Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF THE STUDY OF CLUSTERS, NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS

FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY IZUČENIÂ KLASTEROV, NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
https://www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442
Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019
© Тверской государственный университет, 2019

УДК 546.72 *Оригинальная статья*

НЕЙРОСЕТЕВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4

А.В. Блинов, А.А. Гвозденко, М.А. Ясная, А.Б. Голик, А.А. Блинова, И.М. Шевченко, В.Н. Крамаренко
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355009, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
blinov.a@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.298

Аннотация: В работе показана возможность применения нейросетевой обработки экспериментальных данных для исследования влияния различных факторов на процесс синтеза наноразмерного двойного оксида железа. Получена математическая модель, адекватно описывающая влияние температуры, массы стабилизатора и объема осадителя на размер наночастиц двойного оксида железа. Определены оптимальные режимы синтеза наноразмерного Fe_3O_4, обеспечивающие высокое содержание частиц со средним гидродинамическим радиусом менее 100 нм.

Ключевые слова: наночастицы двойного оксида железа, нейросетевое моделирование, многослойный персептрон, поверхность отклика, метод динамического рассеяния света

1. Введение

В последние десятилетия особое внимание исследователей-практиков привлекают наноразмерные магнитные материалы [1-5], которые нашли широкое применение в различных областях науки и техники: в терапии и диагностике заболеваний, для обеспечения адресной и направленной доставки лекарств, в качестве катализаторов и сорбентов, как чувствительные элементы датчиков магнитных полей, в системах записи и хранения информации для увеличения емкости и скорости считывания и записи. В связи с чем большое количество работ направлено на разработку новых методов получения и исследование свойств магнитных наноматериалов [6, 7]. Так существует ряд способов получения магнитных наночастиц, включающий физические методы, к которым относятся конденсационный метод и метод нанодиспергирования компактного материала; химические методы синтеза – термолиз металлосодержащих соединений, разложение металлосодержащих соединений под действием ультразвука, синтез в обратных мицеллах, золь-гель метод, синтез на границе раздела газовой и жидкой фаз и многие другие [8-13]. В связи с таким разнообразием методов получения магнитных материалов многие из них требуют подбора оптимальных параметров синтеза и изучения влияния различных факторов на процесс синтеза, обеспечивающие получение материала со строго заданными свойствами.

Целью данной работы является оптимизация процесса получения наноразмерного двойного оксида железа при помощи нейросетевого моделирования.

2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Образцы наночастиц (НЧ) Fe_3O_4 были получены в результате химического соосаждения водорастворимых солей двух и трехвалентного железа. В качестве осадителя использовали 25% раствор аммиака (NH_4OH), а в качестве редиспергатора и стабилизатора выступил цитрат натрия.

На первом этапе был получен водный раствор, состоящий из солей двух- и трехвалентного железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeSO_4 \cdot H_2O$, далее полученную смесь нагревали при постоянном перемешивании и добавляли растворы NH_4OH и цитрата натрия. Полученный золь выдерживали в течение 30 минут при постоянном перемешивании. Затем у синтезированных образцов двойного оксида железа определяли средний гидродинамический радиус частиц методом динамического рассеяния света на установке «Photocor-Complex» (ООО «Антек-97», Россия).

Предварительные эксперименты позволили выявить факторы (переменные параметры), оказывающие значимое влияние на процесс синтеза наноразмерного двойного оксида железа:

1. Температура, t, °С.
2. Масса цитрата натрия, $m(CitNa)$, г;
3. Объем 25% раствора аммиака, $V(NH_3)$, см^3;

Функцией отклика (выходным параметром) является: R – гидродинамический радиус наночастиц, нм.

