

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы

**ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ
НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 В РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

УДК 621.762-022.532:669.71:66-4

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Толкачёва Юлия Игоревна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	А. Ю. Годымчук	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Н. В. Черепанова	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Т. А. Раденков			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
наноматериалов и нанотехнологий	О. Л. Хасанов	д.т.н, профессор		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий

УТВЕРЖДАЮ:
Заведующий кафедрой НМНТ
_____ Хасанов О.Л.
(Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа
4БМ5Б

ФИО
Толкачёва Юлия Игоревна

Тема работы:

Изучение агрегативной устойчивости промышленных нанопорошков Al_2O_3 в растворах низкомолекулярных карбоновых кислот

Утверждена приказом директора (дата, номер): 2743/С от 21.04.2017.

Срок сдачи студентом выполненной работы: 21.06.2017г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

- 1) Литературные источники (базы данных www.shpringer.com, www.sciencedirect.com, www.elibrary.ru, www.kodex.ru).
- 2) Оборудование, лабораторный инвентарь лаборатории кафедры наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета.
- 3) Промышленные нанопорошки оксида алюминия, полученные с помощью плазмохимического синтеза.

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов:

- 1) провести литературный обзор, включающий применение, классификацию, свойства и получение нанопорошков, классификацию и свойства дисперсных систем, методы стабилизации водных суспензий промышленных наночастиц;
- 2) определить фазовый и дисперсионный состав нанопорошков с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, метода низкотемпературной адсорбции азота;
- 3) оценить влияние размера и состава наночастиц, природы и концентрации поверхностно-активных веществ, величины pH, времени и способа пробоподготовки, на агрегативную и седиментационную устойчивость водных суспензий промышленных наночастиц Al_2O_3 с помощью методов лазерной дифракции и спектрофотометрии;
- 4) разработать методику приготовления агрегативно- и седиментационно- устойчивых суспензий нанопорошка Al_2O_3 .

Перечень графического материала

Экспериментальные зависимости изменения среднего размера, характера распределения частиц по размерам и коэффициента светопропускания водных суспензий промышленных наночастиц Al_2O_3 в зависимости от размера и состава наночастиц, природы и концентрации поверхностно-активных веществ, величины pH, времени и способа пробоподготовки.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы:

Раздел	Консультант
Литературный обзор	Годымчук А.Ю
Экспериментальная часть	Годымчук А.Ю
Обсуждение результатов	Годымчук А.Ю
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Черепанова Н. В.
Социальная ответственность	Раденков Т. А.
Приложение на английском языке	Квашнина О. С

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Разделы на русском языке: введение, реферат, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, приложения.

Разделы на английском языке: экспериментальная часть

Список используемых источников: на языке оригинала

Дата выдачи задания на выполнение выпускной
квалификационной работы по линейному графику 20.02.2017г.

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	А.Ю. Годымчук	к.т.н.		20.02.2017г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Ю. И. Толкачёва		20.02.2017г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физики высоких технологий
Направление подготовки 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
Уровень образования магистратура
Кафедра наноматериалов и нанотехнологий
Период выполнения _____ (весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	21.06.2017г.
--	--------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
30.03.2017	Литературный обзор по теме	20
30.04.2017	Экспериментальная часть	30
30.05.2017	Обсуждение результатов	30

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	А.Ю. Годымчук	к.т.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
наноматериалов и нанотехнологий	О.Л. Хасанов	д.т.н., профессор		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 118 с., 22 рис., 33 табл., 138 источников и 2 приложения.

Ключевые слова: нанопорошки, наночастицы оксида алюминия, просвечивающая электронная микроскопия, размер частиц, лазерная дифракция, распределение частиц по размерам, суспензии наночастиц, агрегативная устойчивость наночастиц, седиментация, поверхностно-активные вещества.

Объекты исследования: наноразмерные промышленные нанопорошки Al_2O_3 , полученные методом плазмохимического синтеза.

Цель работы: разработка методики приготовления агрегативно- и седиментационно-устойчивых водных суспензий нанопорошков оксида алюминия, полученных плазмохимическим синтезом.

В работе проведено комплексное исследование дисперсионных свойств промышленных нанопорошков Al_2O_3 (средний размер 50, 140 и 250 нм) с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота, а также водных суспензий на их основе с помощью метода лазерной дифракции и спектрофотометрии. Изучено влияние размера и состава наночастиц Al_2O_3 , природы и концентрации поверхностно-активных веществ, величины pH, времени и способа пробоподготовки на агрегативную и седиментационную устойчивость водных суспензий с концентрацией частиц 0,012 мас.%. Приведены изменения кривых распределения частиц по размерам, среднего размера частиц и коэффициента светопропускания водных суспензий нанопорошков с использованием предварительной ультразвуковой обработки, магнитного перемешивания, добавления аминокислотной и лимонной кислот в концентрациях 0,5...20 г/л при pH=3...10. Подобраны оптимальные условия для повышения агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий промышленных наночастиц.

Также в работе был проведен обзор литературы, включающий определение, получение и применение нанопорошков, свойства и

классификацию дисперсных систем, эффективность применения поверхностно-активных веществ для стабилизации наночастиц.

Степень внедрения: разработаны методические рекомендации по приготовлению агрегативно-устойчивых суспензий промышленных наночастиц Al_2O_3 разного состава для различных применений.

Область применения: полученные в работе экспериментальные результаты и разработанные методические рекомендации могут быть использованы при проведении дисперсионного анализа промышленных нанопорошков с помощью лазерной дифракции, а также для приготовления агрегативно-устойчивых суспензий наночастиц Al_2O_3 разного размера.

Экономическая значимость работы: полученные результаты позволили усовершенствовать «мокрый» метод анализа дисперсности порошков, при этом время анализа занимает не более 60 минут, включая пробоподготовку.

В будущем планируется разработать агрегативно-устойчивые суспензии на основе промышленных нанопорошков Al_2O_3 для создания бактерицидных суспензий широкого действия.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Литературный обзор	10
1.1 Наночастицы и нанопорошки	10
1.1.1 Определение и классификация нанопорошков	10
1.1.2 Получение нанопорошков	12
1.1.3 Применение нанопорошков	14
1.2 Дисперсные системы	17
1.2.1 Определение и классификация дисперсных систем	17
1.2.2 Свойства дисперсных систем	19
1.2.3 Поверхностно-активные вещества	21
1.3 Диспергирование наночастиц в водных растворах	24
1.3.1 Методы диспергирования наночастиц в водных растворах	24
1.3.2 Применение ПАВ для диспергирования наночастиц	26
1.4 Постановка задачи исследования	29
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	31
2.1 Образцы для исследования	31
2.1.1 Исследуемые нанопорошки	31
2.1.2 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	31
2.1.3 Приготовление суспензий нанопорошков	32
2.2 Методы анализа сухих порошков	33
2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия	33
2.2.2 Метод низкотемпературной адсорбции азота	34
2.2.3 Рентгенофазовый анализ	35
2.3 Изучение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий ..	35
2.3.1 Метод лазерной дифракции	35
2.3.2 Спектрофотометрия	36
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	38
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ	40
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	63
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	73

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	74
ПРИЛОЖЕНИЕ А EXPERIMENTAL PART	88
ПРИЛОЖЕНИЕ Б МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ	96

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанопорошки металлов и их соединений вызывают повышенный интерес в связи с их необычными свойствами. Наночастицы оксида алюминия (Al_2O_3) находят широкое применение при создании неосаждающихся лаков и красок [1], бактерицидных составов [2], биодобавок [3] и составляют около 15% годового объема производства нанопорошков [4].

Благодаря высокой поверхностной энергии частицы нанопорошков при хранении, транспортировке и применении подвергаются значительной агрегации. Поэтому в некоторых применениях наночастицы удобно использовать в виде суспензии [5]. Однако, при попадании в водную среду, наночастицы образуют неустойчивые системы [6], агрегативная устойчивость которых обусловлена целым рядом факторов, включая концентрацию, заряд, размер, структуру, форму наночастиц [7,8], а также химические свойства и состав дисперсионной среды [9,10]. Однако, особенности поведения нанопорошков в водных суспензиях изучены недостаточно, что не позволяет готовить агрегативно-устойчивые и неосаждающиеся гидрозоли наночастиц разного состава и применять их на практике.

Целью выпускной квалификационной работы являлась разработка методики приготовления агрегативно- и седиментационно-устойчивых водных суспензий нанопорошков Al_2O_3 .

Научная новизна работы заключается в выявлении особенностей поведения высокодисперсных систем на основе наночастиц разного состава и размера.

Прикладная значимость работы заключается в разработке методик приготовления водных суспензий промышленных наночастиц с заданными дисперсионными (распределение частиц по размерам, средний размер) характеристиками и повышенной седиментационной устойчивостью при использовании в качестве стабилизаторов растворы низкомолекулярных карбоновых кислот для различных применений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Наночастицы и нанопорошки

1.1.1 Определение и классификация нанопорошков

Наноматериалами называют материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении находятся в диапазоне от 1 до 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами и эксплуатационными характеристиками [11].

Для наноматериалов характерны следующие свойства:

- размер объекта или структурного элемента в одном или нескольких направлениях в нанометровом ($\sim 1 \div 100$ нм) диапазоне;
- резкое изменение или появление нового свойства при достижении определенного размера в этом диапазоне.

В качестве дополнительных и уточняющих характеристик для конкретных материалов могут быть указаны:

- доля поверхностных атомов;
- наименьший структурный элемент, определяющий существование фазы и т.д. [12].

В ЕС принято относить к наноматериалам материалы, в которых минимум 50% частиц имеют размеры 1...100 нм [13].

Наночастицы – это частицы, размеры которых составляют от 1 до 100 нанометров, при этом независимо от формы как минимум один размер должен попадать в нанодиапазон.

Нанопорошок представляет собой совокупность находящихся в соприкосновении твердых наночастиц или их агрегатов [14, 15]. В металлургии классифицируют порошки по дисперсности или среднему размеру частиц на нанопорошки (0,001...0,1 мкм), тонкодисперсные или ультрадисперсные (0,1...10 мкм), среднedisперсные (10...200 мкм) и грубодисперсные (200...1000 мкм) порошки [12].

Нанопорошки классифицируют по различным по размерности, составу и форме. Нанопорошки и наночастицы характеризуют тремя размерами (D3 объекты), и все они находятся в диапазоне до 100 нм. Примерами могут послужить частицы металлов (Al, Fe, Cu и т.д.), оксидов металлов (Al_2O_3 , ZnO, CuO, TiO_2 и т.д.), карбидов, нитридов, металлических сплавов, фуллерены и др. Нановолокна (нанотрубки) в двух направлениях имеют наноразмер, D2 объекты. Это углеродные нанотрубки, полимерные нановолокна, дендримеры, кремниевые наностержни, золотые нанопрутья и др. Нанопленки, нанопокрывтия характеризуются наноразмером в одном направлении, толщина, D1 объекты. К ним можно отнести нанопленки оксидов, сульфидов и карбидов металлов (MoS_2 , CdAs), полимерные пленки, графеновые пленки и др.

Также классифицируют нанопорошки по фазовому составу – на однофазные и многофазные. Для однофазных частиц структура и (или) химический состав изменяется по объему материала только на атомном уровне (например, стекла). К многофазным материалам относят, например, сложные металлические сплавы.

Часто наноматериалы классифицируют по природе (составу) нанопазы. В настоящее время в соответствии с этим признаком выделяют наноматериалы:

- на основе углерода (фуллерены, нанотрубки);
- на полимерной основе – нанокомпозиты и древовидные (дендритные) структуры на полимерной основе, органические и неорганические нанопленки;
- на металлической основе (нанопорошки нанокристаллы, нанопленки металлов, их соединений, сплавов);
- на керамической основе (сложные соединения, нанокомпозиты).

Следует отметить, что отнесение к третьему типу всех материалов, содержащих атомы металлов, является спорным: логичнее было бы выделить по составу нанопазы отдельные типы нанометаллов и соединений металлов так, как и по составу и по свойствам они сильно отличаются [16].

В зависимости от условий получения и природы вещества нанопорошки могут иметь различную форму: игольчатую (Al), сферическую (Mo, Cu, Al),

хлопьевидную (Fe) и т.д. В настоящее время производят нанопорошки различного состава: металлические (Cu, Fe, Al, Zn, W и т.д.), из сплавов и интерметаллидов (Cu-Ni, Cu-Fe, Cu-Zn и т.д.), оксиды металлов (ZnO, ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₃, Al₂O₃ и т.д.), сложные оксиды (Sb₂O₃/SnO₂, ZrO₂/Y₂O₃ и т.д.), соли металлов (Fe₃C, WC, AlN). Они могут иметь аморфную и мелкокристаллическую (SiC, BN) форму, а также различные кристаллические модификации одного соединения: TiO₂ – в виде анатаза или рутила, Al₂O₃ – в виде α- или γ-модификаций и т.д. [12].

1.1.2 Получение нанопорошков

Большое разнообразие состава и свойств, синтезируемых наноматериалов, привело к разработке десятков способов получения наноразмерных структур.

В настоящее время практикуется более 20 способов производства ультрадисперсных материалов [17]. К физическим способам получения нанопорошков относят газофазный синтез [18] (испарение металла в вакууме или разреженной атмосфере инертного газа с последующей конденсацией паров); использование низкотемпературной плазмы [19, 20]; электрический взрыв проводников [21,22]; механическое или ультразвуковое диспергирование [23].

Наиболее известные из химических методов получения наночастиц являются синтез частиц в реакциях восстановления в газовой или конденсированной фазе [24]; криохимический метод (получение частиц в процессе конденсации атомов при низких температурах [25]); термическое разложение (диссоциация соединений) [26]; электрохимический метод (процесс электрокристаллизации из растворов) [27]; золь-гель [28] (переведение раствора в коллоидное состояние и последующее отверждение) [29].

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы, при этом степень измельчения зависит от вида материала [30]. Так, для молибдена и оксидов вольфрама размер частиц составляет около 5 нм, для железа 10-20 нм. К достоинствам метода механического измельчения

относится получение нанопорошков, интерметаллидов, легированных сплавов, силицидов и дисперсно-упрочненных композитов (размер частиц составляет 5-15 нм) [31].

С помощью газофазного синтеза получают полидисперсный порошок с размером частиц от 10 до 500 нм. При данном методе происходит испарение твердого материала (металла, проводника или сплава) при контролируемой температуре в атмосфере газов (воздух, Хе, Аг, N₂, и др.) и затем происходит интенсивное охлаждение паров нужного вещества. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в плазме, индукционным нагревом токами высокой и средней частоты, лазерным излучением, электронно-лучевым нагревом. Испарение и конденсация могут происходить в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы в зависимости от технологии [32].

Плазмохимический синтез применяется для получения нанопорошков нитридов [29], карбидов [20] и оксидов металлов [19], различного состава со средним размером частиц 10-200 нм [33]. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (10⁵ К) углеводородная, аргоновая, аммиачная или азотная плазма различных по типу разрядов (дугового, тлеющего, высокочастотного и сверхвысокочастотного) [33]. В плазме все вещества разлагаются до атомов, и при охлаждении из них образуются простые и сложные вещества, состав, строение и состояние, которых сильно зависит от скорости охлаждения. Главные преимущества данного метода, заключаются в большом объеме производства, конденсации соединений и высокой скорости образования.

Недостатками такого синтеза является высокое содержание примесей в порошке, широкая область распределения частиц по размерам и многостадийность процессов.

Крупнейшими поставщиками нанопорошков являются American Elements (США) [34], Tosoh (Япония) [35], NaBond (Китай) [36], Plasmachem (Германия) [37]). В России нанопорошки производят компании: Наноиндустрия (г. Москва)

[38], Передовые порошковые технологии (г. Томск) [39], Высокодисперсные Металлические Порошки (г. Екатеринбург) [40]. Также нанопорошки производят различные лаборатории университетов в небольших количествах в исследовательских целях.

Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) является одним из самых применяемых методов получения нанопорошков с уникальными свойствами [21].

Главным преимуществом этого метода является безотходность производства и минимальное попадание наночастиц в рабочую зону. На проволоку, помещенную между электродами, подают мощный импульс тока, в результате чего происходит мгновенный разогрев и испарение металла. Процесс проводится в атмосфере гелия или аргона. После охлаждения образовавшийся порошок пассивируется и поступает на дальнейшую переработку. Производительность получения методом ЭВП нанопорошка алюминия составляет 50 г/ч, нанопорошка вольфрама – 80 г/ч, нанопорошка меди – 100 г/ч. Метод ЭВП применяется, например, ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск) [39] и с помощью этой технологии получают нанопорошки разного состава: металлов (Al, Cu, Ti, Co, W, Fe, Mo), сплавов (Fe-Ni, Pb-Sn, Cu-Ni, Cu-Fe, Cu-Zn и др.), интерметаллидов (систем Cu-Al, W-Al, Fe-Al, Cu-Ni), оксидов (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2), нитридов (AlN) и карбидов различных металлов (W_4C_3), а также сложных композитов (AlN – Y_2O_3 – Al). В г. Томске, где находятся эти производства, годовой объем нанопроductии достигает 1 т.

