

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.

СОДЕРЖАНИЕ	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
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	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: AgNO_3 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (цитрат натрия 1%-ный раствор), дистиллированная вода, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH , 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 Ag_2S . Также большая часть находится в так называемых полиметаллических рудах, в них серебро соседствует с такими металлами как свинец, цинк и медь.

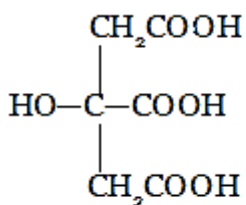
Наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР), и каталитической активностью. Особый интерес представляет исследование оптических свойств кластеров и наночастиц в зависимости от их формы, размеров, состава и окружения. Это накладывает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

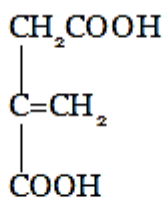
Серебро более активный и реакционноспособный металл, чем золото. Для него значительно сложнее получить наночастицы с узким распределением по размерам, устойчивых длительное время. Решить эти проблемы можно правильной разработкой синтеза и подбором подходящего стабилизатора. Использование наночастиц серебра 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 .

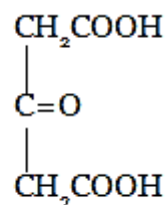
Цитратный метод получения наночастиц золота, разработанный Туркевичем, применим и к получению наночастиц серебра. Одними из первых принципиальную возможность восстановления ионов Ag^+ цитратом продемонстрировали Ли и Майсель. Но так как серебро более активный металл, чем золото, синтез наночастиц серебра 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

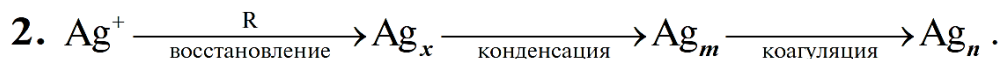
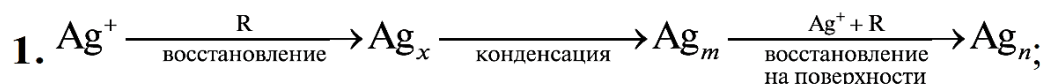


Итаконовая
кислота



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 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 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 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 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 CH_3COOH . 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).

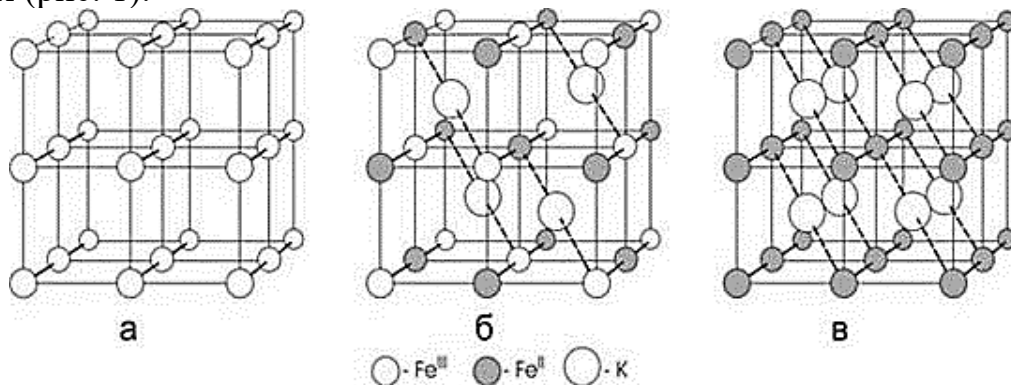
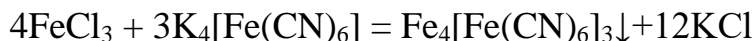


Рис.1 Элементарная ячейка безводной берлинской лазури

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 накрасках 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 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 FeCl_3 . Получается золь (Б), окрашенный в синий цвет.

3. Напишите реакцию обмена между $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и FeCl_3 .

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

взят электролит 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 NaOH , порошок $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, глюкоза.

Теоретические сведения

Медь (Cu) — тяжелый розово-красный металл, мягкий и ковкий, плавится при температуре 1083°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: Cu_2O . В некоторых источниках данное соединение могут называть гемеоксидом 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°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.

Cu_2O - 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.

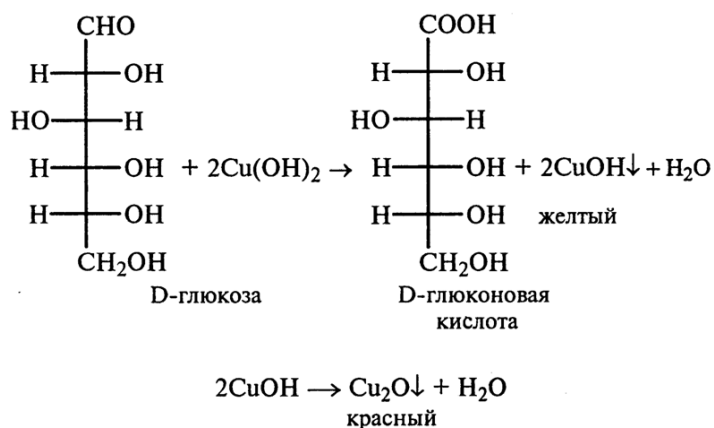
Обладает полупроводниковыми свойствами, используется в меднозакисных вентилях.