Для исследования трех факторов при их варьировании на трех уровнях был применен ортогональный план из 9 опытов в трехкратной повторности [14]. Уровни варьирования основных параметров представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Уровни варьирования основных переменных параметров

Наименование параметров	Обозначение параметра	Уровни варьирования		
		1	2	3
Температура, t, °С	a	50	75	100
Масса цитрата натрия, $m(CitNa)$, г	b	0,5	2,5	4,5
Объем 25% раствора аммиака, $V(NH_3)$, см^3	c	4	8	12

Для исследования взаимного влияния всех факторов при минимальном количестве экспериментов использовали матрицу

планирования, полученную методом греко-латинских квадратов и представленную в Таблице 2.

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента с указанием численных значений переменных параметров для каждого опыта

№ опыта	Параметры	№ опыта	Параметры	№ опыта	Параметры
1	$a_1b_1c_1$	4	$a_2b_1c_2$	7	$a_3b_1c_3$
2	$a_1b_2c_2$	5	$a_2b_2c_3$	8	$a_3b_2c_1$
3	$a_1b_3c_3$	6	$a_2b_3c_1$	9	$a_3b_3c_2$

Все полученные образцы наноразмерного двойного оксида железа были исследованы методом динамического рассеяния света на установке «Photocor-Complex» (пример полученной гистограммы см. на рис. 1).

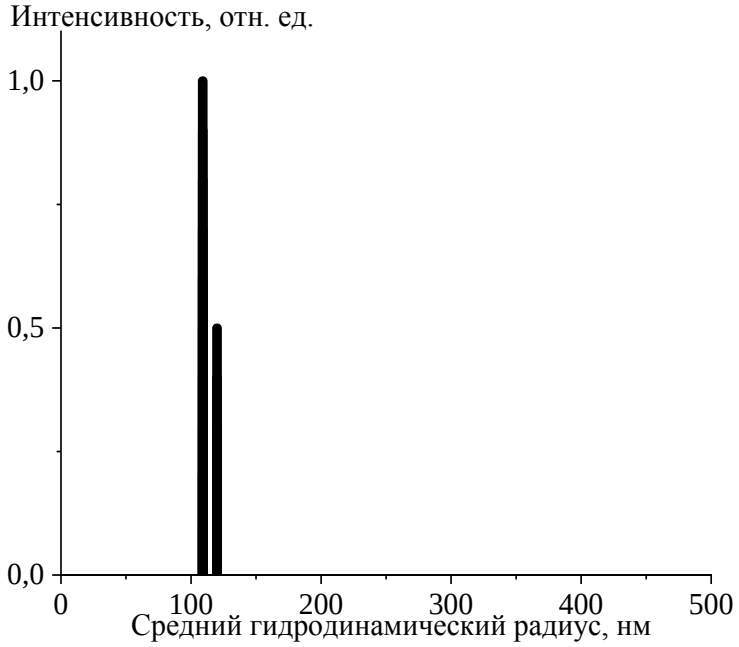


Рис. 1. Гистограмма распределения среднего гидродинамического радиуса частиц двойного оксида железа (образец № 2).

Численные значения переменных и выходного параметров для каждого опыта представлены в Таблице 3. Обработка экспериментальных данных проводилась стандартными методами дисперсионного, регрессионного и корреляционного анализа. С целью автоматизации расчетов при выявлении грубых ошибок, оценки дисперсий, определения адекватности коэффициентов и выведенных уравнений использовали программные пакеты Statistica 12.0 [15]. При обработке данных оценку регрессионных зависимостей вели по коэффициенту детерминации – R^2. Близкие к единице значения коэффициента свидетельствовали о хорошем приближении линии регрессии к наблюдаемым данным и о возможности построения качественного прогноза [16].