1.1.3 Применение нанопорошков

Порошковые материалы составляют отдельный раздел материаловедения и образуют собственные сегменты производства и рынка, в отдельных случаях они формируют целые отрасли, в частности порошковую металлургию. Из областей применения ультрадисперсных и наноразмерных порошков можно выделить их использование в диспергированном состоянии в качестве

наполнителей в суспензиях и композитных материалах. Полученные таким образом материалы применяются как лакокрасочные покрытия [41], эффективные смазочные материалы [42]. Нанопорошки применяют для изготовления консолидированных объемных материалов [43, 44] (твердые сплавы, керамико-металлические материалы, стали и др.).

Наноразмерные и субмикронные порошки улучшают характеристики материалов, применяемых в микроэлектронике, при получении постоянных магнитов, люминофоров, смазок, абразивов, мембран, катализаторов, адсорбентов и т.п. [45]. Металлические порошки нано- и субмикронного размера используются при создании ракетных топлив, взрывчатых веществ, прессованных и спеченных изделий [46]. Большой интерес научного общества вызывают магнитные характеристики наночастиц [47].

Порошки используются для получения покрытий, в частности полимерные порошки позволяют получать эффективные протекторные, антифрикционные, противоизносные, ресурсосберегающие, гидрофобные, самоочищающиеся и биоинертные покрытия, наносимые на изделия разного применения. Эти покрытия расширяют функциональные и ресурсные возможности техники, конструкций, изделий, применяемых в различных отраслях: в машиностроении и строительстве, на транспорте, в энергетической, химической и атомной отраслях, в военной технике, в медицине и быту. Нанодисперсные порошки полимеров обеспечивают создание новых типов композитных наноматериалов с возможностями широкого практического применения. Свойства частиц порошка, а также материалов, полученных с их применением, зависят не только от химического состава, но и от формы и размеров частиц [48].

Суспензии наночастиц применяются для формирования наноструктурированных оксидных пленок (золь-гель метод). Этот метод включает в себя осаждение гидроксидов металлов, перевод их в коллоидное состояние, нанесение коллоидного раствора на подложку и кристаллизацию оксидных фаз в процессе термической дегидратации [59].

Первоочередной задачей при разработке технологий осаждения гальванических покрытий в электролитах, содержащих нанопорошки, является создание стабильных электролитов суспензий, обладающих высокой седиментационной и коагуляционной устойчивостью [50-53].

Около 80 % от общего производства нанопорошков приходится на оксиды. Среди них наиболее распространенными являются нанопорошки диоксида кремния, диоксида титана и оксида алюминия.

Больше всего в мире производится нанопорошка из диоксида кремния (кремнезем) – около половины от всего объема производства нанопорошков оксидов металлов. Нанопорошок диоксида кремния используется в электронике и оптике, в обрабатывающей промышленности, как абразив, в красках, для покрытий и грунтовок, а также как водоотталкивающее средство [54].

Нанопорошки оксида алюминия (Al_2O_3) составляют около 15% годового объема производства нанопорошков [4]. Наночастицы Al_2O_3 применяются в обрабатывающей промышленности как абразив, для струйной очистки, притирки и полировки [55], в электронике и оптике [56]. Кроме этого, он используется для очистки воздуха, в качестве катализатора [57], производства конденсаторов [58]. Также нано- Al_2O_3 нашел свое применение в медицине [59], как средство против повышения кислотности желудочного сока и в ряде других лекарственных препаратов [60]. Нанопорошок Al_2O_3 может найти применение в качестве контрастирующего вещества в ультразвуковой диагностике [61]. В некоторых наночастицы используются в виде суспензии, которая должна быть седиментационно и агрегативно устойчива в физиологической среде организма, в частности в плазме крови [62].

Наноразмерный TiO_2 составляет около 10 % от всего мирового производства нанопорошков [63] и используется в обрабатывающей промышленности для производства красок [64], защитных покрытий [65], абразивов и полировки [66], этот материал играет важную роль в оптике как фотокатализатор [67]. Диоксид титана все больше и больше используется в области экологии, например, при очистке сточных вод [68].

Наноразмерные порошки Fe_2O_3 широко исследуются с точки зрения применения в медицине [69]. Слабая токсичность, биосовместимость и магнитные свойства оксида железа обуславливают интерес к его использованию в процессах магнитной сепарации белков и фрагментов молекул ДНК и РНК, для адресной доставки лекарственных средств, для лечения онкологических заболеваний методом локальной гипертермии, в качестве контрастирующих веществ в магниторезонансной диагностике. [61].

1.2 Дисперсные системы

1.2.1 Определение и классификация дисперсных систем

При получении, хранении и попадании в окружающую среду наночастицы образуют дисперсные системы. Дисперсные системы – это образования из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

В дисперсионной среде в растворенном виде может содержаться одно или несколько веществ дисперсной фазы. Другими словами, при образовании дисперсной системы из твердого вещества и жидкости (растворителя) часть диспергируемого вещества переходит в жидкость, образуя дисперсионную среду в виде раствора, другая часть образует дисперсную фазу, которая содержит некоторое количество растворителя на поверхности и в порах частиц [70].

Существует большое разнообразие способов классификации дисперсных систем:

1. По степени дисперсности различают следующие дисперсные системы:

- грубодисперсные (суспензии взвеси), размер частиц более 10^{-5} м;
- дисперсные (микроретерогенные) системы (эмульсии, аэрозоли, порошки), размер частиц составляет 10^{-7} - 10^{-5} м;
- высокодисперсные (золи), размер частиц 10^{-9} - 10^{-7} м [71].

2. По агрегатному состоянию:

Наиболее известной является классификация В. Оствальда, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл.1.1).

Таблица 1.1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды [72].

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение системы	Название системы и примеры
Твёрдая	Твёрдая	Т/Т	Твёрдые гетерогенные системы: минералы, сплавы, ситаллы, бетон, композиционные материалы
	Жидкая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбентах; влажные почвы, грунты
	Газообразная	Г/Т	Пористые тела: адсорбенты и катализаторы
Жидкая	Твёрдая	Т/Ж	Суспензии и золи: промышленные суспензии, пульпы, взвеси, пасты, илы
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: природная нефть, кремы, молоко
	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии и пены
Газообразная	Твёрдая	Т/Г	Аэрозоли: пыли, дымы. Порошки
	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, в том числе промышленные облака
	Газообразная	Г/Г	Коллоидная система не образуется

3. По силе межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой:

- Лиофобные системы характеризуются слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой, термодинамической неустойчивостью и неспособностью к самопроизвольному диспергированию.

- Лиофильные системы характеризуется интенсивным взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой, термодинамической устойчивостью и способностью к самопроизвольному диспергированию (растворы ПАВ и ВМС) [73]. Сами коллоидно-дисперсные системы часто называют «золями», например, аэрозоль (дисперсионная среда – газ), лиозоль

(дисперсионная среда – жидкость), алкозоль (дисперсионная среда – спирт), гидрозоль (вода) и т.п.

4. Классификация по взаимодействию между частицами дисперсной фазы:

- Свободнодисперсные - системы в которых отсутствует структура, частицы дисперсной фазы не связаны между собой и способны свободно перемещаться в дисперсионной среде (аэрозоли, золи, разбавленные эмульсии).

- Связнодисперсные - системы в которых частицы дисперсной фазы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя пространственную сетку (структуру). В таких системах частицы дисперсной фазы не могут свободно перемещаться относительно дисперсионной среды, а только совершают колебательные движения. (гели, студни, твердые золи и пены) [74].

1.2.2 Свойства дисперсных систем

Основными свойствами дисперсных систем являются: гетерогенность, поверхностная энергия, адсорбция и коагуляция.

Гетерогенность. От молекулярных растворов коллоидные растворы отличает характерная для них гетерогенность, т.е. наличие поверхностей раздела фаз. Процентное содержание атомов на поверхности дисперсной фазы составляет до 10%.

Поверхностная энергия фазы и свободная энергия фазы. Свойства дисперсной фазы на поверхности отличаются от свойств фазы в объеме. Усредненная энергия поверхности частицы выше энергии в объеме этой же частицы. Поверхностная энергия (G_S) является важной характеристикой поверхностного слоя.

Влияние поверхностного слоя на объёмные свойства фазы пропорционально доле структурных элементов частицы, находящихся на поверхности, т.е. величине удельной поверхности фазы. Пренебрегают вкладом поверхностной энергии только в случае низкой степени дисперсности.

Адсорбция. Адсорбцией называется процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества у поверхности раздела фаз.

Обычно рассматривают увеличение концентрации – положительную адсорбцию. *Адсорбентом* называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – *адсорбата* [75].

Явление адсорбции объясняется тем, что взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью адсорбента больше, чем взаимодействие между молекулами адсорбата. При этом выполняется принцип понижения энергии системы «адсорбат+адсорбент» в самопроизвольном процессе. Адсорбция описывается несколькими теориями, называемыми по именам авторов. Наиболее простыми и часто используемыми являются теории Лэнгмюра и Брунауэра – Эммета–Тейлора (теория БЭТ).

В теории Лэнгмюра рассматривается адсорбция одного слоя молекул, вызванная локализованными силами, и происходит на активных центрах, которые расходятся по мере адсорбции. При этом предусматривается отрыв адсорбированных молекул от поверхности – *десорбция* – за счёт тепловых флуктуаций, и взаимодействие между адсорбированными молекулами не учитывается. Использование этих положений приводит к уравнению изотермы адсорбции [75].

Зачастую изучают адсорбционное поведение на поверхности почвы. В данном исследовании наблюдалась практически нулевая адсорбция [76].

Коагуляция, пептизация, седиментация и диффузия. Коагуляцией называется самопроизвольный уменьшения процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в агрегаты). Коагуляция частиц может быть гомогенной (коагуляция частиц одного типа) и гетерогенной (взаимодействие частиц разной структуры и разных фаз) [77].

Частицы дисперсной фазы испытывают действие гравитации и выталкивающей силы. В зависимости от соотношения этих сил частицы будут либо оседать, либо всплывать.

Седиментацией называются процессы оседания либо всплытия

дисперсной фазы. Процесс, противодействующий седиментации, осуществляемый под действием броуновского движения частиц называется диффузией.

Пептизация – переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции. Это один из методов получения коллоидных растворов. В отличие от метода диспергирования, при котором коллоидный раствор формируется измельчением твердого вещества (обычно до 1 мкм), и конденсационного метода, при котором коллоидные частицы (обычно от единиц до 100 нм) получают путем агрегирования молекул или ионов, находившихся в растворе, при пептизации в состоянии золь переходят уже существующие коллоидные частицы, выпадающие в осадок в результате коагуляции. Для этого либо из осадка удаляют ионы, вызвавшие коагуляцию (промывание осадка дистиллированной водой), либо добавляют к осадку пептизатор — вещество, ионы или молекулы которого образуют ДЭС или структурно-механический барьер [77].

1.2.3 Поверхностно-активные вещества

Вещества, которые концентрируются на поверхности раздела фаз и вызывают снижение поверхностного натяжения, называются поверхностно-активными веществами [78].

Обычно, поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это органические соединения с амфифильным строением: молекулы имеют в своём составе полярную часть (гидрофильный компонент) и неполярную часть (гидрофобный углеводородный компонент).

К гидрофильным компонентам относятся функциональные группы -ОН, -COOH, -SOOH, -O- и т. п., или, чаще, их соли -ONa, -COONa, -SOONa и т. п. Примерами поверхностно-активных веществ могут служить мыло (смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот - олеата, стеарата натрия и др.), карбоновые кислоты, амины, спирты, и т. п.

Поверхностно-активные вещества можно классифицировать в зависимости от природы полярной группы (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Классификация ПАВ в зависимости от природы полярной группы

Ионогенные (в воде диссоциируют на ионы)			Неионогенные
Анионные	Катионные	Амфотерные	- не
- диссоциируют на анионы; - группы: $\text{COOH}(\text{M})$, $\text{OSO}_2\text{OH}(\text{M})$, $\text{SO}_3\text{H}(\text{M})$, где М – металл (одно-, двух- или трехвалентный); - лучше всех снижают поверхностное натяжение в системе; - Спирты, фенолы, карбоновые кислоты.	- диссоциируют на катионы; - азотсодержащие соединения.	- содержат гидрофильную и гидрофобную группировки, благодаря чему эти соединения обладают свойствами анионных ПАВ в щелочной среде и катионных – в кислой среде.	- диссоциируют на ионы; - эфиры, мальтозы и других сахаров.

Анионные ПАВ это соединения, которые в водных растворах диссоциируют с образованием отрицательно заряженных ионов (анионов), обуславливающих поверхностную активность. Среди них наиболее востребованы сульфаты и сульфогликоли эфиры жирных кислот, алкилбензосульфат;

В катионных ПАВ поверхностная активность определяется диссоциацией соединения в водном растворе с образованием положительно заряженных ионов (катионов). Основными видами катионных поверхностно-активных веществ являются соли четвертичных аммониевых оснований, имидазолины, жирные амины [79]. Катионные ПАВ практически не обладают моющими свойствами и применяются в основном как чрезвычайно сильные бактерицидные добавки в композиции с анионными или неионогенными ПАВ. Их производство составляет 12% от общей выработки ПАВ.

Амфотерные ПАВ – соединения, содержащие в себе гидрофильную и гидрофобную группировки. Благодаря этому в водных растворах в зависимости от значения pH по-разному ионизируются и работают – в щелочном растворе проявляют свойства анионных ПАВ, а в кислом растворе – катионных ПАВ. К основным видам амфотерных ПАВ относятся алкилбетаины, производные алкил имидазолинов, алкиламинокарбоновые кислоты, алкиламиноалкансульфонаты.

Неионогенные ПАВ растворяются в воде, но не диссоциируют на ионы. Их растворимость определяется присутствием функциональных групп. Обычно, в водном растворе неионогенные ПАВ образуют нитраты, из-за образования водородных связей между атомами кислорода полиэтиленгликолевой части молекулы ПАВ и молекулами воды. Основными представителями неионогенных ПАВ являются полигликолевые эфиры амидов жирных кислот, полигликолевые эфиры жирных спиртов и кислот, ацилированные или алкилированные полигликолевые эфиры алкиламидов [80].

Диспергирование твердых тел облегчается в присутствии поверхностно-активных веществ (эффект Ребиндера, который заключается в адсорбционном понижении прочности твердых тел). ПАВ применяются для стабилизации золь, суспензий, а также пен и эмульсий. С помощью ПАВ регулируют смачивание твердых поверхностей, в частности, улучшают или ухудшают смачивание поверхности водой (гидрофилизация и гидрофобизация, соответственно). Регулирование структурообразования в дисперсных системах также проводится с помощью ПАВ.

В литературе часто используют карбоновые кислоты в качестве ПАВ для наночастиц [81,82]. Функциональной группой, определяющей химию карбоновых кислот, является карбоксильная группа. Это комбинация карбонила и гидроксигруппы, которые влияют друг на друга путем передачи электронных эффектов.

Взаимное влияние этих групп способствует резкому снижению карбонильной активности и увеличению подвижности водорода в гидроксогруппе. Вследствие этого карбоксил способен отщеплять ион H^+ с

образованием карбоксилат-аниона. Характерной особенностью данного аниона является его устойчивость.

Гидроксигруппа влияет на карбонильную группу таким образом, что положительный заряд на атоме углерода гораздо ниже, чем это наблюдалось у альдегидов. По этой причине карбонильная активность в карбоксиле резко занижена по сравнению с альдегидами.

Гидроксигруппа легко замещается на нуклеофильные частицы. Карбоновые кислоты взаимодействуют с гидроксидами с образованием устойчивых солей, активными металлами, оксидами [83].

1.3 Диспергирование наночастиц в водных растворах

1.3.1 Методы диспергирования наночастиц в водных растворах

Одной из самых больших проблем, возникающих при исследовании наноматериалов, является их склонность к коагуляции. На практике для поддержания дисперсности нанопорошков используют диспергирование.

Диспергирование твердых частиц достигается разными методами: ультразвуковым воздействием, длительным перемешиванием, применением высокоактивных растворителей и др., а стабилизировать полученные коллоидные растворы можно путем добавления поверхностно-активных веществ (табл. 1.3).

Для решения задачи ослабления коагуляции были также предложены другие химические добавки (амиды и фураны), но недостаток экспериментальных результатов оставляет вопрос открытым. Как следствие, применение стабилизаторов может неоднозначно сказываться на толкование физико-химической активности наноматериалов во время испытаний.

Довольно сложная задача возникает перед исследователями при использовании механического перемешивания и ультразвукового воздействия для диспергирования наноматериалов.

Таблица 1.3 – Преимущества и недостатки разных способов поддержания требуемой дисперсности наночастиц в растворах и суспензиях [16].

Способ	Преимущества	Недостатки
Без дополнительного диспергирования	Отсутствие химических добавок и дополнительных токсикантов; быстрая пробоподготовка; приближенность к реальным условиям	Неконтролируемая дисперсность образцов; изучение токсичности, поведения, активности агломератов
Добавление растворителей и стабилизаторов [77, 84]	Быстрая стабилизация суспензий; стабильные суспензии	Возможная токсичность добавок; привнесение токсичных примесей с добавками; повышенное содержание добавок может привести к существенному изменению структуры и исказить оценку токсичности; необходимость поддержания определенной концентрации
Обработка ультразвуком [85]	Отсутствие химических добавок и дополнительных токсикантов; нет необходимости контроля содержания добавки	Временные затраты на обработку; влияние времени обработки на концентрацию агрегатов; возможное изменение формы и, следовательно, токсичности образцов; возможно окисление природных образцов в присутствии доноров электронов; нестабильность систем
Магнитное перемешивание [86]	Отсутствие химических добавок и дополнительных токсикантов; нет необходимости контроля содержания добавки	Длительность перемешивания; возможное изменение структуры наноматериала, приводящее к искажению оценки токсичности; нестабильность систем

При перемешивании диспергирование обусловлено в основном не силовым воздействием на агломераты, а спонтанной поверхностной модификацией (например, гидроксигированием поверхностных центров [77]. Оба метода требуют расходования энергии, которая помогает разбивать агрегаты и поддерживать исходную дисперсность. Но если химия раствора не обеспечивает агрегационную устойчивость золь наночастиц, они будут коагулировать снова и снова, образуя агрегаты с новыми свойствами.

