверхности колбы.

7. Собрать полученные кристаллы йода с колбы и поверхности стаканчика в емкость.

8. Оформить отчет по лабораторной работе.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Что такое экстракция?
2. Что такое экстрагент, экстракт, разбавитель?
3. При каких условиях возможно экстракционное разделение веществ?
4. Каковы основные приемы проведения экстракции?

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ БИОЛОГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

**Цель работы:** получить водный раствор наночастиц серебра и золота с помощью растительных экстрактов.

**Оборудование и реактивы:** водный раствор нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), экстракт алоэ аптечный, набор химических емкостей, мерный стакан.

#### **Теоретические сведения**

Использование наночастиц в биомедицине, науке о материалах и в электронике – одна из наиболее интенсивно развивающихся областей нанотехнологии. Например, в биомедицине наноразмерные материалы активно используются для диагностики, переноса генов и доставки лекарств. Особая роль принадлежит металлическим наночастицам, имеющим характерные свойства, сильно отличающие их от сыпучих материалов. Наночастицы, как правило, синтезируются с использованием двух основных методов: нисходящего и восходящего. Для синтеза металлических наночастиц используются различные физические и химические процессы, включая литографию, лазерную абляцию, ультразвуковое диспергирование, фотохимическое восстановление, аэрозольные технологии. Однако эти методы дорогостоящие, в них часто используются ядовитые реагенты. В связи с этим особое внимание уделяется альтернативным, экологически безопасным и дешевым методам. К их числу относятся, в частности, «зеленая» химия и применение для получения наночастиц биологических процессов.

Наиболее простым в реализации биологическим методом синтеза наночастиц является использование экстрактов некоторых растений: *N. benthamiana*, *Cinnamomum canphora*, *Aloe vera* и т.д. Эти экстракты обладают восстановительными свойствами, которые позволяют синтезировать

наночастицы металлов из их солей. Сущность метода заключается в добавлении в водный раствор солей металлов этих экстрактов. Важно отметить, что соли металлов при этом должны быть хорошо растворимы в воде.

Этот метод также позволяет контролировать размер частиц и их форму посредством регулирования следующих параметров: концентрация экстракта, время протекания реакции, рН раствора, температура раствора, освещенность. Например, использование экстракта *N.venthamiana* в качестве восстановителя позволяет синтезировать наночастицы размером от 10 до 400 нм сферической, трехгранной, пентагональной или гексагональной формы, в зависимости от подобранных условий. На рисунке 1 представлено изображение частиц серебра, полученных этим методом. Изображение было получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

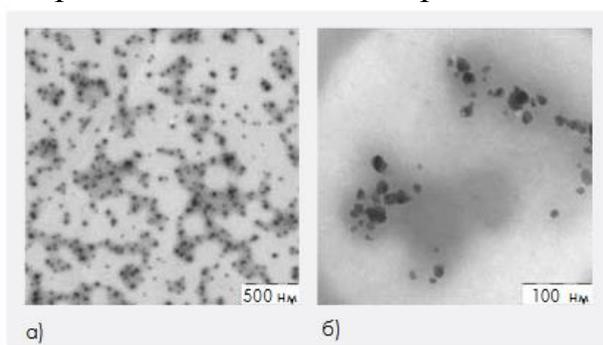


Рис. 1 – наночастицы серебра, полученные биологическим методом

Для наиболее эффективного получения наночастиц данным методом следует использовать концентрации экстрактов растения 1/10 – 1/100 разведения, солей  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  М. рН экстрактов, смешанных с солями, можно регулировать с помощью HCl или NaOH. Реакции проводятся при 15–30°C и освещении 8000–15000 лк.

Образование наночастиц металлов в растворе, как правило, сопровождается изменением цвета раствора (эффект, свойственный квантовым точкам). Точный контроль процесса роста наночастиц удобнее всего осуществлять использованием спектрографических методов, например УФ-спектроскопии.

Наночастицы очищаются с использованием методов выделения вирусов растений, в частности, дифференциального центрифугирования. Их более детальное исследование может быть осуществлено с использованием АСМ, ПЭМ или СЭМ.

Для получения сферических наночастиц серебра и золота может быть применена процедура использования экстракта листьев *Aloe vera*. Влияние концентрации экстракта на синтез золотых частиц изучалось при анализе образующегося продукта. Добавление экстракта *Aloe vera* к  $10^{-3}$  М водного раствора  $\text{HAuCl}_4$  приводило после 5 ч реакции к покраснению раствора. Анализ количества образовавшихся в реакционной среде трехгранников, как функции различной концентрации использованного экстракта, показал, что

при увеличении количества добавленного экстракта начинает образовываться больше частиц сферической формы.

#### **Ход работы**

1. Подготовить два мерных стакана объемом 100 мл. В каждом из стаканов 5мл концентрированного экстракта Aloe vera разбавить 45 мл дистиллированной воды. Тщательно перемешать.

2. Для получения наночастиц серебра подготовить 100 мл раствора  $10^{-3}$ М нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ .

3. Подготовить две емкости объемом 200 мл. В первой смешать раствор экстракта aloe vera, полученный в п.1, с раствором нитрата серебра, полученным в п.2.

4. Ждать около 5ч до окончания реакции восстановления ионов серебра. Признаком успешного протекания реакции является изменение цвета раствора. По окончании реакции в растворе должны синтезироваться сферические наночастицы серебра размером около 55-80нм.

#### **Контрольные вопросы:**

1. В чем заключается биологический метод синтеза наночастиц.

2. Какие параметры можно контролировать в этом методе?

3. Влияние экстракта Aloe vera на синтез наночастиц.

#### **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Дзидзигури Э. Л., Сидорова Е. Н. Процессы получения наночастиц и наноматериалов. Нанотехнологии :нанотехнологии: учеб. пособие / Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2012. – 71 с.– 2012.

2. Дементьева О.В., Мальковский А.В., Филиппенко М.А., Рудой В.М. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами // Коллоидный журнал. - 2008. - Т.70. - №5.

3. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин [и др.] // Успехи химии. — 2005. — Т. 64. — № 6. — С. 539—574.

4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. — Москва : Физматлит, 2005. — 416 с.

5. Материалы и методы нанотехнологии : конспект лекций / Ю. К. Маш-ков, О. В. Малий ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2014. – 136 с. : ил.

6. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 84 с.

7. Процессы получения наночастиц и наноматериалов в жидких средах : [учебное пособие] / М. Ю. Королёва, Е. В. Юртов ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. — Москва : РХТУ, 2022. — 124 с. : ил. ; 21 см