Таблица 3. Численные значения переменных и выходного параметров для исследования процесса синтеза двойного оксида железа

№ опыта	Переменные параметры			Выходной параметр
	a	*a*	*c*	R, нм
1	50	4	0,5	111,6
2	50	8	2,5	171,1
3	50	12	4,5	359,1
4	75	4	2,5	179,0
5	75	8	4,5	247,4
6	75	12	0,5	288,2
7	100	4	4,5	269,6
8	100	8	0,5	323,6
9	100	12	2,5	321,8

Кроме этого, полученные результаты были обработаны с использованием пакета прикладных программ Statistica Neural Networks. Основной принцип работы нейронной сети состоит в настройке параметров нейрона таким образом, чтобы поведение сети соответствовало некоторому желаемому результату. Регулируя веса или параметры смещения, можно обучить сеть выполнять конкретную работу; возможно также, что сеть сама будет корректировать свои параметры, чтобы достичь требуемого результата. Таким образом, работа сети состоит в преобразовании входного вектора X в выходной вектор Y, причем это преобразование задается весами сети. Любая непрерывная функция на замкнутом ограниченном множестве может быть равномерно приближена функциями, вычисляемыми нейронными сетями. Таким образом, нейронные сети являются универсальными аппроксимирующими системами.

Для построения нейронной сети произвели выбор типа (архитектуры) сети и подобрали веса (обучение). Наиболее подходящий тип архитектуры нейронной сети для решения данной задачи – это многослойный персептрон, в котором нейроны объединяются в слои. Слой содержит совокупность нейронов с едиными входными сигналами. Число нейронов в каждом слое может быть любым и никак заранее не связано с количеством нейронов в других слоях. Внешние входные сигналы подаются на входы нейронов первого слоя, а выходами сети являются выходные сигналы последнего слоя. В результате, для моделирования влияния переменных параметров на синтез наноразмерного двойного оксида железа был получен многослойный персептрон с тремя входными переменными и одним выходным, представленный на рис. 2.

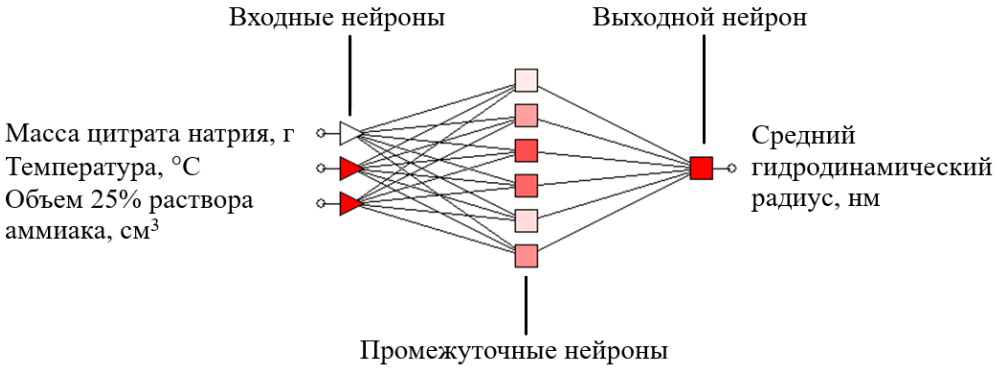


Рис. 2. Архитектура многослойного персептрона для определения влияния переменных параметров на процесс синтеза наноразмерного двойного оксида железа.