Ультразвук при воздействии на природные воды или в присутствии любого донора электронов в растворе может привести к генерации активных форм кислорода ($O_2 + e = O$), а, следовательно, влиять на токсикологические характеристики исследуемых образцов. Как и в случае механического перемешивания после остановки ультразвука наночастицы относительно быстро коагулируют заново.

Есть экспериментальные работы, свидетельствующие об изменении распределения наночастиц (углеродных нанотрубок) по размерам при длительной обработке образцов ультразвуком, что не может не сказаться на адекватности токсикологических характеристик [87].

1.3.2 Применение ПАВ для диспергирования наночастиц

Поверхностно-активные вещества концентрируются на поверхности наночастиц и вызывают снижение поверхностного натяжения.

Н.П. Песков (1920 г.) установил два понятия устойчивости дисперсных систем: седиментационная (кинетическая) и агрегативная. Седиментационная устойчивость – это устойчивость дисперсной фазы процессам оседания и всплытия. Условиями седиментационной устойчивости являются участие дисперсной фазы в броуновском движении и высокая дисперсность частиц. Под агрегативной устойчивостью понимается устойчивость частиц к слипанию в более крупные агрегаты.

Устойчивость коллоида объясняется присутствием стабилизатора (ПАВ) в дисперсной системе, который образует вокруг частицы сольватный слой. Этот процесс называется лиофилизация коллоида. Данный процесс вызван адсорбцией ПАВ на поверхности частицы. Адсорбционные слои ПАВ обладают упругостью и механической прочностью, предотвращая слипание дисперсных частиц.

Согласно литературным данным существует огромное количество ПАВ, использующихся для ослабления коагуляции лиофобных суспензий. Например, есть работы, показывающие, что карбоновые кислоты [75, 84, 88], сахараиды [89,90] и другие нетоксичные органические вещества [91,92] могут быть эффективными стабилизаторами при синтезе наночастиц.

Разными авторами выявлено, что при определенных условиях карбоновые кислоты могут снижать коагуляцию твердых частиц, как показано на примере цитратов и ацетатов [93-97].

В работе [98] на примере наночастиц Ag показана адсорбция катионного триметилхлорида аммония, в результате чего образовался двойной слой молекул ПАВа и отрицательный электрический заряд. Другими авторами показано, что, ПАВ с гидрофобной функциональной группой (4-(1,1,3,3- тетраметилбутил)-фенил), выбранный для стабилизации углеродных нанотрубок с диаметром менее 10 нм, адсорбируется на их поверхности. При этом максимальная адсорбционная способность колебалась от 330 до 740 ммоль/кг. Тритон X-серии с более короткими гидрофильными цепями показал высокую суспендируемость УНТ, затронутая в результате адсорбции ПАВ, возможно, через формирование крупных мицелл [99].

В дисперсных системах на поверхности частиц (на границе раздела частица-дисперсионная среда) возникает двойной электрический слой (ДЭС). Двойной электрический слой представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы приобретает слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и

создающий на ней поверхностный заряд. Дзета-потенциал - это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу.

Важность дзета-потенциала состоит в том, что его значение может быть связано с устойчивостью коллоидных дисперсий. Дзета-потенциал определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы.

Значение дзета-потенциала равное 30 мВ (положительное или отрицательное) можно рассматривать как характерное значение, для условного разделения низко-заряженных поверхностей и высоко-заряженных поверхностей. Чем больше электрокинетический потенциал, тем устойчивее коллоид [100].

Чем ниже вязкость суспензий, тем более дисперсной является система. Ввиду этого, реологические свойства порошковых суспензий являются показателем при исследовании влияния ПАВ на дисперсность систем [101,102].

В таблице 1.4 приведены примеры использования различных ПАВ для диспергирования частиц в водных суспензиях.

Таблица 1.4 - Примеры использования ПАВ для диспергирования наночастиц

Наночастиц (состав и размер)	Применяемый ПАВ	Условия эксперимента	Полученный результат	Примечание
Al ₂ O ₃ , 42 нм, [101]	Аскорбиновая кислота	20 % порошка, до 1 % ПАВ	Уменьшение вязкости в 46 раз при 1 масс.% ПАВ (с 0,46 Па·с до 0,01 Па·с при скорости сдвига 100 1/с)	Увеличение конц. ПАВ приводит к увеличению вязкости
Al ₂ O ₃ , 42 нм [102]	d-Фруктоза (99 %) и NaCl	20% Al ₂ O ₃ , 4 % ПАВ, 0,01 М NaCl	Уменьшение вязкости в 30 раз	Фруктоза заменяет воду на поверхности частиц, NaCl – двойной электрический слой (ДЭС)

Наночастиц (состав и размер)	Применяемый ПАВ	Условия эксперимента	Полученный результат	Примечание
ZrO ₂ , 12 нм, [103]	Лимонная кислота	0,001 г/мл ZrO ₂ 0-0,3 мМоль/л ³ ПАВ	Уменьшение ζ- потенциала по мере увеличения концентрации ПАВ	Отрицательный ζ- потенциал, отсутствие агломерации частиц в диапазоне pH 3-4
	Щавелевая кислота	0,001 г/мл ZrO ₂ 0-0,3 мМоль/л ³ ПАВ		
α-Al ₂ O ₃ , 0,41; 0,6 мкм, [104]	Диэтилен триаминпентаук сусная кислота	5 % Al ₂ O ₃ , 0,05-0,8 % ПАВ	Уменьшение ζ- потенциала по мере увеличения концентрации ПАВ	Отрицательный ζ- потенциал, отсутствие агломерации частиц от pH 4 при 0,8 % ПАВ
Al ₂ O ₃ , 0,5 мкм, [105]	Лимонная кислота	0,1-0,6 масс.% ПАВ по отношению к твердому веществу	Количество ПАВ, адсорбированного на поверхности, 2,17 мкмоль/м ² при pH 3, уменьшается до 1,17 мкмоль/м ² при pH 8.	При (ПАВ<0,2 мас.%) и pH<7, адсорбируется - 100% ПАВ. При pH>7 количество адсорбированного ПАВ уменьшается

1.4 Постановка задачи исследования

Литературный обзор показал, что нанотехнологии открывают широкие возможности для получения и применения новых материалов с улучшенными свойствами. Однако в ряде случаев для расширения областей внедрения нанопорошков остается проблема приготовления стабильных, неосаждающихся и некоагулирующих суспензий нанопорошков. Получение таких суспензий является актуальным для таких направлений, как создание бактерицидных золей [106] биодобавок [107], добавок в косметические средства [108] и добавок в лакокрасочные изделия [109].

Обладая высокой поверхностной энергией, частицы нанопорошков при хранении, транспортировке и применении подвергаются значительной агрегации. Поэтому в ряде случаев для применения наночастиц их удобно использовать в виде суспензии. В силу того, что экспериментальных данных по

диспергированию наночастиц в водных суспензиях крайне недостаточно, создание агрегативно устойчивых дисперсных систем на основе промышленных наночастиц является высоко актуальной задачей. Среди всех методов диспергирования только добавление стабилизаторов является наиболее эффективным и создавать водные суспензии наночастиц с заданными дисперсионными характеристиками. При этом образование неустойчивых дисперсных систем обусловлено как высокой поверхностной энергией и термодинамической неустойчивостью наносистем, так и многими физическими характеристиками: концентрация, заряд, размер, распределение по размерам, площадь поверхности, структура и форма частиц.

Настоящая работа направлена на разработку методик приготовления водных суспензий промышленных наночастиц с заданными дисперсионными (распределение частиц по размерам, средний размер) характеристиками и повышенной седиментационной устойчивостью при использовании в качестве стабилизаторов растворы низкомолекулярных карбоновых кислот.

Целью выпускной квалификационной работы является разработка методики для приготовления агрегативно- и седиментационно-устойчивых водных суспензий нанопорошков оксида алюминия, полученных плазмохимическим синтезом.

Для достижения цели необходимо выполнить следующие задачи:

1) Определить состав, морфологию и дисперсность нанопорошков Al_2O_3 (методы: рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, метод низкотемпературной адсорбции азота).

2) Разработать методику изучения агрегативной и седиментационной устойчивости водных суспензий нанопорошков оксида алюминия (методы: ультразвуковая обработка, лазерная дифракция, спектрофотометрия).

3) Установить влияние способа размера и состава наночастиц, природы и концентрации поверхностно-активных веществ, величины pH, способа пробоподготовки, на агрегативную и седиментационную устойчивость водных суспензий наночастиц Al_2O_3 (методы: лазерная дифракция, спектрофотометрия).

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Образцы для исследования

2.1.1 Исследуемые нанопорошки

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки оксида алюминия Al_2O_3 , полученные методом электрического взрыва и плазмохимического синтеза [20]. Основные характеристики от производителя представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики образцов согласно данным производителя.

Название образца	Условное обозначение в работе	Удельная поверхность порошка, $\text{м}^2/\text{г}$	Цвет порошка	Метод синтеза	Производитель
Нано-порошок Al_2O_3	Al_2O_3 -50	21	Белый	Плазмохимический синтез	ООО «ПЛАТИНА», г. Королёв, [110]
Нано-порошок Al_2O_3	Al_2O_3 -140	9,6	Белый	Плазмохимический синтез	ООО «ПЛАТИНА», г. Королёв, [110]
Нано-порошок Al_2O_3	Al_2O_3 -250	10	Белый	Плазмохимический синтез	Германия, г. Берлин, Plasmachem, [111]

2.1.2 Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

В качестве стабилизаторов использовали лимонную и аминокислотную кислоты (глицин) (табл. 2.2).

В работе готовили растворы ПАВ в концентрациях 0,5, 5, 10, 15 и 20 г/л на основе дистиллированной воды ($\text{pH}=6,8 \pm 0,6$, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) при температуре 22 ± 2 °С. Все растворы хранились не более 24 часов. Лабораторная посуда, в которой готовили растворы, стерилизовали в течение 24 ч в 10 %-ном растворе HNO_3 , а затем промывали не менее трех раз в дистиллированной воде.

Таблица 2.2 – Данные об используемых стабилизаторах

Название вещества	Формула	ГОСТ	Молярная масса, г/моль	Константа диссоциации кислоты в воде, 25°C
Лимонная кислота	$C_6H_8O_7$	3652-69	192,1	$7,45 \cdot 10^{-4}$
Аминоуксусная кислота (Глицин)	$C_2H_5NO_2$	5860-75	75,06	$1,3 \cdot 10^{-10}$

2.1.3 Приготовление суспензий нанопорошков

Сток-суспензию нанопорошков готовили на основе дистиллированной воды ($pH=6,8 \pm 0,6$, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия), для чего навеску нанопорошков взвешивали с помощью аналитических весов (Acculab ALC-210D4, Germany, погрешность $\pm 0,0001$ г) и добавляли в воду. Концентрация суспензий составляла 0,3 мас. %.

Для исследования влияния разных условий пробоподготовки в работе сток-суспензию обрабатывали разными способами:

1 способ: в закрытых пластиковых емкостях суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне (ГРАД 28-35, Россия - 30 мин, мощность генератора 110 Вт) в течение 30 минут при температуре 20 °С.

2 способ: сток-суспензию перемешивали на магнитной мешалке MS-3000 (Biosan, Латвия) со скоростью вращения перемешивающего элемента 400 об/мин в течение 60 минут при температуре 20 °С.

После обработки сток-суспензию добавляли в предварительно приготовленный раствор ПАВ (п.п.2.1.2), выдерживали в течении 10 минут. Готовую суспензию с концентрацией 0,012 мас. %. исследовали с помощью метода лазерной дифракции и спектрофотометрии.

В экспериментах по изучению влияния pH на свойства суспензий предварительно в растворах ПАВ создавали среду нужной кислотности ($pH=3...10$) с помощью кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH

и HCl. Величину pH определяли с помощью pH-метра (OHAUS Starter ST3100-F, Россия). В раствор ПАВ с заданным значением pH добавляли сток-суспензию, затем измеряли pH повторно и при необходимости корректировали уровень кислотности. После этого готовые суспензии перемешивали в течении 60 мин на магнитной мешалке (MS-3000 Biosan, Латвия, 400 об/мин). далее использовали суспензии для исследований.

Суспензии хранились не более 1 часа до проведения экспериментов, после чего утилизировались и для выполнения работы не использовались.

2.2 Методы анализа сухих порошков

Для изучения дисперсности сухих нанопорошков применяли методы просвечивающей электронной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и метода низкотемпературной адсорбции азота.

2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия позволяет оценить размер, форму, степень агломерированности наночастиц и изучить элементный и фазовый состав, строение нанокристаллов [112,113].

В работе для анализа использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100F (JEOL, Япония). Разрешение прибора составляет 0,2 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Для проведения анализа готовили суспензии исследуемых порошков в спирте, подвергали ее ультразвуковому воздействию и наносили на специальные сеточки. После чего сеточки высушивали на воздухе. Сеточки для просвечивающей электронной микроскопии представляют собой миниатюрные медные диски, диаметром 3 мм и толщиной 25-30 мкм с углеродной аморфной подложкой для удержания образцов.

Результатом анализа полученных снимков являлась кривая распределения частиц по размерам, по которой рассчитывали средний размер частиц по формуле (2.1):

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} , \quad (2.1)$$

где d_{cp} – средний диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

2.2.2 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Значение удельной поверхности образцов определяли с помощью прибора Sorbi (МЕТА, Россия). В основе метода низкотемпературной адсорбции азота лежит теория БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Температура азота при адсорбции составляла -196°C , при десорбции -100°C . Согласно методике получали экспериментальную зависимость адсорбции a от давления p/p_0 при постоянной температуре (изотерма адсорбции), после чего по уравнению БЭТ вычисляли величину a_m и, затем, число молекул в монослое. Зная площадку, занимаемую одной молекулой, далее рассчитывали суммарную площадь поверхности нанопорошка [114].

Полученное значение удельной поверхности использовали для вычисления условного среднеповерхностного размера частиц d , допуская, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая по экспериментальной формуле (2.2):

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S_{y\partial}} , \quad (2.2)$$

где d – среднеповерхностный диаметр частиц, m ; ρ – плотность вещества, $кг/м^3$; $S_{y\partial}$ – площадь удельной поверхности порошков, $м^2/кг$.

2.2.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли для определения фазового состава образцов [115]. В основе РФА лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, представляющее собой рассеяние волн на периодической решётке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Наиболее интенсивное рассеяние наблюдается при выполнении условия Вульфа-Брэгга. РФА нанопорошков проводили на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Запись рентгенограмм выполнялась с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2θ от 10 до 120° . Расшифровку проводили путем сравнения экспериментального набора значений углов и интенсивности, найденных из рентгеновских спектров со значениями картотеки ICPDS (International Center for Diffraction Data)

2.3 Изучение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий

2.3.1 Метод лазерной дифракции

Метод лазерной дифракции использовали для измерения распределения частиц/агрегатов порошка в водных суспензиях. Размер анализируемых частиц – в интервале от 10 нм до 300 мкм. Концентрация порошков в суспензии составила 0,03 г/л. Показатель преломления для Al_2O_3 составляет 1,8. Концентрация выбрана экспериментально, при меньшей концентрации прибор не позволяет получать воспроизводимые результаты. Измерения проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны $\lambda=375$ нм. Лазерный свет, проходя через плоскопараллельную кювету с образцом, рассеивается под различными углами в зависимости от размеров отдельных частиц пробы. Дифракция от частиц одинакового размера происходит под одинаковым углом, а

интенсивность рассеянного света показывает относительное количество этих частиц. Угловое распределение и соответствующие интенсивности света измеряются многоэлементным фоточувствительным детектором [116].

При проведении анализа навеска порошка помещалась в ванну смесителя, заполненного раствором. Из смесителя суспензия наночастиц поставлялась в проточную измерительную ячейку. Измерение агрегативной устойчивости проводили каждые 2 минуты в течение 30 мин.

Результатом измерения являлась кривая распределения частиц по размерам. Полученные экспериментальные результаты использовали для расчета среднего размера частиц по формуле (2.1).

2.3.2 Спектрофотометрия

Метод спектрофотометрии использовали для изучения седиментационной устойчивости приготовленных суспензий. В работе измеряли коэффициент светопропускания (T , %) суспензии в области спектра от 340 до 1000 нм с помощью цифрового спектрофотометра PD – 303 (Arel, Япония) по аналогии с методикой авторов в работах [117-121].