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 – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

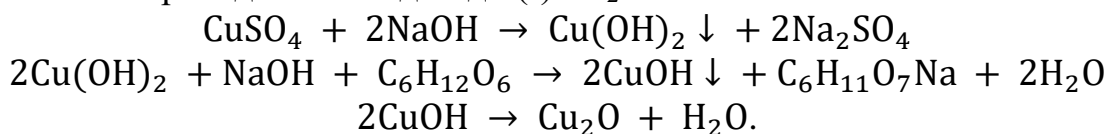
Глюкоза – это кристаллическое бесцветное вещество, не имеющее запаха, но обладающее сладким вкусом. Однако сахароза (привычный сахар) в два раза слаще глюкозы.

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) Cu_2O 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) Cu_2O :



Ход работы:

1. Взвесить 12 г NaOH. В мерном цилиндре отмерить 48 мл H₂O и налить в стакан, в нем растворить навеску щелочи.
2. Отмерить 110 мл H₂O, налить в термостойкий стакан и поставить на плитку. Пока вода греется, взвесить 19 г CuSO₄ · 5 H₂O и растворить в теплой воде.
3. В мерном цилиндре отмерить 3.2 мл H₂O и налить в стакан. Взвесить 4.8 г глюкозы и растворить в стакане с водой.
4. Полученный раствор глюкозы добавить в теплый раствор с CuSO₄.
5. В стакан, содержащий CuSO₄ и глюкозу, быстро, при перемешивании прилить раствор NaOH.
6. Подождать, осаждение Cu₂O 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) Cu₂O.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Цель работы: синтез магнитных наночастиц Fe₃O₄ 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:

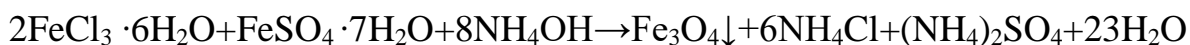
Магнитная жидкость (МЖ) с точки зрения коллоидной химии представляет собой устойчивую высокодисперсную гетерогенную систему лиофобного типа с высокой степенью лиофилизации стабилизированных частиц магнитного материала в дисперсионной среде. Обладая свойствами жидкого ферромагнетика, она позволяет по-новому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

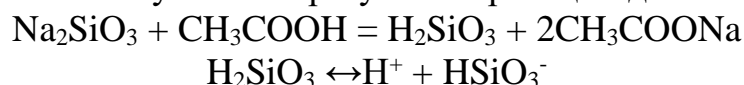
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

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

Оборудование и реактивы: раствор уксусной кислоты CH_3COOH ; раствор силиката натрия Na_2SiO_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 CH_3COOH и прибавить 4 капли раствора Na_2SiO_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 Na_2SiO_3 , добавить 2 мл раствора уксусной кислоты CH_3COOH .

Наблюдать выделение геля кремниевой кислоты. Объяснить происходящее явление.

3. Получение геля кремниевой кислоты из золя

В пробирку налить 5 капель концентрированной уксусной кислоты CH_3COOH , добавить 2 капли Na_2SiO_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).

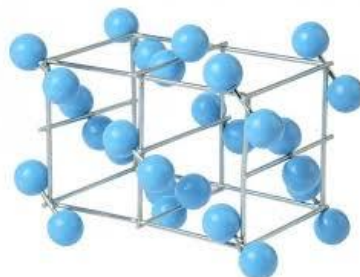


Рис. 1- Кристаллическая решетка йода

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.

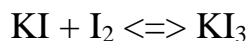
Уменьшение взаимного притягивания атомов йода в его молекуле приводит, к ослаблению прочности ковалентной неполярной связи. Происходит снижение устойчивости соединения к высокой температуре и повышение показателя термической диссоциации его молекул. Отличительная черта галогена: сублимация - это главная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

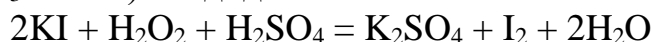
Растворимость йода в органических растворителях, например сероуглероде, бензоле, этаноле, выше, чем в воде. Так, в 100 г воды при 20 °С может раствориться всего 0,02 г вещества. Эту особенность в лаборатории применяют для извлечения йода из водного раствора. Взболтав его с небольшим количеством H_2S , 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 CH_3COOH). 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 (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*, *Cinnamum 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).

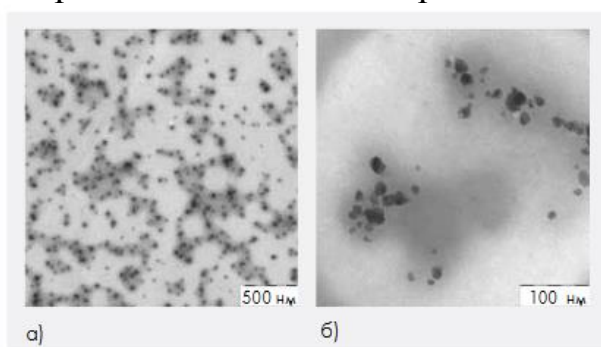


Рис. 1 – наночастицы серебра, полученные биологическим методом

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 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 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