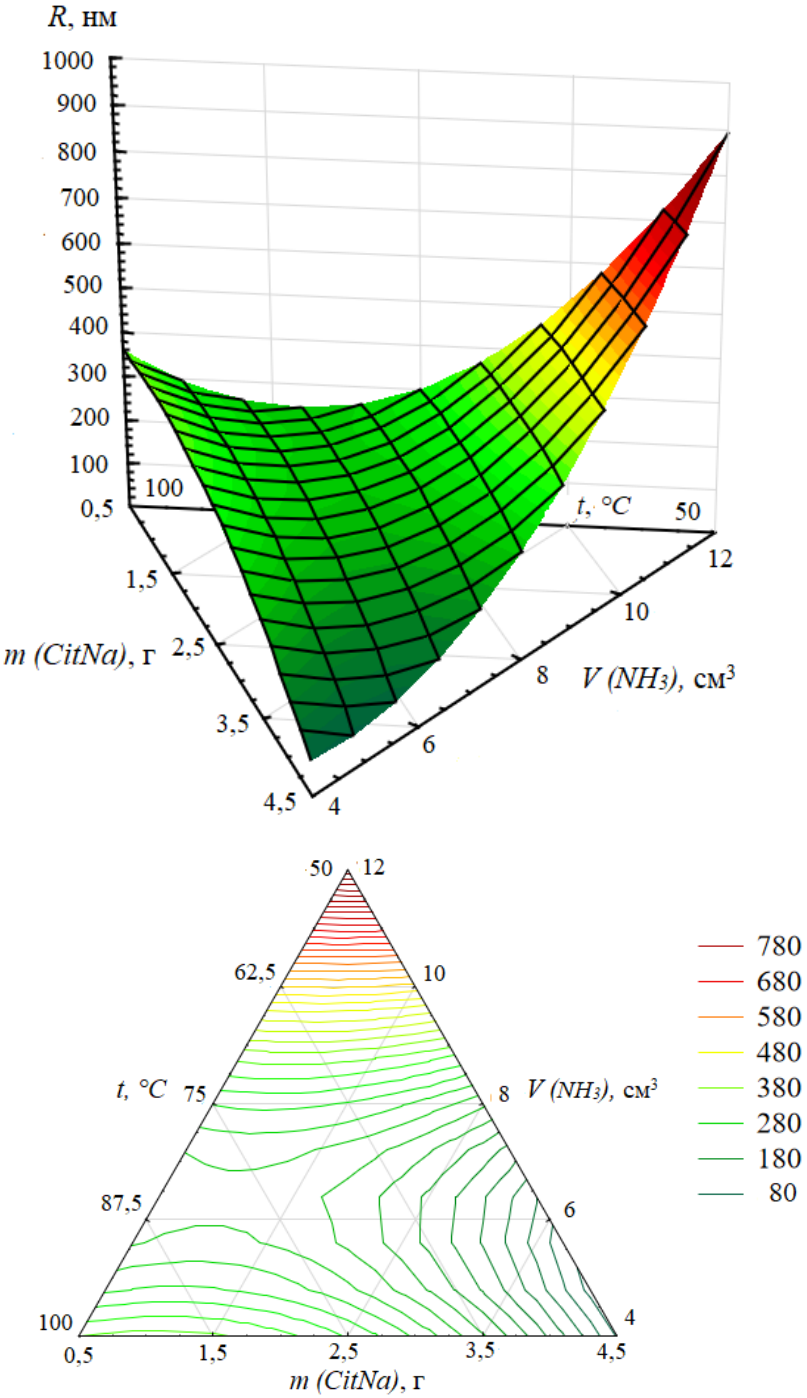
С помощью обучающих алгоритмов нейронную сеть приводили в соответствие с экспериментальными данными. В результате математической обработки экспериментальных данных была получена зависимость среднего гидродинамического радиуса наночастиц двойного оксида железа от различных параметров синтеза:

$$R = f(a,b,c) = 359,4a + 78,7b + 893,2c + 393,4ab - 1300ac - 961bc .$$

Адекватность полученного уравнения была проверена по критериям Фишера. Вероятность составила $0,96$ при уровне значимости $0,05$.

Изучение влияния варьируемых факторов на процесс синтеза наноразмерного двойного оксида железа проводили графоаналитическим методом путем построения тернарных графиков. Тернарные графоаналитические способы анализа исследуемых факторов представляют собой треугольные системы координат в пространстве или на плоскости. Как отмечено выше в данной работе, мы использовали три переменных параметра и один исследуемый параметр – гидродинамический радиус наночастиц. На рис. 3 представлена тернарная поверхность зависимости среднего гидродинамического радиуса наночастиц двойного оксида железа от переменных параметров.