Согласно методике, измеряли коэффициент пропускания T (формула 2.3), равного отношению интенсивности потока излучения I , прошедшего через измеряемый образец, к интенсивности потока излучения I_0 , падающего на измеряемый образец (или прошедшего через контрольный образец, коэффициент пропускания которого принимается за единицу):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (2.3).$$

Измерение стабильности производится следующим образом: в монохроматический поток излучения поочередно вводятся контрольный и измеряемые образцы. С помощью химической пипетки отбиралась проба суспензии объемом 1,25 мл, затем помещалась в кювету прибора. На основе

данных литературного обзора были установлены длины волн $\lambda=630$ нм для нанопорошков (Al_2O_3 –140 и Al_2O_3 –250) и $\lambda=666$ нм для нанопорошка Al_2O_3 –50, соответственно (диапазон длин волн: 340...1000 нм) . Измерение для каждой точки повторялось 3 раза, для уменьшения вероятности ошибки. Все измерения были выполнены с плотно закрытой крышкой измерительной камеры, для предотвращения влияния окружающего света на результаты измерения.

Результатом проведения исследования являлся график измерения коэффициента светопропускания T (%) во времени, при этом анализировали изменение коэффициента светопропускания через 60 мин (ΔT_{60} , %), как показатель седиментационной устойчивости частиц в приготовленных суспензиях.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа 4БМ5Б		ФИО Толкачёвой Юлии Игоревне	
Институт	ИФВТ	Кафедра	НМНТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	НИ выполняется в лаборатории научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии». Приблизительная стоимость ресурсов научного исследования, в том числе научно-технического оборудования, составляет около 70,8 тыс. руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные подразделения – 27,1% от ФОТ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	- Потенциальные потребители результатов исследования; - Fast-анализ позволил провести оценку потенциала и перспективности реализации научно-исследовательского проекта
2. Разработка устава научно-технического проекта	Не разрабатывается
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	- Планирование научно-исследовательского проекта (цели и результат проекта; перечень работ; определение трудоемкости работ; построение графика работ) - Бюджет научно-исследовательского проекта
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	- Оценка научно-технического уровня исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Классификация функций, выполняемых объектом исследования
2. Матрица количественных соотношений функций
3. Функционально-стоимостная диаграмма
4. Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации
5. Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Черепанова Наталья Владимировна	к. ф. н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Толкачёва Юлия Игоревна		

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Основная работа данного научно-исследовательского проекта заключается в изучении методик и способов приготовления суспензий с седиментационной устойчивостью на основе промышленных нанопорошков Al_2O_3 . Данная работа была выполнена в лаборатории ТПУ корпуса №15.

С каждым годом производство нанопорошков увеличивается в силу увеличения потребности в наноматериалах. Поэтому растут риски попадания наночастиц в организм человека и окружающую среду.

Исследования позволяют использовать данные разработки в лакокрасочной промышленности, косметологии, биотехнологии и других видах промышленности. Поэтому изучение (эко)токсичности наноматериалов является высоко актуальной задачей.

Для предотвращения агрегирования или осаждения наночастиц в водной суспензии применяли различные типы диспергирования:

- ультра-звуковое диспергирование;
- магнитное перемешивание;
- добавление поверхностно-активных веществ.

Агрегативную устойчивость оценивали по изменению дисперсионных характеристик наночастиц с помощью метода лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора частиц SALD-7101, Shimadzu, Япония. Данный прибор основан на получении объемного и количественного распределения частиц по размерам.

4.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Основными конкурентами в области приготовления агрегативно

устойчивых суспензий являются:

- Институт физики и прочности материаловедения СО РАН, Лаборатория Физикохимии высокодисперсных материалов. Заведующий – Лернер Марат Израильевич, доктор технических наук. г. Томск, Россия.

- Национальный институт по охране труда и здоровья. Кафедра токсикологии и молекулярной биологии. Директор – Джон Говард, доктор медицинских наук. Вашингтон, США.

- Институт экологической медицины. Направление молекулярной токсикологии. Глава – профессор Bengt Fadeel. Стокгольм, Швеция.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле (4.1):

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (4.1)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента; B_i – вес показателя (в долях единицы); B_i – балл i -го показателя.

В таблице 4.1 приведена оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок).

Таблица 4.1 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	B_{k1}	B_{k2}	K_{ϕ}	K_{k1}	K_{k2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,07	4	4	4	4	5	5
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,05	4	4	4	5	5	4
3. Помехоустойчивость	0,01	4	4	4	5	4	4
4. Энергоэкономичность	0,04	5	4	4	5	4	3

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
5. Надежность	0,05	5	5	4	4	5	4
6. Уровень шума	0,05	5	4	3	4	3	4
7. Безопасность	0,03	5	5	5	5	5	5
8. Потребность в ресурсах памяти	0,02	5	4	4	5	4	4
9. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0,04	4	4	4	4	4	4
10. Простота эксплуатации	0,04	4	5	5	4	3	3
11. Качество интеллектуального интерфейса	0,03	5	5	4	5	4	5
12. Возможность подключения в сеть ЭВМ	0,02	4	5	4	4	5	3
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	5	5	5	5	5	5
2. Уровень проникновения на рынок	0,03	3	4	4	5	4	4
3. Цена	0,1	5	3	4	5	5	5
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	4	4	4	4	4
5. Послепродажное обслуживание	0,02	5	4	4	4	4	4
6. Финансирование научной разработки	0,06	5	5	5	5	5	5
7. Срок выхода на рынок	0,07	5	4	5	4	5	4
8. Наличие сертификации разработки	0,09	5	5	5	5	5	5
Итого	1	92	87	85	91	88	84

Разрабатываемая технология достаточно конкурентоспособная. Цена разрабатываемой методики значительно ниже, чем у конкурентов и соответствует европейским аналогам. При использовании данной методики происходит повышение производительности труда пользователя. Ключевым преимуществом методики является гарантия качества и безопасности товара на протяжении всего пути следования, оперативность поставок и современная технология для перевозок и хранения суспензий.

Для стимулирования спроса предпринято предоставление бесплатных тестовых образцов изделий, в качестве небольших партий различного состава.

Производится повышение уровня знаний в области нанопорошковых материалов, изучение их влияния при попадании в живые организмы. Для расширения производства необходимо участие в государственных Федеральных и ведомственных программах, российских и зарубежных грантах.

4.3 FAST-анализ

Стадия 1. Выбор объекта FAST-анализа.

В качестве объекта FAST-анализа выступает изучение агрегативной устойчивости промышленных нанопорошков Al_2O_3 в растворах низкомолекулярных карбоновых кислот.

Стадия 2. Описание главной, основных и вспомогательных функций, выполняемых объектом (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Классификация функций, выполняемых объектом исследования.

Наименование процесса	Выполняемая функция	Ранг функций		
		Главная	Основная	Вспомогательная
Агрегирование наночастиц	Изучение дисперсионных свойств в растворах лимонной кислоты и глицина	X		
Седиментация наночастиц	Исследование реологических свойств нанопорошков		X	
Приготовление суспензий	Применение энергитического воздействия для диспергирования нанопорошков в суспензиях			X

Главной функцией объекта исследования в данной научной работе является изучение агрегативных свойств в растворах лимонной кислоты и

глицина. Основной функцией научной работы является исследование реологических свойств нанопорошков. Вспомогательная функция заключается в приготовлении суспензий нанопорошков, основываясь на экспериментальные данные.

Стадия 3. Определение значимости выполняемых функций объектом.

Для оценки значимости функций будем использовать метод расстановки приоритетов, предложенный Блумбергом В.А. и Глущенко В.Ф. В основу данного метода положено расчетно-экспертное определение значимости каждой функции.

На первом этапе построили матрицу смежности функции (табл. 4.3).

Таблица 4.3 - Матрица смежности функций

	Функция 1	Функция 2	Функция 3
Функция 1	=	<	<
Функция 2	>	=	=
Функция 3	>	=	=

Примечание: «<» – менее значимая; «=» – одинаковые функции по значимости; «>» – более значимая

Второй этап связан с преобразованием матрицы смежности в матрицу количественных соотношений функций (табл. 4.4).

Таблица 4.4 - Матрица количественных соотношений функций.

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	ИТОГО
Функция 1	1	0,5	0,5	2
Функция 2	1,5	1	1	3,5
Функция 3	1,5	1	1	3,5
Примечание: 0,5 при «<»; 1,5 при «>»; 1 при «=».				$\sum = 9$

В рамках третьего этапа происходит определение значимости функций путем деления балла, полученного по каждой функции, на общую сумму баллов по всем функциям.

Так, для функции 1 относительная значимость равна $2/9 = 0,22$; для функции 2 – $3,5/9 = 0,39$; для функции 3 – $0,39$;

Обязательное условие выполняется, сумма коэффициентов значимости всех функций равна 1.

Стадия 4. Анализ стоимости функций, выполняемых объектом исследования (табл. 4.5).

Таблица 4.5 – Определение стоимости функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали (узла, процесса)	Выполняемая функция	Норма расхода, кг	Трудо-емкость, нормо-ч	Стоимость материала, руб.	Стоимость материала, руб.	Себ-ть, руб.
Агрегирование наночастиц	Изучение дисперсионных свойств в растворах лимонной кислоты и глицина	-	-	-	-	-
Седиментация наночастиц	Исследование реологических свойств нанопорошков	-	1,85	315,3	189,8	505
Приготовление суспензий	Применение энергитического воздействия для диспергирования нанопорошков в суспензиях	-	-	-	-	-

Стадия 5. Построение функционально-стоимостной диаграммы объекта и ее анализ (рис. 4.1).

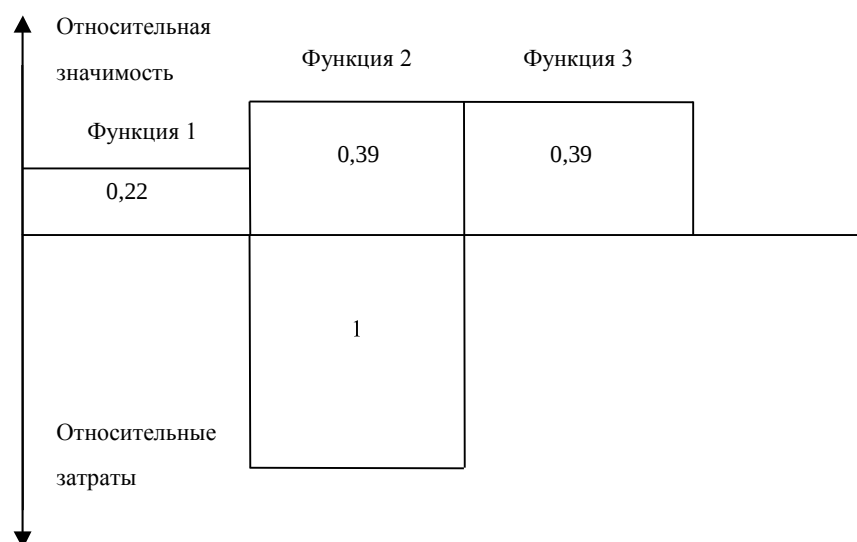


Рисунок 4.1 – Функционально-стоимостная диаграмма

4.4 SWOT-анализ

SWOT-анализ - метод стратегического планирования, заключающийся в выявлении факторов внутренней и внешней среды организации и разделении их на четыре категории: Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы).

Целью данного анализа является определение сильных и слабых сторон научного исследования, а также его потенциальных возможностей и угроз.

Данное исследование включает в себя изучение свойств порошков с различным средним диаметром (размера, морфологических характеристик, химических свойств), обработки ультразвуком и добавления ПАВа на стабильность суспензий, и как результат, подбор оптимальных условий для получения седиментационно-стабильных суспензий наноразмерных и ультрадисперсных порошков. Матрица SWOT приведена в таблице 4.6.

Построение возможностей и угроз на основе SWOT-матрицы позволяет оценить эффективность проекта, а также надежность его реализации.

Таблица 4.6 – Матрица SWOT разработки методики приготовления сегментационно устойчивых суспензий промышленных нанопорошков

	Сильные стороны проекта: S1. Простое в обслуживании оборудование. S2. Квалифицированная проектная команда. S3. Наличие оборудования и материалов для исследования S4. Наличие бюджетного финансирования.	Слабые стороны проекта: W1. Качество изготовленных образцов (сложность технологии). W2. Длительный срок подбора оптимальных условий, для изготовления образцов. W3. Влияние внешней среды, на устойчивость образцов
Возможности: O1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. O2. Использование массового производства. O3. Появление дополнительного спроса на технологию в различных отраслях.	O1S2S4; O2S1S2S3S4; O3S1S3.	O2W1W2W3; O3W1W2W3;
Угрозы: T1. Отсутствие спроса на результаты исследований в силу особенностей производства товаров. T2. Введения дополнительных государственных требований к стандартизации и сертификации образцов T3. Возможный рост стоимости сырья T4. Отсутствие финансового обеспечения со стороны государства	T1S4; T2S1S2S3; T3S1S2S3S4; T4S3S4;	T1W1W2W3; T2W1; T3W1W2; T4W1W2;
Примечание: S – сильные стороны, W – слабые стороны, O – возможности, T – угрозы.		

Анализ возможностей и угроз НИР представлены в таблицах 4.7. и 4.8.

Таблица 4.7 – Интерактивная матрица возможностей

Возможности (O)	Сильные стороны проекта				
		S1	S2	S3	S4
	O1	-	+	-	+
	O2	+	+	+	+
	O3	+	-	+	-

Возможности (O)	Слабые стороны проекта			
		W1	W2	W3
	O1	-	-	-
	O2	+	+	+
	O3	+	+	+
Примечание: «+» - слабое соответствие, «-» - сильное соответствие				

Таблица 4.8 – Интерактивная матрица угроз

Угрозы (Т)	Сильные стороны проекта				
		S1	S2	S3	S4
	T1	-	-	-	+
	T2	+	+	+	-
	T3	+	+	+	-
	T4	-	-	+	+
	Слабые стороны проекта				
		W1	W2	W3	
	T1	+	+	+	
	T2	+	-	-	
	T3	+	+	-	
	T4	+	+	-	
	Примечание: «+» - слабое соответствие, «-» - сильное соответствие				

Исходя из SWOT-анализа, можно сделать выводы, что данное научное исследование обладает такими сильными сторонами, как наличие бюджетного финансирования, наличие квалифицированной команды, а также простота в обслуживании и эксплуатации рабочего метода. К недостаткам можно отнести длительные сроки подготовки образцов и их исследования. Главным достоинством НТИ, является то, что в ходе исследования выявляются достоинства и недостатки изготовленных образцов, а также методов их исследования. Однако, возможны значительные угрозы в виде отсутствия финансирования, роста стоимости сырья, а также его времени доставки.

4.5 Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	3	2
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	3	2
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5.	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	2
6.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	2
7.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	2
8.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	2
11.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	2	2
12.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	2

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
13.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	2
14.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	4	2
15.	Проработан механизм реализации научного проекта	3	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	44	33

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле (4.2):

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (4.2)$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению; B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Так как значения входят в границы от 30 до 44, то можно считать: перспективность средняя.

4.6 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Устав научного проекта магистерской работы имеет следующую структуру:

1. Цели и результат проекта.

Информацию по заинтересованным сторонам проекта представлена в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Производители лакокрасочной продукции	Разработанная методика по диспергированию нанопорошков для дизагрегации наночастиц в красках
Производители косметики	Использование данных о агрегативной устойчивости наночастиц

В таблице 4.11 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

Таблица 4.11– Цели и результат проекта

Цели проекта:	Установление закономерности изменения агрегативной устойчивости промышленных нанопорошков в водных суспензиях в разных условиях диспергирования.
Ожидаемые результаты проекта:	Методика приготовления суспензий с седиментационной устойчивостью на основе промышленных нанопорошков Al_2O_3 .
Требования к результату проекта:	Требование:
	Применимость метода тестирования для других наночастиц
	Использование результатов для применения в промышленности

2. Ограничения и допущения проекта.

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта и «границы

проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта (табл. 4.12).

Таблица 4.12 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	
Источник финансирования	Как такового собственного финансирования нет, использование грантов, проектов
Сроки проекта:	
Дата утверждения плана управления проектом	—
Дата завершения проекта	15.05.2017 г.
Прочие ограничения и допущения*	Получение патентов, лицензии для применения методики

Примечания: К прочим ограничениям могут относиться ограничения на количество ресурсов (например, ограничения по времени использования научного оборудования, времени работы участников проекта), ограничения, связанные с законодательством, окружающей средой и т.д.

3. Организационная структура проекта.

Информация об участниках проекта представлена в табличной форме (табл. 4.13).

Таблица 4.13 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции
1	Годымчук А.Ю., доцент кафедры НМНТ	Руководитель	Отвечает за реализацию, координирует деятельность участников проекта
2	Толкачёва Ю.И., магистрант кафедры НМНТ	Исполнитель	Выполнение экспериментальной части

4. План проекта.

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный и сетевой графики проекта.

Линейный график представляется в виде таблицы 4.14.

Таблица 4.14 – Календарный план проекта

Код	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Литературный обзор по теме диссертации	1,5 месяца 45 дней	01.09.15	15.10.15	Толкачёва Ю.И.
2	Экспериментальная часть, определение физико-химических характеристик нанопорошка	2 месяца 60 дней	16.10.15	20.12.15	
3	Участие в научно-практических конференциях	1 неделя 7 дней	21.12.15	28.12.15	
4	Экспериментальная часть	3 месяца 90 дней	01.02.16	01.05.16	
5	Написание статьи в Различные журналы	2 недели 14 дней	02.05.16	16.05.16	Толкачёва Ю.И., Годымчук А.Ю.
6	Экспериментальная часть	3 месяца 90 дней	01.09.16	05.12.16	Толкачёва Ю.И.
7	Апробация результатов на научно-практических конференциях	2 недели 14 дней	06.12.16	21.12.16	
8	Подготовка к защите диссертации	3 месяца 90 дней	01.02.17	01.05.17	
9	Защита диссертации	2 недели 14 дней	06.06.17	21.06.17	
	Итого	424 дня			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. График строится в виде таблицы 4.15 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом работы на графике следует выделить различной штриховкой в зависимости от исполнителей,

ответственных за ту или иную работу.

Таблица 4.15 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работы	Вид работы	Исполнители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ								
				сент	окт	нояб	дек	фев	март	апр	май	...
				2015				2017				2015- 2017
1	Литературный обзор	Инженер (дипломник)	45									
2	Определение морфологических характеристик нанопорошков	Инженер (дипломник)	60									
3	Участие в конференциях	Инженер (дипломник)	7									
4	Эксперименты	Инженер (дипломник)	90									
5	Написание статьи	Руководитель, инженер	14									
6	Эксперименты	Инженер (дипломник)	90									
7	Апробация результатов	Инженер (дипломник)	14									
8	Подготовка к защите	Инженер (дипломник)	90									
9	Защита диссертации	Инженер (дипломник)	14									

4.7 Бюджет научного исследования.

4.7.1 Сырье, материалы, покупные изделия (за вычетом отходов)

Затраты на проведение НТИ включают:

- материальные затраты;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты на научные и производственные командировки;
- накладные расходы.

4.7.2 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет стоимости материальных затрат производили по действующим прейскурантам или договорным ценам. В стоимость материальных затрат включили транспортно-заготовительные расходы (5 % от цены). В эту же статью включили затраты на оформление документации (канцелярские принадлежности, тиражирование материалов). Результаты по данной статье занесены в табл. 4.16.

Таблица 4.16 – Материальные затраты на закупку исходного сырья для исследования

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена ед., руб	Затраты на материал, руб
Нанопорошок оксида алюминия	кг	0,5	12120	6060
Азотная кислота	л	1	46	46
Лимонная кислота	кг	1	146	146
Глицин	кг	1	192	192
Дисциплированная вода	л	150	12	1800
Лабораторная посуда	--	--	--	1000
Канцелярские товары		--	--	500
Всего по материалам				9744
Транспортно-заготовительные расходы (5 %)				487,2
Итого по статье C_m				10231,2

4.7.3 Основная заработная плата

Основную заработную плату руководителя (от ТПУ) рассчитывали на основании отраслевой оплаты труда.

Базовый оклад Z_6 определяли исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием ТПУ.

Месячный должностной оклад работника рассчитывали по формуле (4.3):

$$Z_m = Z_b \cdot (1 + k_{np} + k_d) \cdot k_p, \quad (4.3)$$

где Z_b – заработная плата по тарифной ставке, руб.; k_{np} – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от Z_b); k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5. k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.17.

Среднедневную заработную плату рассчитывали по формуле (4.4):

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (4.4)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника в рублях. M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; при отпуске в 48 раб. дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (270 раб. д.).

Основную заработную плату ($Z_{осн}$) исполнителя рассчитывали по формуле (4.5):

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p, \quad (4.5)$$

T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб. д.; $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Таблица 4.17 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	Базовый оклад, $Z_{тс}$, руб.	k_{np}	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Доцент, ктн	26300	0,3	0,2	1,3	51285	1975,4	30	59262
Студент	-	-	-	-	-	-	-	-
Итого $Z_{осн}$, руб.								59262

4.7.4 Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Расчет дополнительной заработной платы проводили по формуле (4.6):

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}}, \quad (4.6)$$

где $З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата, руб.; $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной зарплаты (0,12); $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата, руб.

Расчеты по вычислению дополнительной и полной заработной платы приведены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 – Расчет дополнительной и полной заработной платы

Исполнители	$k_{\text{доп}}$	$З_{\text{осн}}$, руб.	$З_{\text{доп}}$, руб.	$З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}$, руб.
Доцент, ктн	0,12	59262	7 111, 44	66 373,44
Студент	-	-	-	-
Итого, руб.		-	-	66 373,44

4.7.5 Отчисления на социальные нужды

В данном пункте отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования, пенсионного фонда и медицинского страхования от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы (4.7):

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.7)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2017 г. установлен размер отчислений во внебюджетные подразделения – 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды составят:

$$З_{внеб} = 0,271 \cdot 66373,44 = 17987,2 \text{ руб.}$$

4.7.6 Научные и производственные командировки

В эту статью включаются расходы по командировкам научного и производственного персонала, связанного с непосредственным выполнением конкретного проекта, величина которых принимается в размере 10% от основной и дополнительной заработной платы всего персонала, занятого на выполнении данной темы.

Данные расходы вычисляются по формуле (4.8):

$$C_{к\text{м}\text{д}} = k_{к\text{м}\text{д}} \cdot (З_{осн} + З_{доп}) = 0,1 \cdot 66373 = 6637,3 \text{ руб.} \quad (4.8)$$

4.7.7 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений и др. В расчетах эти расходы принимаются в размере 70 - 90 % от суммы основной заработной платы научно-производственного персонала данной научно-технической организации.

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнение темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле (4.9):

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) = 66373,44 \cdot 1 = 66373,44 \text{ руб.} \quad (5.10)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов, приняли 1.

4.7.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования сметы затрат, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение затрат на научно-исследовательский проект приведено в таблице 4,19.

Таблица 4.19 – Смета научного исследования

Статьи	Сумма, руб.
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	10231
Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	82212
Основная заработная плата	59262
Дополнительная заработная плата	66373
Отчисления на социальные нужды	17987,2
Научные и производственные командировки	6637,3
Накладные расходы	66373,44
Итого плановая себестоимость	309075,9

Исходя из данных таблицы, можно сделать вывод, что общие затраты на реализацию научно-исследовательского проекта составят 309075,9 рублей, из которых более 40,6% связаны с оплатой труда.

Научно исследовательская работа имеет проектную организационную структуру научного проекта.

В данном разделе ВКР была произведена Оценка коммерческого и инновационного потенциала исследования. SWOT-анализ научного исследования выявил сильные и слабые стороны научно-исследовательской работы, недостатки не ставят под угрозу возможность его реализации. Результаты НТИ могут быть коммерциализированы и найти свое применение в медицине, в лабораториях, в которых проводятся экологические исследования, в лакокрасочной промышленности.

Осуществлено планирование работ по НТИ. Общая продолжительность выполнения исследования составила 424 календарных дней.

Сформирован примерный бюджет научного исследования. Смета по выполнению НИР составила 309075,9 рублей. Исходя из исследования можно говорить о перспективности и бюджетной ресурсоэффективности данной работы.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ5Б	Толкачёва Юлия Игоревна

Институт	(ИФВТ)	Кафедра	НМНТ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения: – вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шум, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения) – опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы) – негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу) – чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)	Закрытое хорошо-проветриваемое помещение, в котором установлены два вытяжных шкафа где хранятся химические реагенты. Используется естественное освещение (2 окна) и искусственное освещение, в качестве двух ламп на потолке лаборатории. Основными источниками шума, являются приборы: а) Лазерный дифрактометр SALD-7101, Shimadzu, Япония; б) Ультразвуковая ванна. Основная работа ведется с нанопорошками от 20-250 нм и химическими реагентами, которые имеют риск попадания в окружающую среду и могут вызвать возгорание в лаборатории, при неправильном применении.
2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме	Федеральный закон № 426-ФЗ от 28 декабря 2013 года «О специальной оценке условий труда». Федеральный закон №184-ФЗ «о техническом регулировании от 27 декабря 2002 года. Федеральный закон № 123-ФЗ от 22.07.2008 г (ред от 10.07 2012г) «Технический регламент о требованиях к пожарной безопасности»

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности: – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)	В лаборатории имеется 2 окна, через которые пропускается естественное освещение. А также используется искусственное освещение, в качестве двух люминесцентных ламп на потолке лаборатории. Освещение соответствует нормам согласно СНиП 23-05-95; Количество наночастиц, при работе с нанопорошками и вредными примесями в воздухе рабочей зоны соответствует нормам согласно предельно допустимым концентрациям ПДК, описанных в ГОСТе 12.1.005-88. Уровень шума в лаборатории соответствует нормам.
2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты);	При работе с лазерным дифрактометром, ультразвуковой ванной и ПК может образоваться короткое замыкание электропроводов (внешние электропровода с ПВХ изоляцией в ПВХ оболочке). В связи с этим в электрическую цепь установлены автоматические выключатели, имеющие все необходимые механизмы разрыва цепи. Вся

– электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения)	электрическая цепь помещения оснащена заземленным контуром, выполненным в соответствии ГОСТ 12.1.013-78 пункт 1.3. В случае возникновения пожара в лаборатории установлены 4 ручных огнетушителя ОП, ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8.
3. Охрана окружающей среды: – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	При работе с нанопорошками, используются концентрации не превышающие предельно допустимые концентрации, которые не несут опасности вреда окружающей среде в соответствии с ГОСТом Р 56748.1-2015/ISO/TS 12901-1:2012 Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения.
4. Защита в чрезвычайных ситуациях: – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий	При работе в лаборатории применяются различные типы реагентов и нанопорошков, поэтому возможны риски по возникновению пожара. Разработана последовательность действий в результате возникшего пожара и мер по ликвидации ее последствий. В помещении имеются 4 ручных огнетушителя ОП, ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8.
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны	В настоящее время разработаны и разрабатываются нормативно-правовые базы для обеспечения безопасности при работе с наноматериалами. Сформированы действия по токсиколого-гигиенической оценке безопасности наноматериалов [МУ 1.2.2520—09]. Были выявлены составы наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека: [МР 1.2.2522—09]. Также была разработана медико-биологическая оценка безопасности наноматериалов [МУ 1.2.2635—10].
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	Представлена схема расположения оборудования в лаборатории.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	31.03.2017
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Тимофей Александрович			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Толкачёва Юлия Игоревна		

5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

5.1 Описание рабочего места

Научная деятельность осуществлялась в лаборатории кафедры нанотехнологий и наноматериалов Томского Политехнического университета. Лаборатория находится на 2 этаже здания 15 корпуса ТПУ. Общая площадь помещения лаборатории составляет 12 м² с размерами 3х4х3. Пол покрыт ламинатом, на стенах находится кафель, потолок побелен влагоустойчивой водоэмульсионкой, которая не содержит токсинов, представляющих угрозу для здоровья и жизни человека. В лаборатории имеется 2 окна, через которое пропускается естественное освещение. А также используется искусственное освещение, в качестве двух ламп на потолке лаборатории.

В лаборатории ТПУ находится следующее оборудование:

- лазерный анализатор частиц SALD-7101, Shimadzu, Япония;
- рабочий стол с компьютером;
- Acculab ALC-210D4, Germany, погрешность $\pm 0,0001$ г;
- pH-метр, OHAUS, Starter ST3100-F, Россия;
- магнитная мешалка MS-3000 Biosan, Латвия;
- Ультразвуковая ванна ГРАД 28-35, Россия - 30 мин, Мощность генератора, 110 Вт;
- 1 вытяжной шкаф;
- 2 шкафа для хранения лабораторной посуды;
- 1 шкаф для хранения химикатов;
- 2 рабочих стола;
- 1 раковина.

Схема расположения установок (рис. 5.1) и методики работы в лаборатории соответствует Федеральному закону № 426-ФЗ от 28 декабря 2013 года «О специальной оценке условий труда», а также соблюдается Федеральный закон № 123-ФЗ от 22.07.2008 г (ред. от 10.07.2012 г.) «Технический регламент о требованиях к пожарной безопасности».

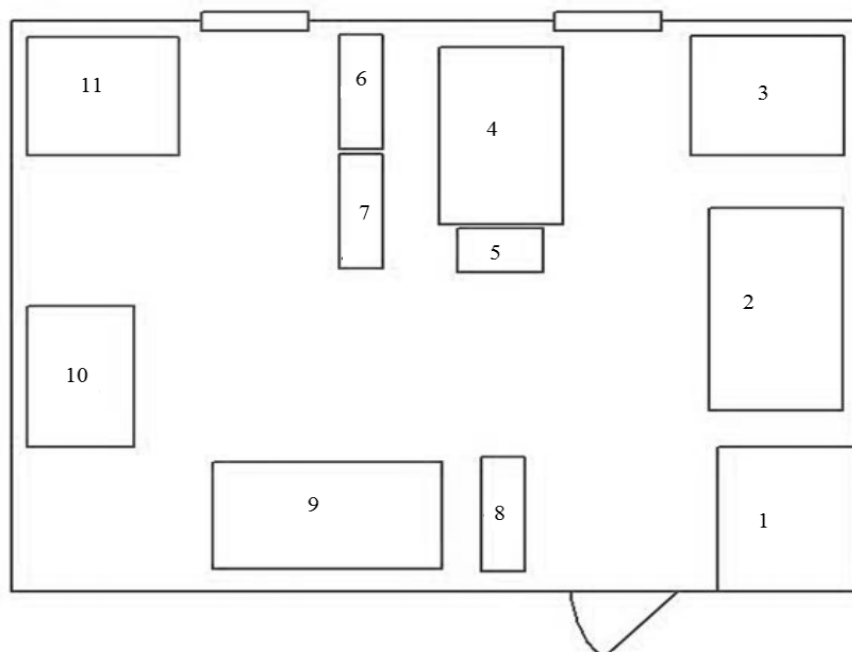


Рисунок 5.1 – Схема расположения оборудования в лаборатории: 1 – раковина с дистиллятором, 2 – рабочий стол с оборудованием, 3 – вытяжной шкаф, 4 – стол с ультразвуковой ванной, 5 – аналитические весы, 6 - 8 – шкафы для хранения посуды и реагентов, 9 – рабочий стол с компьютером, 10 – лазерный анализатор частиц, 11 – вытяжной шкаф

В ходе исследований была разработана методика ведения работ в лаборатории. Для определения массы навески 0,03 г нанопорошка Al_2O_3 проводили взвешивание на аналитических весах Acculab ALC-210D4, Германия. Для определения дисперсионного состава нанопорошка Al_2O_3 с помощью метода лазерной дифракции готовили суспензии на основе дистиллированной воды ($\text{pH}=6,58$), лимонной кислоты и глицина в разных концентрациях (1-20 г/л). После приготовления суспензии применяли дополнительное диспергирование нанопорошка в течении 30 минут, для предотвращения агрегации наночастиц. Затем суспензию помещали в ультразвуковую ванну на 30 минут и после заливали в лазерный анализатор частиц SALD-7101, Shimadzu, Япония для получения распределения частиц по размерам.

5.2 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

Вредность - это факторы, негативно влияющие на здоровье и жизнь человека в процессе ведения какой-либо деятельности в условиях производства.

При соблюдении норм безопасности при работе сотрудников в производстве или лаборатории происходит повышение эффективности труда, повышение выполнения показателей трудовой деятельности и увеличение прибыли [123].

Существует 3 типа вредных и опасных факторов производства [124], которые ведут к ухудшению самочувствия, учащение заболеваемости, различные типы травм и снижение трудоспособности рабочего персонала:

- биологические;
- физические;
- химические.

При выполнении эксперимента в лаборатории, в основном попадают в рабочую зону вредные примеси (нанопорошок Al_2O_3 и пары азотной, серной и соляной кислот). Для контроля вредных примесей, необходимо соблюдать предельно допустимые концентрации ПДК, описанные в ГОСТе 12.1.005-88 [125]. Данные по контролю ПДК попадающих вредных веществ в лаборатории описаны в таблице 5.1.

Оксид алюминия имеет большое применение в промышленности и поэтому создается масса лабораторий по производству данного типа нанопорошка. Каждый день при работе с нанопорошком операторы сталкиваются с прямым попаданием наночастиц в организм.

Наночастицы Al_2O_3 приводят к целому спектру ответов тканей в организме. Попадание наночастиц может привести к летальному исходу, генерации активных форм кислорода, а также к воспалительным процессам внутренних органов. Если частицы вдохнуть, при естественном процессе диффузии они могут попасть во все отделы дыхательной системы человека.

Таблица 5.1 – Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны по ГОСТу 12.1.005-88 [125]

Название вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в условиях производства	Класс опасности	Особенности действия на организм
Al ₂ O ₃	6	A*	4	Φ*
Азотная кислота	2	A	3	-
Серная кислота	1	A	2	-
Соляная кислота	5	A	2	-
А-аэрозоль				
Ф-аэрозоли. преимущественно фиброгенного действия				

Известно, чем меньше размер частиц (10 нм), тем легче попадание в такие потенциально чувствительные системы как лимфоузлы, сердце и костный мозг. При нарушении правил безопасности работы с нанопорошками наночастицы могут попадать в желудочно-кишечный тракт. Самым распространенным типом попадания наночастиц является попадание через кожный покров. Особенно необходимо тщательно закрывать поврежденные участки кожи и изгибы. В качестве средств индивидуальной защиты необходимо использовать для защиты рук одноразовые перчатки смена, которых производится через каждые 3 часа. Для защиты органов дыхания и других систем должны использоваться универсальные и газопылезащитные СИЗОД, которые очищают вдыхаемый воздух от попадания наночастиц и других вредных примесей, не превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК) ГОСТ Р 12.4.233-2012 [126] и ГОСТ 17269-71 [127].