Анализ тернарной поверхности и изолиний сечения поверхности показал, что значимое влияние на средний гидродинамический радиус НЧ Fe_3O_4 оказывают температура синтеза и объем 25% раствора аммиака. Увеличение количества вводимого аммиака в 3 раза вызывает рост среднего гидродинамического радиуса НЧ Fe_3O_4 в 10 раз, а повышение температуры синтеза от 50 до $100\,°C$ вызывает уменьшение среднего гидродинамического радиуса в $2,5$ раза. Зависимость размера имеет нелинейный характер с экстремумом в точке $80\,°C$. Для получения НЧ Fe_3O_4 со средним гидродинамическим радиусом менее 100 нм оптимальными параметрами синтеза наноразмерного Fe_3O_4 являются $t = 80\,°C$, $V(NH_3) = 4-6$ см^3 и $m(CitNa) = 4,5$ г.



а

б

Рис. 3. Зависимость среднего гидродинамического радиуса наночастиц двойного оксида железа от переменных параметров: а – тернарная поверхность; б – изолинии сечения поверхности.

3. Заключение

В результате проведенного исследования показана эффективность использования нейросетевого моделирования для оптимизации процесса получения наноразмерного двойного оксида железа. Получены поверхности отклика среднего гидродинамического радиуса НЧ Fe_3O_4 от

температуры синтеза, объема аммиака, массы цитрата натрия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-1191.2019.4).

Библиографический список:

1. **Batlle, X.** Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Batlle, A. Labarta // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 35. – I. 6. – P. R15-R42.
2. **Kang, Y.S.** Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma - Fe_2O_3$ particles / Y. S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – I. 9. – P. 2209-2211.
3. **Peng, S**. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe_3O_4 nanoparticles / S. Peng, S. Sun // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 46. – I. 22. – P. 4155-4158.
4. **Schladt, T.D.** Synthesis and magnetic properties of $FePt@MnO$ nano-heteroparticles / T. D. Schladt, T. Graf, O. Köhler, et al. // Chemistry of Materials. – 2012. – V. 24. – I. 3. – P. 525-535.
5. **Rochfort, G.L.** Preparation, characterization, and chemistry of activated cobalt / G.L. Rochfort, R.D. Rieke // Inorganic Chemistry. – 1986. – V. 25. – I. 3. – P. 348-355.
6. **Yen, B.K.H.** A microfabricated gas-liquid segmented flow reactor for high- temperature synthesis: the case of $CdSe$ quantum dots / B.K.H. Yen, A. Günther, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, M.G. Bawendi // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – V. 117. – I. 34. – P. 5583-5587.
7. **Lu, A.H.** Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 46. – I. 8. – P. 1222-1244.
8. **Solans, C.** Nano-emulsions Current opinion in colloid & interface science / C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma // Current opinion in colloid & interface science. – 2005. – V. 10. – I. 3-4. – P. 102-110.
9. **Evdokimov, A.A.** Possibility of implementation of the complete cycle of synthesizing bulk polycrystalline titanium nitride with submicron composition by plasmodynamic methods / A.A. Evdokimov, A.A. Sivkov, D.Yu. Gerasimov, A.S. Saigash, A.O. Khasanov // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 55. – I. 9. – P. 983-991.
10. **Boontongkong, Y.** Cavitated block copolymer micellar thin films: lateral arrays of open nanoreactors / Y. Boontongkong, R. E. Cohen // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – I. 9. – P. 3647-3652.
11. **Kang, S.** Enhanced magnetic properties of self-assembled $FePt$ nanoparticles with MnO shell / S. Kang, G.X. Miao, S. Shi, et al. //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – I. 4. – P. 1042-1043.
12. **Wendlandt, W.W.** The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates / W.W. Wendlandt // Analytica Chimica Acta. – 1956. – V. 15. – P. 435-439.
13. **Jang, G.W.** Thermolytic formation of noble metals and their oxides from chloride precursors a thermal analysis study / G.W. Jang, K. Rajeshwar // Journal of The Electrochemical Society. – 1987. – V. 134. – I. 7. – P. 1830-1835.
14. **Лунев, В.А.** Математическое моделирование и планирование эксперимента:

Учебное пособие / В.А. Лунев. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 153 с.
15. **Боровиков, В.П.** Программа STATISTICA для студентов и инженеров / В.П. Боровиков. 2-е изд. – М.: КомпьютерПресс, 2001. – 301 с.
16. **Дрейпер, Н.** Прикладной регрессионный анализ / Н. Дрейпер, Г. Смит. 3-е изд. – М.: Вильямс, 2016. – 912 с.