Наночастицы, которые попали в воздух при работе, имеют свойство к агломерации. После агрегирования наночастиц, их размеры увеличиваются и возможно попадание на кожный покров, одежду и оборудование. Для

предотвращения риска попадания наночастиц на кожный покров и одежду необходимо надевать халаты или специальную одежду, предназначенную для работы в лаборатории.

5.3 Микроклимат производственной среды

Микроклимат производственной среды включает в себя влажность воздуха, оптимальную температуру, и силы теплового излучения. Все факторы микроклимата имеют большое влияние на работающий персонал, его здоровье и трудоспособность. Поэтому необходимо соблюдать оптимальные и допустимые величины микроклимата рабочего помещения, согласно ГОСТу 12.1.005-88 [125] (табл. 2). Работа персонала лаборатории относится к категории легких работ Ib.

Помещение, где находится рабочее место лаборанта, отапливается в зимнее время года и соответствует данным нормам [125].

Таблица 5.2 – Требования к микроклимату лаборатории согласно ГОСТу 12.1.005-88 [125].

Период года	Температура, °C	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Теплый	22 - 24	40 - 60	0,1
Холодный	21 - 23	40 - 60	0,1

Помещение и его размеры (площадь, объем) должны в первую очередь соответствовать количеству рабочих и размещенному в нем оборудованию.

Для обеспечения нормальных условий труда санитарные нормы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01 [128] устанавливают, что на одного рабочего должно приходиться 4,5 м² площади помещения и 20 м³ объема воздуха.

Помещение лаборатории имеет следующие параметры:

- длина помещения – 4 м;
- ширина – 3 м;

- высота – 3 м.

Исходя из этих параметров, площадь данного помещения составляет 12 м^2 , объем $V=36 \text{ м}^3$.

В лаборатории работает 2 человека. Значит, на каждого человека приходится 6 м^2 рабочей площади и 18 м^3 объема воздуха. Это удовлетворяет санитарным нормам.

5.4 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды

Механическая опасность – опасность способная причинить травму в результате контакта объекта или его частей с человеком. Объектов, причиняющих механическую опасность, в данном лабораторном помещении нет.

Термическую опасность могут представлять раскаленные и горячие предметы, кипящие жидкости, которые могут приводить к термическим ожогам. Объектов, причиняющих термическую опасность, в данном лабораторном помещении нет.

Электробезопасность - это система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества.

Чаще всего встречаются электротравмы:

1. Прикосновение к проводам, которые находятся под напряжением.

Причинами данного типа травм являются:

- неисправность приборов и электропроводки;
- неосторожность, неопытность работника;
- присутствие детей в лаборатории, их неопытность и недисциплинированность;
- повреждение изоляции провода.

2. Прикосновение к металлическим поверхностям и корпусам электроприборов, которые находятся под напряжением и поврежденной изоляции.

В каждом из электроустановок должно иметься средство защиты – заземление.

Поэтому в лаборатории все электроприборы с металлическим корпусом установлены строго на полу. Пол в лаборатории покрыт, непроводящим ток, материалом из дерева – ламинатом.

Класс пожаро- и взрывоопасности В-Іб. Опасными относительно взрывоопасности считаются нанопорошки металлов. Так как в наноразмерном состоянии они имеют очень большую удельную поверхность, что делает их очень взрывоопасными. Однако, при производстве использующихся нанопорошков никеля проводят пассивацию поверхности частиц (покрытие оксидной пленкой), что предотвращает самовоспламенение порошка при соприкосновении воздухом.

К первичным средствам пожаротушения относятся огнетушители. В лаборатории имеется порошковый огнетушитель ОП, ручной, объемом 5 л.

В лаборатории, работники должны обязательно работать при включенной вентиляции. В целях соблюдения безопасности помещение должно проверяться газоанализатором на наличие в воздухе вредных смесей и газов.

5.5 Охрана окружающей среды

Лаборатория находится на территории Томского политехнического университета 15 корпуса. На расстоянии 300 м от корпуса, в котором находится лаборатория, расположен корпус ТПУ №10 и на расстоянии 500 метров размещены ближайшие жилые дома.

При попадании наночастиц в воздух, они образуют устойчивые золи, поэтому чтобы избежать этого, необходимо устанавливать специальные фильтры для очистки воздуха, согласно ГОСТу Р51251-99 [129]. Используются

фильтры грубой (5-10 мкм) и тонкой очистки (0,3-5 мкм).

В лаборатории установлены двери с высокой степенью герметичности, для предотвращения попадания наночастиц за пределы лаборатории. Спецодежда находится в специально отведенных шкафах.

Реактивы и нанопорошки, используемые в лаборатории, не превышают предельно допустимых концентраций в воздухе.

После проведения экспериментов образуются отходы, которые должны утилизироваться в специально отведенные контейнеры или пакеты. При попадании наночастиц через канализацию, в сточные воды оказывают губительное влияние на микроорганизмы (*Daphnia magna*), пресноводных, млекопитающих, которые в свою очередь являются значимым звеном жизненной цепи. Были проведены исследования по изучению влияния наночастиц TiO_2 для поверхностных вод в Европе и США в концентрации 0,275 мг/л. Авторы работы собрали данные по экотоксичности из 44 научных публикаций и определили концентрации TiO_2 , которые губительно влияют на живые организмы, но значения средне-смертельной концентрации TiO_2 для живых организмов непостоянны, и в большинстве случаев смертельная концентрация меньше приведенных значений [130].

При попадании в почву наночастицы имеют долгий период разложения и удаление. Удаление или выветривание наночастиц может достигать нескольких десятков лет после их попадания. Многие металлические частицы могут вступать в различные реакции с микроэлементами почвы, образуя при этом вредные вещества для обитающих организмов. [131].

Наблюдается замедленный рост растений [132].

Для контроля попадания предельно допустимых концентраций наночастиц в литосферу, существует нормативный документ ГН 2.1.7.2014-06 [133].

5.6 Защита в чрезвычайных ситуациях

В разрабатываемой химической лаборатории могут иметь место такие

чрезвычайные ситуации, как пожары и взрывы. Для предотвращения вероятности возникновения таких ситуаций, должны приниматься организационные меры по охране труда и соблюдение техники безопасности при работе сотрудников с химическими реагентами и нанопорошками.

Для контроля и предотвращения потенциальных пожаров, лаборатория соответствует требованиям пожарной безопасности [134] и оснащена средствами пожарной безопасности в соответствии с ГОСТом 12.4.009-83 [135].

Для ликвидации пожара в лаборатории установлены 3 ручных огнетушителя ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8.

В лаборатории возможно возгорание в вытяжных шкафах, где увеличен поток воздуха, способствующего распространению пламени.

Если не удастся потушить самостоятельно данное возгорание, то необходимо отключить из сети вытяжной шкаф и закрыть вентиляционный канал, чтобы противостоять увеличению возгорания. Если при работе использовались химически-вредные вещества, то в случае пожара для предотвращения отравления работников, необходимо надевать противогазы.

Так же возгорание может возникнуть на рабочих местах, где происходит распыливание нанопорошков и неаккуратное использование химических реактивов.

Все сотрудники лаборатории должны пройти инструктаж по ликвидации пожара и знать, где расположены средства пожарной безопасности.

При возникновении пожара необходимо разрабатывать последовательные действия по ликвидации:

- сразу позвонить в пожарную службу по номеру «01» (назвать подробный адрес, место возникновения пожара, ФИО и должность сотрудника) и организовать доступ для пожарной охраны;
- если очаг возгорания возник на проводах, необходимо отключить электричество, с помощью общего рубильника;
- оповестить начальство и других сотрудников о возникновении пожара;
- убрать легковоспламеняющиеся вещества и по возможности удалить

источник пожара;

- попытаться самостоятельно потушить очаг возгорания с применением огнетушителей или воды.

5.7 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Промышленные нанопорошки все больше используются в различных отраслях промышленности. Поэтому по всему миру бурно вводят нормативно-правовые базы для обеспечения безопасности при работе с наноматериалами.

По постановлению от 23.07.2007 № 54 «О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы», где использование наноматериалов носит негативное воздействие на организм человека и окружающую среду.

В настоящее время в Российской Федерации создаётся большое количество нормативно-правовых проектов на основе исследований, производства и утилизации наноматериалов. Сформированы действия по токсиколого-гигиенической оценке безопасности наноматериалов [136]. Были выявлены составы наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека: [137]. Также была разработана медико-биологическая оценка безопасности наноматериалов и сформулирован порядок отбора проб для выявления, идентификации и характеристики действия наноматериалов на живые организмы [138].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Tolkachyova Y., Godymchuk A. Ultrasonication of Al_2O_3 nanopowders in aqueous suspensions // Abstracts of the 2nd International Young Scientists School “NANOSTRUCTURED MATERIALS”, Russia, Tomsk, 10-12 May 2016. – P. 65.
2. Толкачёва Ю.И., Годымчук А.Ю. Диспергирование нанопорошков в воде: низкая эффективность ультразвука // Сборник трудов молодых ученых IV Международной научно-практической конференции «Нanomатериалы и живые системы», Россия, Москва. – 2-3 июня 2016. – С. 43.
3. Толкачёва Ю.И., Низкая агрегативная устойчивость промышленных нанопорошков в водных растворах ПАВ // Сборник докладов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск. – 25-28 апреля 2017. – С. 111-113.
4. Толкачёва Ю.И. Влияние поверхностно-активных веществ на размер частиц Al_2O_3 // Сборник тезисов докладов IV Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 23-24 мая 2017 г. / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – С.42.
5. Толкачёва Ю.И. Влияние pH на размер наночастиц Al_2O_3 в растворах карбоксилат-анионов // Сборник тезисов докладов IV Всероссийского конкурса научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение», 23-24 мая 2017 г. / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – С.49.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bellotti N., Romagnoli R., Quintero C., Domínguez-Wong C., Ruiz F., Deya C. Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints // Progress in Organic Coatings. – 2015. – Vol. 86. – P. 33–40.
2. Yahyaei B., Azizian S., Mohammadzadeh A., Pajohi-Alamoti M. Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste water // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 247. – P. 16–24.
3. Rezig I., Haramina T., Rezig T. Metal nanoparticles and carbon nanotubes-perfect antimicrobial nano-fillers in polymer-based food packaging materials // Food Packaging. – 2017. – P. 497–532.
4. Мировой рынок нанопорошков в 2003-2009 годах // Маркетинговые отчеты Abercade Consulting. [Электронный ресурс]: <http://abercade.ru/research/reports/3831.html>
5. Кустов О. Ю., Малинин В. И., Беломытцев О. М. Исследование влияния нанопорошков оксида алюминия на триботехнические свойства масел и определение областей их применения // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – Пермь: ПНИПУ. – 2014. – № 36. – 131 с
6. Studart A. R., Amstad E., Gauckler L. J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir. – 2007. – Vol.23. – P. 1081-1090.
7. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol. 393. – P. 81-95.
8. Tsai W., Kao J, Wu T., Cheng W. Dispersion of Titanium Oxide Nanoparticles in Aqueous Solution with Anionic Stabilizer via Ultrasonic Wave // Journal of Nanoparticles. – 2016 – Vol.17. – P. 348-350.

9. Nourafkan E., Asachi M., Gao H., Raza G., Wen D. Synthesis of stable iron oxide nanoparticle dispersions in high ionic media // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2017. – Vol. 50. – P. 57-71.
10. Babakhani P., Bridge J., Doong R., Phenrat T. Continuum-based models and concepts for the transport of nanoparticles in saturated porous media: A state-of-the-science review // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol.87. – P. 64-67.
11. Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И., Кротов А. М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения // *Международный университет природы, общества и человека "Дубна". Филиал «Угреша»*, – 2007. – 125 с.
12. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: Издательский центр «Академия», –2005. – 192 с.
13. Nanomaterials Definition fact sheet. [Электронный ресурс]: http://ecostandard.org/wp-content/uploads/Nano_definition.pdf/.
14. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, – 2001. – 224 с.
15. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов. [Электронный ресурс]: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1339>.
16. Годымчук А.Ю., Савельев Г.Г., Зыкова А.П. Экология наноматериалов. – Учебное пособие, Москва: БИНОМ, Лаборатория знаний, – 2012 – 272 с.
17. Бирюков Ю. А., Бузник В. М. и др. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение // под ред. акад. В. М. Бузника. – Томск: Изд-во НТЛ, – 2009. –192 с.
18. Кудякова В. С., Банников В. В. Газофазный синтез гексагональной и кубической фаз нитрида алюминия – метод и его преимущества // *Письма в ЖТФ*, – 2016. –Том 42. – Выпуск 5.

19. Hu P., Han N., Zhang D., Ho J., Chen Y. Highly formaldehyde-sensitive, transition-metal doped ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – № 169. – P. 74-80.
20. Обуденов А. Русские нанопорошки // *Российский электронный наножурнал: Популярные нанотехнологии*. – 2009. [Электронный ресурс]: <http://popnano.ru/analit>.
21. Kotov Y. A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders. // – *Journal of Nanoparticle*. – Research 5: – 2003. – P. 539–550.
22. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Тихонов Д. В., Яблуновский Г. В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68-70.
23. Хитерхеева Н. С., Батороев С. Б. Ультразвуковое диспергирование наноразмерных порошков в жидких средах // *Наноматериалы и технологии*. – 2014. – С. 290-293.
24. Гришин П. В., Катнов В. Е., Степин Г. С., Ибатуллин И. Ф., Батыршин Р. А. Газофазный синтез композитных частиц со структурой ядро-оболочка на основе оксидов кремния (IV) и цинка. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – № 14. – С. 56-59.
25. Богинская И. А., Гусев А. В. Криохимический синтез из газовой фазы металлополимерного нанокompозита полипараксилилен – серебро // *Химическая технология*. – 2013. – Т. 14. – № 5. С. 289-296.
26. Изаак Т.И., Бабкина О. В., Воронин А. И., Дребущак Т. Н., Стадниченко А. И., Мокроусов Г. М. Состав и свойства нанокompозитов, полученных термическим разложением солей серебра, сорбированных полиакрилатной матрицей. // *Коллоидный журнал*. – 2003. – Т. 65. – № 6. – С. 788-794.
27. Смирнов А. Н., Князьков В. Л. Обзор существующих технологий получения наноматериалов // *Нанотехнологии в машиностроении*, – Кемерово, – 2014. – С. 39-76.

28. Блинов А. В., Кравцов А. А., Ясная М. А., Русанов А. Ю., Момот Е.В. Влияние температурной обработки на структуру и состав наноразмерного ZnO, полученного золь-гель методом // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – № 7. – С. 123-129.
29. Нанотехнологии. Азбука для всех // под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Физматлит, – 2008. – 368 с.
30. Song M., Kwak Y., Park H., Hong S. Amelioration of the reaction kinetics of Mg with hydrogen by reactive mechanical grinding with Ni, Fe₂O₃, Ti or Fe // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2011. – № 17. – P. 700-704.
31. Poffo C., Lima J., Souza S., Triches D., Grandi T., Biasi R. Photoacoustic study of nanocrystalline silicon produced by mechanical grinding // Physica B. – 2011. – № 406. – P. 1627- 1632.
32. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лаврушина С. С. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов. // Воронеж.: Изд-во Воронежского гос. университета, – 2007. – 36 с.
33. Zhang J., Tu R., Goto T. Spark plasma sintering of Al₂O₃–Ni nanocomposites using Ni nanoparticles produced by rotary chemical vapour deposition // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – № 34. – P. 435-441.
34. American Elements. [Электронный ресурс]: <https://www.americanelements.com/quote/>.
35. [Электронный ресурс]: <http://www.tosoh.com/>.
36. [Электронный ресурс]: <http://www.nabond.com/default.htm/>.
37. [Электронный ресурс]: www.plasmachem.com/.
38. [Электронный ресурс]: <http://www.nanotech.ru/>.
39. [Электронный ресурс]: <http://www.nanosized-powders.com/>.
40. [Электронный ресурс]: <http://www.coldzinc.ru/>.
41. Kalinina E. G., Pikalova E. Yu., Kolchugin A. A., Pikalov S. M., Kaigorodov A.S. Cyclic electrophoretic deposition of electrolyte thin-films on the

porous cathode substrate utilizing stable suspensions of nanopowders // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 302, – P. 126-132.

42. Hemmat M. E., Saedodin S., Rejvani M., Shahram J. Experimental investigation, model development and sensitivity analysis of rheological behavior of ZnO/10W40 nano-lubricants for automotive applications // Low-dimensional Systems and Nanostructures, – 2017. – Vol. 90, – P.194-203.

43. Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Бикбаева З. Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий // Томск: Изд-во ТПУ, – 2008. – С. 196.

44. Ghanizadeh S., Grasso S., Ramanujam P., Vaidhyanathan B., Binner J., Brown P., Goldwasser J. Improved transparency and hardness in α -alumina ceramics fabricated by high-pressure SPS of nanopowders // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 275-281.

45. Бузник В. М. Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение. / Монография. – Томск: Изд-во НТЛ, – 2009. – 192 с.

46. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. // СПб.: Наука, – 2007. – 185 с.

47. Li L., Zhong X., Wang R., Tu X., Peng L. Structural and magnetic properties of Co-substituted NiCu ferrite nanopowders // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – July, 2017. – Vol. 433. – P. 98-103.

48. Lesiak B., Jiricek P., Bieloshapka I. Chemical and structural properties of Pd nanoparticle-decorated graphene – Electron spectroscopic methods and QUASES // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 404, – P.300-309.

49. Использование золь-гель-метода для синтеза различных структурных модификаций оксида железа(III) в наноразмерном состоянии // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2005. – № 2. – С.11-15.

50. Нагаев В.В. Парфенова Л.И., Закиров И.М. Исследование электролитов никелирования, содержащих нанопорошки // Авиационные материалы и технологии. – 2009. – № 1. – 1819 с.
51. Седиментационная устойчивость частиц фуллерена C60 в сульфатном электролите никелирования // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника. – 2011. – №1. – 6870 с.
52. Карепина Е. Е., Годымчук А. Ю. Седиментационная устойчивость оксидных наночастиц несферической формы. // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов II Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных, аспирантов и студентов. Томск, – 2013. –Т.1. – 189192 с.
53. Балакай В. И., Мурзенко К. В., Бырылов И. Ф. Электролит для получения композиционных электролитических покрытий на основе никеля // Сборник тезисов докладов 8-ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». – 2011. – с. 14-15.
54. Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials for Europe and the world // Journal of Nanoparticles Research. – 2012. – Vol.14. – P. 1109-1120.
55. Hong L., Xin W., Ruling C., Preparation of porous alumina abrasives and their chemical mechanical polishing behavior// Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 2868-2872.
56. Drdliková K., Klement R. Luminescent Er³⁺ doped transparent alumina ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – July, 2017. – Vol. 37. – P.2695-2703.
57. Vosoughi V., Badoga S., K. Dalai A., Abatzoglou N. Modification of mesoporous alumina as a support for cobalt-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 162. – P. 55-65.
58. Song Y., Longfei J., Weixing Q., Chao L., Xuwei Z. Fabrication of solid aluminum electrolytic capacitors utilizing conductive polyaniline solutions // Journal of Synthetic Metals. – 2012. – Vol. 162. – P. 368–374.

59. Kim Y. H., Park J. W., Kim J. S. Alumina Delta-on-Alumina Delta Bearing in Cementless Total Hip Arthroplasty in Patients Aged <50 Years // The Journal of Arthroplasty. – 2017. – Vol. 32. – P. 1048-1053.
60. Химические элементы в физиологии и экологии человека. [Электронный ресурс]: <http://www.m-kat.ru/ebook.php?file=skalny.djvu&page=30>.
61. Сафронов А. П., Калинина Е. Г., Смирнова Т. А., Лейман Д. В., Багазеев А. В. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 12. – С. 2319-2324.
62. Патент № 2444296 от 10.03.2012. «Способ использования суспензий наночастиц оксидов металлов в качестве контрастных веществ для ультразвуковой визуализации сердца и сосудов». Бляхман Ф.А., Котов Ю.А., Сафронов А.П., Соколов С.Ю., Торопова О.А., Шкляр Т.Ф.
63. [Электронный ресурс]: file:///C:/Users/4/Downloads/welcome_to_nanotech_Germany-russ.pdf.
64. Guo M., Anibal M., Chi S. Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application // Journal of Cleaner Production. – 2016. – Vol.112. – P. 3583–3588.
65. Dean M. Nano-crystals of titanium dioxide in aluminum oxide: A transparent self-cleaning coating applicable to solar energy // Journal of Solar Energy. – 2013 – Vol. 97. – P. 195–199.
66. Ozdemir Z., Ozdemir A., Basim G.B. Application of chemical mechanical polishing process on titanium based implants // Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 68. – P.383–396.
67. Srimanta R., Jerald A., Fabrication and characterization of an immobilized titanium dioxide (TiO₂) nanofiber photocatalyst // Materials Today: Proceedings. – 2016. – Vol. 3. – P. 1582-1591.
68. Visa M., Andronic L., Enesca A. Behavior of the new composites obtained from fly ash and titanium dioxide in removing of the pollutants from wastewater// Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 11. – P. 1582-1591.

69. Лысенко В. И., Горев В. Н., Литвиненко Ю. А., Бардаханов С.П. Получение и свойства керамики из нанопорошка оксида железа // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2013. – Т.8. – №1. – С. 99-103.
70. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. // – М.: Химия, – 1989. – 465 с.
71. Михеева Е. В., Пикула Н. П. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие. – Томск, ТПУ. – 2010. – 267 с.
72. Егорова Е. В. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие // Егорова Е. В., Поленов Ю. В. – Иван. гос. хим-технол. ун-т. – Иваново, – 2008. – 64 с.
73. Данилова Е. А., Гусев А. М., Домкин К. И. Классификация дисперсных систем и влияние размеров частиц на некоторые свойства // Надежность и качество: тр. междунар. симп. – Пенза: ИИЦ ПГУ. – 2011. – Т.2. – С. 376–379.
74. Шаповалова Е. В. Основы химии неорганических вяжущих материалов: уч. пособие. – Омск: Изд-во СибАДИ. – 2008. – 76 с.
75. Namazi H., Fathi F., Dadkhah A. Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles // Scientia Iranica C. – 2011. – Vol.18(3). – P.439-445.
76. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, – 1975. – 512 с.
77. Handy R.D., Kammer F., Lead J. R., Hasselov M., Owen R., Crane M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles // Ecotoxicology. – 2008. – №.17. – P. 287-314.
78. Абрамзон А. А., Гаевой Г. М. (ред.) Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
79. Мчедлов-Петросян Н.О., Лебедь А. В., Лебедь В. И. Коллоидные поверхностно-активные вещества: Учебно-методическое пособие. – 2-е изд. – Х.: ХНУ им. В.Н. Каразина, – 2009. – 72 с.

80. Робертс Д. Основы органической химии 1. Под редакцией Несмеянова А. Н. — М.: Мир, — 1978. — 843 с.
81. Hosseini-Monfared H., Parchegani F., Alavi S. Carboxylic acid effects on the size and catalytic activity of magnetite nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2015. — Vol. 437. — P. 1-9.
82. Nakayama N., Hayashi T. Preparation of TiO₂ nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine: Dispersibility and stabilization in organic solvents // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2008. — Vol. 317. — P.543-550.
83. Оганесян Э. Т. «Руководство по химии поступающим в вузы: Справочное пособие». - 2-е изд. — М.: Высш. шк. — 1991. — 464 с.
84. Moraes P. C., Santos R. L., Pimenta A. C. M., Azevedo R. B., Lima E. C. D. Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles // *Thin Solid Films*. — 2006. — Vol.515. — P.266-270.
85. Leeuwenburgh S., Ana I., Jansen J. Sodium citrate as an effective dispersant for the synthesis of inorganic-organic composites with a nanodispersed mineral phase // *Acta Biomaterialia*. — 2010. — № 6. — P. 836-844.
86. Zhang Y., Jiang Y., Zhang Y., Xie J. The dispersity-dependent interaction between montmorillonite supported nZVI and Cr(VI) in aqueous solution // *Chemical Engineering Journal*. — 2013. — № 229. — P. 412-419.
87. Yu J., Grossior, N., Koning C.E., Loos J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution // *Carbon*. — 2007. — V. 45. — P. 618-623.
88. Kawagoe Y., Moriyama K., Togo H. Facile preparation of amides from carboxylic acids and amines with ion-supported Ph3P // *Tetrahedron*. — 2013. — № 69. — P. 3971-3977.
89. Liu J., Qin G., Raveendran P., Ikushima Y. Facile “Green” Synthesis, Characterization, and Catalytic Function of b-d-Glucose-Stabilized Au Nanocrystals // *Chemical European Journal*. — 2006. — Vol.12. — P. 2131-2138.

90. Kurecic M., Smole M., Stana-Kleinschek K. Use of polysaccharide based surfactants to stabilize organically modified clay particles aqueous dispersion // Carbohydrate Polymers. – 2013. – № 94. – P. 687-694.
91. Fukuoka A., Dhepe P.L. Sustainable Green Catalysis by Supported Metal Nanoparticles // The Chemical Record. – 2009. – Vol.9. – P. 224-235.
92. Racles C., Iacob M., Butnaru M., Sacarescu L., Cazacu M. Aqueous dispersion of metal oxide nanoparticles, using siloxane surfactants // Colloids and Surfactants A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – № 448. – P. 160-168.
93. Prabhakaran K., Sooraj R., Kumbhar C.S., Melkeri A., Gokhale N.M., Sharma S.C. Heterocoagulation moulding of alumina powder suspensions prepared using citrate dispersant // – Ceramics International. – 2010. – № 36. – P. 1-8.
94. Jiang L., Guan J., Zhao L., Li J., Yang W. pH-dependent aggregation of citrate-capped Au nanoparticles induced by Cu^{2+} ions: The competition effect of hydroxyl groups with the carboxyl groups // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2009. – Vol.346. – P. 216-220.
95. Shin J., Kim Y., Lee K., Lim Y., Nho Y. Significant effects of sodium acetate, an impurity present in poly (vinyl alcohol) solution on the radiolytic formation of silver nanoparticle // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – № 77. – P. 871-876.
96. Zhao Z., Wang X., Zhao C., Zhu X., Du S. Adsorption and desorption of antimony acetate on sodium montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – № 345. – P. 154-159.
97. Lee B., Ranville J. The effect of hardness on the stability of citrate-stabilized gold nanoparticles and their uptake by *Daphnia magna* // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – № 213-214. – P. 434-439.
98. Hedberg J., Lundin M., Lowe T., Blomberg E., Wold S., Odnevall Wallinder I. Interactions between surfactants and silver nanoparticles of varying charge // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – № 369. – P. 193-201.

99. Bai Y., Lin D., Wu F., Wang Z., Xing B. Adsorption of Triton X-series surfactants and its role in stabilizing multi-walled carbon nanotube suspensions // *Chemosphere*. – 2010. – № 79. – P. 362-367.
100. [Электронный ресурс]: <http://www.photocor.ru/theory/zeta-potential>.
101. Çınar S., Akinc M. Ascorbic acid as a dispersant for concentrated alumina nanopowder suspensions // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – Vol. 34. – P. 1997–2004.
102. Çınar S., Anderson D. D., Akinc M. Combined effect of fructose and NaCl on the viscosity of alumina nanopowder suspensions // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – P. 377–382.
103. Hanaora D., Michelazzib M., Leonellib C., Sorrella C. C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – P. 235–244.
104. Husin H., Leong Y.K., Liu J.S. Surface force arising from adsorbed diethylenetriaminepentacetic acid (DTPA) and related compounds and their metal ions complexes in alumina suspensions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – Vol. 422. – P. 172–180.
105. Hidber P. C., Graule T. J., Gauckler L. J. Citric Acid-A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79. – P. 1857-1867.
106. Shi L., Zhao Y., Zhang X., Su H., Tan T. Antibacterial and anti-mildew behavior of chitosan/nano- TiO_2 composite emulsion // *Korean J. Chem. Eng.* – 2008. – № 25. – P. 1434-1438.
107. Chatterjee K., Sarkar S., Rao J., Paria S. Core/shell nanoparticles in biomedical applications // *Advances in Colloidal and Interface Science*. – 2014. – № 7. – P. 56-61.
108. Алюминий в косметологии - области использования и перспективы применения. [Электронный ресурс]: http://www.alfametal.ru/?id=persp_kosmetic.

109. Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M., Piotrowska M. Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol.72. – P. 193-201.
110. Оксид алюминия [Электронный ресурс]: <http://www.plasmotherm.ru/>.
111. Оксид алюминия [Электронный ресурс]: <http://plasmachem.com/>.
112. Цыбуля С. В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб. пособие Цыбуля С. В., Черепанова С. В. – Новосибирск, – 2008. – 92 с.
113. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. – Изд. Техносфера, – 2006. – 256 с.
114. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. – Москва, – 2011. – 33 с.
115. Курзина И.А., Годымчук А.Ю., Качаев А.А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков // Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Отрасли nanoиндустрии. Области применения наноматериалов» для студентов I курса, 010700 «Физика» / сост. Курзина И.А., Томск: Изд-во Томского политехнического университета, – 2010. – 15 с.
116. Годымчук А.Ю., Курзина И.А., Божко И.А., Арзамасцева Е.Ю. Дисперсионный анализ наноматериалов // Методические указания к выполнению лабораторной работы для студентов технических и естественно-научных специальностей. – Томск: Изд-во ТПУ, – 2011. – 28 с.
117. Jiang L., Gao L., Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. // Colloid Interface Sci. – 2003. – № 260. – P. 89–94.
118. Hwang Y., Lee J. K., Lee C.H., Jung Y.M., Cheong S.I., Lee C.G., Ku B.C., Jang S.P. Stability and thermal conductivity characteristics of nanofluids. // Thermochim. Acta. – 2007. – № 455. – P. 70–74.
119. Lee K., Hwang Y., Cheong S., Kwon L., Kim S., Lee J. Performance evaluation of nano-lubricants of fullerene nanoparticles in refrigeration mineral oil. // Appl Phys. – 2009. – №9. –P. 128–131.

120. Li X.F., Zhu D.S., Wang X.J., Gao J.W., Li H. Proceedings of the International Symposium on Biophotonics, Nanophotonics and Metamaterials. – 2006. – P. 39-44.

121. Kim S.H., Choi S.R., Kim D. Thermal conductivity of metal-oxide nanofluids: particle size dependence and effect of laser irradiation. // Heat Transfer. – 2007. – № 129. – P. 298–307.

122. Петрова Е. В. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, М. А. Цыганова // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 5. – С. 301-310.

123. Агошков А. И., Трегубенко А. Ю., Вершкова Т. И. Медико-биологические основы безопасности жизнедеятельности: учебное пособие // Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ). – Москва. – 2015. – 157 с.

124. ГОСТ 12.0.003-74. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – М: ИПК Издательство стандартов. – 2004. – 2 с.

125. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Стандартинформ. – 2008. – 48 с.

126. ГОСТ Р 12.4.233-2012. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Термины, определения и обозначения. – М.: Стандартинформ. – 2014. – 15 с.

127. ГОСТ 17269-71. Респираторы, фильтрующие газопылезащитные РУ-60м и РУ-60му. Технические условия. – М.: Стандартинформ. – 2005. – 11с.

128. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России. – 2001. – 10.

129. ГОСТ Р 51251-99. Фильтры очистки воздуха. Классификация. Маркировка. – М.: ИПК Издательство стандартов, – 2002. – 6 с.

130. Haulik B., Balla S., Pálfi O., Szekeres I., Juríková T., Sály P., Bakonyi G. Comparative ecotoxicity of the nano Ag, TiO₂ AND ZnO TO aquatic species

assemblages // *Applied Ecology and Environmental Research*. – 2014. – 13(2). – 325-338.

131. Анциферова И. В. Источники поступления наночастиц и их влияние на окружающую среду и человека // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2012. – № 7. – С. 5-10.

132. Ruffini C. M., Giorgetti L. The effects of nano-TiO₂ on seed germination, development and mitosis of root tip cells of *Vicia narbonensis* L. and *Zea mays* L // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – 10. – P. 24-30.

133. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. – 6 с.

134. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования. – М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам. – 1991. – № 875. – 8 с.

135. ГОСТ 12.4.009-83. ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2001. – 4 с.

136. МУ 1.2.2520-09. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2009. – 35 с.

137. МР 1.2.2522-09. Методические рекомендации по выявлению наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека. – М.: Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. – 2009. – 4 с.

138. МР 1.2.0016-10. Методика классифицирования нанотехнологий и продукции наноиндустрии по степени их потенциальной опасности: – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. – 2011. – 31 с.

Приложение английского языка

Раздел литературного обзора (2)
EXPERIMENTAL PART

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ5Б	Толкачёва Юлия Игоревна		

Консультант кафедры: НМНТ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Годымчук А.Ю.	к.т.н		

Консультант – лингвист кафедры ИЯФТ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Квашнина О.С			

2 EXPERIMENTAL PART

2.1 Research samples

2.1.1 Analyzed nanopowders

Alumina nanopowders Al_2O_3 produced by electric explosion and plasmochemical synthesis are used as research materials. The main characteristics of the powder products are presented in Table 2.1.

Table 2.1 - Characteristics of nanopowders

Sample Name	Designation in this work	Specific surface area of the powder, m^2/g	Powder color	Powder method	Manufacturer (site)
Nanopowder Al_2O_3	Al_2O_3 -50	21	white	Plasma-chemical synthesis	LLC "PLATINA", Korolev
Nanopowder Al_2O_3	Al_2O_3 -140	9.6	white	Plasma-chemical synthesis	LLC "PLATINA", Korolev
Nanopowder Al_2O_3	Al_2O_3 -250	10	white	Plasma-chemical synthesis	Plasmachem, Berlin

2.1.2. Surface active agents (Surfactants)

Lemon and aminoacetic acids (glycine) are used as stabilizers in concentrations of 0.5, 5, 10, 15, 20 g/L (Table 2.2). The selected surfactants are non-toxic.

Table 2.2 - Data on used stabilizers

Surfactants	Designation in this work	Chemical formula	Russian national standard GOST	Molar mass, g/mol	Dissociation constant of acid in water, 25 °C
Lemon acid	Lim	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	3652-69	192.1	$7.45 \cdot 10^{-4}$
Aminoacetic acids (glycine)	Glic	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	5860-75	75.06	$1.3 \cdot 10^{-10}$

2.1.3 Preparation of nanopowder suspensions

In this work, solutions of surfactants were prepared in concentrations of 0.5, 5, 10, 15, 20 g / l based on distilled water ($\text{pH} = 6.8 \pm 0.6$, Aqua-distiller DE-4 TZMOI, Tyumen Medico, Russia) at a temperature of 22 ± 2 ° C. The sample of nanopowders and surfactants was weighed using analytical scales (Acculab ALC-210D4, Germany, error ± 0.0001 g). All solutions were stored for no more than 24 hours. The laboratory dishes in which the suspensions and solutions were prepared were sterilized for 24 hours in 10% HNO_3 solution and then washed at least three times in distilled water.

To produce a surfactant solution, citric acid or glycine was mixed with 240 ml of distilled water. Powders were dispersed in an ultrasonic bath (0.03 g of powder per 10 ml. of distilled water) (GRAD 28-35, Russia - 30 min, power of the generator was 110 W). After dispersion, the resulting suspension was mixed with a surfactant solution. Particle size distribution in the mixtures was measured for 30 minutes by laser diffraction method.

The effect of pH on the particle size was studied. In these experiments, acid-base titration was used, where the pH was adjusted during 30 minutes stirring after mixing of NP+H₂O with the surfactant solution to the desired pH with the solutions of 0.1M NaOH and HCl. After adjusting the pH to 3...6...10, the mixture was stirred for one hour (magnetic stirrer MS-3000 Biosan, Latvia - 1 hour, 400 rpm). After stirring, the resulting suspension was poured into a measuring device of a laser diffractometer followed up by 30-minute measurements.

2.2 Methods for analysis of dry powders

Transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and the method of low-temperature nitrogen adsorption were used to study the dispersion of dry nanopowders.

2.2.1 Electron microscopy

The Transmission Electron Microscopy (TEM) makes it possible to obtain an image of the structure of a specially prepared thin sample or powder. Structural images are formed as a result of the interaction of an electron beam with the sample material, followed by magnification of the lens and recording on a fluorescent screen, film, or a CCD camera.

TEM is used to study the defective substructure of inorganic materials up to atomic resolution; analysis of the phase composition of inorganic materials; determination of the elemental and chemical composition of local sample sites using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electron energy loss spectroscopy (EELS).

In this work, a transmission electron microscope JEM-2100F (JEOL, Japan) was used to analyze the phase composition, the relative arrangement of the phases, the morphology and size of the structural elements, and the defective substructure.

The use of transmission diffraction electron microscopy and scanning electron microscopy to study the morphology of powder particles allows us to visually assess the size, shape, degree of agglomeration of nanoparticles and to study the elemental and phase composition, the structure of nanocrystals. Under real conditions, only relatively small and not always representative samples are evaluated (dozens, at best hundreds nanoparticles), which introduces an amount of uncertainty in the results obtained.

2.2.2 Method of low-temperature adsorption of nitrogen

The specific surface area of the samples was determined using a Sorbi instrument (META, Russia). The theory of low-temperature nitrogen adsorption is based on the theory of BET (Brunauer-Emmett-Teller). The nitrogen temperature during adsorption is -196°C , desorption -1000°C . According to the procedure, an experimental dependence of adsorption a on pressure p/p_0 at a constant temperature (adsorption

isotherm) was obtained, after which the value of a_m and, subsequently, the number of molecules in the monolayer was calculated using the BET equation. Based on the area occupied by one molecule, the total nanopowder surface area was determined.

The obtained value of the specific surface was used to calculate the conditional mean surface particle size d , assuming that all particles of the same diameter and their shape are spherical according to the experimental formula (2.1):

$$d = \frac{6}{\rho \cdot S}, \quad (2.1)$$

Where d is the average surface diameter of the particles, m ; P is the density of the substance, kg / m^3 ; S - area of specific surface area of powders, m^2 / kg .

2.2.3 X-ray analysis

X-ray analysis was used to determine the phase composition of the samples. The basis of X-ray analysis is the phenomenon of X-ray diffraction on a crystal lattice (Figure 2.1).

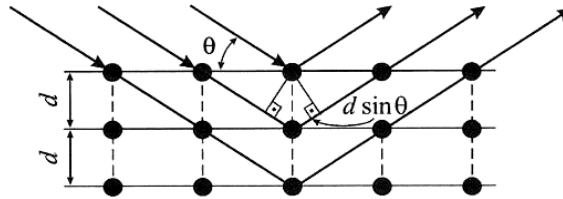


Figure 2.1 – Schematic diagram of diffraction of a wave on a spatial periodic lattice from scattering centers

The diffraction is the scattering of waves by a periodic lattice of the scatterer at certain angles of incidence and wavelengths. The most intense scattering is observed when the Wolf-Bragg condition is satisfied (2.2):

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.2)$$

Where d is the interplanar distance in the crystal lattice, m ; θ is the angle at which diffraction is observed; n is the diffraction order; λ is the wavelength of monochromatic x-rays incident on a crystal, m .

The determination of the phase composition of the substance is made by comparing the experimental set of angular and intensity values found from X-ray spectra to the table values that are presented in the file.

In this paper, the X-ray analysis of the initial nanopowders was carried out by XRD-7000 diffractometer (Shimadzu, Japan). The radiographs were recorded using $\text{CuK}\alpha$ radiation in the range of angles 2θ from 10 to 120 °. The decoding was carried out using the ICPDS database (International Center for Diffraction Data).

2.3. Study of aggregative and sedimentation stability of suspensions

2.3.1. Laser diffraction

The laser diffraction method was used for the dispersion analysis of nanopowder suspensions, whose size lies in the range from 10 nm to 300 μm , with the concentration of Al_2O_3 -50, Al_2O_3 -140, Al_2O_3 -250 in a suspension 0.03 g/l. The concentration is chosen experimentally; at a lower concentration the device does not allow us to obtain reproducible results.

The measurements were carried out using a SALD-7101 particle size analyzer from SHIMADZU (Japan). The principle of the diffractometer is based on the static scattering of laser light with a wavelength $\lambda = 375$ nm. Laser light, passing through a plane-parallel cuvette with a sample, is scattered at different angles, depending on the dimensions of the individual particles of the sample. Diffraction from particles of the same size occurs at the same angle, and the intensity of the scattered light indicates the relative amount of these particles. The angular distribution and the corresponding light intensities are measured by a multi-element photosensitive detector.

During the analysis, a sample of powder was placed in the bath of a mixer filled with a solution. From the mixer, a suspension of nanoparticles was supplied to the flow measuring cell. Kinetics of aggregation was evaluated within 30 ... 40 min. The average particle size was fixed every 2 minutes.

The result of the measurement was the particle size distribution curve. The obtained experimental results were used to calculate the average particle size by the formula (2.2):

$$d_{av.} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} \quad (2.2)$$

Where $d_{av.}$ is the average volume diameter of the particles; D is the particle size in the dispersion; q is the differential distribution of particles in the dispersion, %.

In the experiment, 250 ml of distilled water was used as the dispersion medium. The refractive index for Al_2O_3 was 1.8.

2.3.2 Spectrophotometry

In this paper, a spectrophotometry method was used to determine the deposition rate of a dispersed phase in the prepared suspensions using an APEL PD-303 digital spectrophotometer (Japan), similarly to the work [117].

The device is designed to measure the coefficient of light transmittance (T , %) of liquid and solid substances in the spectral range from 340 to 1000 nm [119]. The device is suitable for operating the suspensions with low concentrations of solid phase.

According to the technique, the transmission coefficient T (formula 2.2) was measured equal to the ratio of the intensity of the radiation flux I passing through the measured sample to the intensity of the radiation flux I_0 falling on the sample being measured (or passed through a control sample whose transmittance is taken as unity):

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (2.2).$$

Stability measurement is carried out as follows: in the monochromatic radiation flux, the control and measurable samples are alternately introduced. When the measured sample is introduced into the radiation flux, the arrow of the measuring device deviates proportionally to the change in the flow, the transmittance value is measured on a scale adjusted in percent of transmission or units of optical density. This method was used in the works [118-121].

Using a chemical pipette, a sample of 1.25 ml was taken, then placed in a cuvette of the device. Based on the data of the literature review, the wavelength $\lambda = 630$ nm and $\lambda = 666$ nm were established (wavelength range: 340 ... 1000 nm). The measurement for each point was repeated 3 times to reduce the probability of error. All measurements were carried out with a tightly closed lid of the measuring chamber to prevent the influence of ambient light on the measurement results.

The result of the study was a graph of the measurement of the transmission coefficient T (%) over time, and the change in the light transmittance in 60 min (ΔT_{60} , %) was analyzed as an index of the particle deposition rate in the prepared suspensions.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИСПЕРСНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие технологий и применения нанопорошков требует разработки воспроизводимых методов определения дисперсности, что является неотъемлемым навыком специалиста, работающего с наноматериалами.

Многие свойства дисперсных систем определяются степенью диспергированности вещества дисперсной фазы, а также характером распределения частиц по размерам. Существует большое количество методов, позволяющих оценивать дисперсность сухих нанопорошков (метод просвечивающей электронной микроскопии, метод низкотемпературной адсорбции азота, седиментационный анализ и т.д.). Пробоподготовка образцов для данных методов и проведения самого анализа занимает длительное время и имеют высокую себестоимость. Поэтому в настоящее время появился и находит свое применение в промышленности, метод лазерной дифракции, который позволяет определять дисперсионные характеристики нанопорошков в жидкой среде. Метод прост в применении и не занимает много времени. Данный метод может быть использован для качественной оценки агрегативной устойчивости суспензий, показывающий влияние оказывает водной среды на дисперсионные свойства наночастиц благодаря возможности изучения свойств нано- и микрочастиц в жидких средах в режиме *in situ*.

1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1 Методика разработана для проведения дисперсионного анализа промышленных нанопорошков Al_2O_3 , для которых распределение частиц по

размерам находится в интервале 50 нм до 250 мкм.

1.2 Методика разработана для проведения дисперсионного анализа промышленных нанопорошков Al_2O_3 , для которых распределение частиц по размерам находится в интервале 50 нм до 250 мкм.

1.3 Методика предназначена для определения распределения частиц по размерам и расчета среднего размера частиц нанопорошков в водной суспензии.

1.4 Методика проведения дисперсионного анализа разработана для суспензии нанопорошка Al_2O_3 с концентрацией 0,012 мас. %.

1.5 Методика рассчитана для определения степени дисперсности образца при трехкратном повторении.

2 ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

- Лазерный анализатор размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония);
- Аквадистиллятор (ДЭ-4 ТЗМОИ, Медико, Россия);
- Аналитические весы (Acculab ALC-210D4, Germany, $\pm 0,0001$ г)
- Ультразвуковая ванна (ГРАД 28-35, Россия, мощность генератора 110 Вт);
- Магнитная мешалка MS-3000 Biosan (Латвия) с размером перемешивающего элемента 1 см;
- pH-метр Starter ST3100-F (Ohaus, Россия);
- колбы конические (100, 250, 500 мл) со шлифом;
- мерные колбы;
- цилиндр мерный на 10 и 250 мл;
- емкость пластиковая с завинчивающейся крышкой на 10...50 мл.

3 МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

- Аминоуксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (20 г);
- Образец нанопорошка Al_2O_3 (массой 0,1 г);

- Натрия гидроксид NaOH 0,1М для регулирования pH растворов;
- Соляная кислота HCl 0,1М для регулирования pH растворов;
- Дистиллированная вода (4 л);

4 МЕТОДИКА

4.1 Приготовление и экспозиция суспензии

4.1.1 Приготовить водный раствор аминоксусной кислоты с концентрацией 20 г/л. Раствор хранить не месяца при комнатной температуре.

4.1.2 Проверить pH приготовленного раствора в п.п.4.1.1. Требуемое значение pH=6. При необходимости довести pH с помощью титрования 0,1 М растворами NaOH и HCl.

4.1.3 Взять навеску порошка 0,03 г на аналитических весах в емкости с завинчивающейся крышкой объемом 10...50 мл.

4.1.4 Добавить 10 мл дистиллированной воды к навеске образца.

4.1.5 Закрытую емкость с суспензией обработать ультразвуком в течение 30 минут в ультразвуковой ванне.

4.1.6 Полученную в п.п.4.1.5 суспензию смешать с 240 мл раствора аминоксусной кислоты (п.п. 4.1.2).

4.1.7 Готовую суспензию перемешивать в течение 1 часа на магнитной мешалке (скорость 400 об/мин) при температуре 20 °С.

4.2 Дисперсионный анализ суспензии на лазерном анализаторе SALD-7101 (Shimadzu)

4.2.1 Убедиться, что емкость подачи воды наполнена, а емкость сброса воды пуста.

4.2.2 Включить питание главного блока SALD-7101 (Shimadzu).

4.2.3 Включить компьютер, к которому подключен лазерный анализатор частиц.

4.2.4 Включить питание блока пробоотборника, кнопка включения находится в боковой левой части пробоотборника.

4.2.5 Запустить на компьютере программу *Wing-1*.

4.2.6 Убедиться в чистоте кюветы и ванны пробоотборника.

4.2.7 Включить автоматический режим работы пробоотборника нажатием кнопки «*Auto*» на панели управления пробоотборника

4.2.8 Выполнить центрирование и настройку фотодатчиков путем нажатия команды на экране компьютера «*Diag&Adjust*» (диагностика и настройка). После настройки оптической системы, необходимо выйти из данного окна и выбрать команду «*Cancel*».

4.2.9 Включить циркуляцию путем нажатия команды «*Circulate on*», для выполнения холостого измерения.

4.2.10 Провести холостое измерение, нажав на экране компьютера команду «*Blank Meas*», необходимое для вычета фоновых погрешностей.

4.2.11 Добавить в ванну пробоотборника приготовленную суспензию с нанопорошком.

4.2.12 Включить циркуляцию «*Circulate on*» и если необходимо, то включить ультразвук «*Ultrasonic on*».

4.2.13 Выбрать соответствующий коэффициент преломления для исследуемого образца: «*Measurement*», далее «*Set R Index*». Для нанопорошка Al_2O_3 показатель преломления равен 1,8.

4.2.14 После выбора коэффициента преломления через 30 минут выбрать команду «*Measurement*». В измерительном блоке сразу определяется распределение интенсивности света и начинается расчет результатов распределения частиц по размерам. После завершения расчета распределения частиц по размерам его результаты показываются на экране. Измерение одного образца закончено.

4.2.15 При сохранении файла измерения, создать в рабочей папке компьютера вложенную папку, указать в ее названии свою фамилию. Сохранить в своей папке файл с измерением, указав в названии информацию об

исследуемом образце.

4.2.16 После проведения измерений слить данную пробу, нажав команду «*Drain*», и провести промывку кюветы и ванны дистиллированной водой. Если первая промывка не удалила остатки предыдущей пробы полностью, то необходимо повторить промывку прибора до полного очищения.

4.2.17 После проведения всех измерений выключить компьютер, блок пробоотборника, измерительный блок.

4.2.18 Для получения воспроизводимых результатов, необходимо повторить пункты 4.1 и 4.2 не менее трех раз.

5 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Постройте распределение частиц по размерам для трех проведенных измерений, как показано на рис. 1.

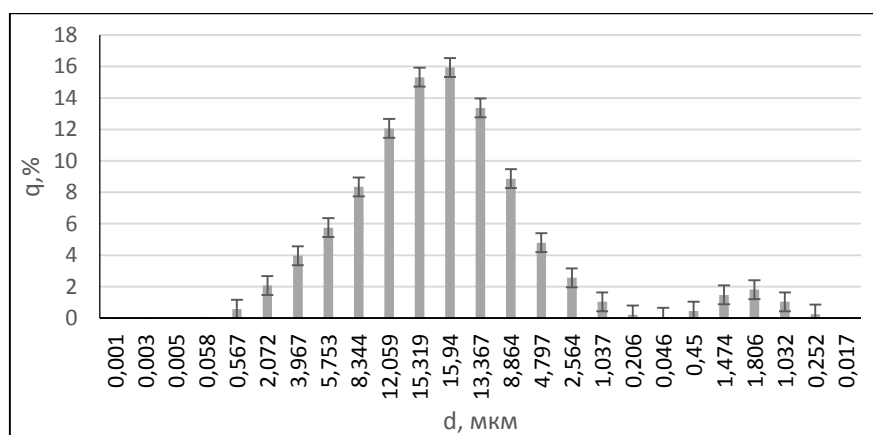


Рисунок 1 – Распределение частиц по размерам

Рассчитайте среднее распределение и стандартное отклонение для каждой точки (исходные данные представлены в файле измерения прибора) и внесите их в таблицу 1.

Таблица 1 – Расчет среднего распределения и стандартного отклонения

d, мкм	q ₁ , %	q ₂ , %	q ₃ , %	q _{ср} , %	Стандартное отклонение

Средний размер частиц/агрегатов данного нанопорошка рассчитывается по формуле (1)

$$d_{cp} = \sum d \frac{q(\%)}{100(\%)} , \quad (1)$$

где d_{cp} – средний диаметр частиц; d – размер частиц в дисперсии; q – дифференциальное распределение частиц в дисперсии, %.

Разработчики: Толкачёва Ю.И.

Годымчук А.Ю