References:

1. **Batlle, X.** Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Batlle, A. Labarta // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – V. 35. – I. 6. – P. R15-R42.
2. **Kang, Y.S.** Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma - Fe_2O_3$ particles / Y. S. Kang, S. Risbud, J.F. Rabolt, P. Stroeve // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – I. 9. – P. 2209-2211.
3. **Peng, S**. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe_3O_4 nanoparticles / S. Peng, S. Sun // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 46. – I. 22. – P. 4155-4158.
4. **Schladt, T.D.** Synthesis and magnetic properties of $FePt@MnO$ nano-heteroparticles / T. D. Schladt, T. Graf, O. Köhler, et al. // Chemistry of Materials. – 2012. – V. 24. – I. 3. – P. 525-535.
5. **Rochfort, G.L.** Preparation, characterization, and chemistry of activated cobalt / G.L. Rochfort, R.D. Rieke // Inorganic Chemistry. – 1986. – V. 25. – I. 3. – P. 348-355.
6. **Yen, B.K.H.** A microfabricated gas-liquid segmented flow reactor for high- temperature synthesis: the case of $CdSe$ quantum dots / B.K.H. Yen, A. Günther, M.A. Schmidt, K.F. Jensen, M.G. Bawendi // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – V. 117. – I. 34. – P. 5583-5587.
7. **Lu, A.H.** Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – V. 46. – I. 8. – P. 1222-1244.
8. **Solans, C.** Nano-emulsions Current opinion in colloid & interface science / C. Solans, P. Izquierdo, J. Nolla, N. Azemar, M.J. Garcia-Celma // Current opinion in colloid & interface science. – 2005. – V. 10. – I. 3-4. – P. 102-110.
9. **Evdokimov, A.A.** Possibility of implementation of the complete cycle of synthesizing bulk polycrystalline titanium nitride with submicron composition by plasmodynamic methods / A.A. Evdokimov, A.A. Sivkov, D.Yu. Gerasimov, A.S. Saigash, A.O. Khasanov // Russian Physics Journal. – 2013. – V. 55. – I. 9. – P. 983-991.
10. **Boontongkong, Y.** Cavitated block copolymer micellar thin films: lateral arrays of open nanoreactors / Y. Boontongkong, R. E. Cohen // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – I. 9. – P. 3647-3652.
11. **Kang, S.** Enhanced magnetic properties of self-assembled $FePt$ nanoparticles with MnO shell / S. Kang, G.X. Miao, S. Shi, et al. //Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – I. 4. – P. 1042-1043.
12. **Wendlandt, W.W.** The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates / W.W. Wendlandt // Analytica Chimica Acta. – 1956. – V. 15. – P. 435-439.
13. **Jang, G.W.** Thermolytic formation of noble metals and their oxides from chloride precursors a thermal analysis study / G.W. Jang, K. Rajeshwar // Journal of The Electrochemical Society. – 1987. – V. 134. – I. 7. – P. 1830-1835.

14. **Lunev, V.A.** Mathematical modeling and experiment planning: a tutorial / V.A. Lunev. – SPb: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2012. – 153 p. (In Russian).
15. **Borovikov, V.P.** STATISTICA program for students and engineers / V.P. Borovikov. 2-e izd. – M.: Komp'yuterPress, 2001. – 301 p. (In Russian).
16. **Drejper, N.** Applied regression analysis / N. Drejper, G. Smit. 3-e izd. – M.: Vil'yams, 2016. – 912 p. (In Russian).

Original paper

EFFECT OF SYNTHESIS PARAMETERS ON DIMENSIONAL CHARACTERISTICS OF Fe_3O_4 NANOPARTICLES: NEURAL-NETWORK RESEARCH

A.V. Blinov, A.A. Gvozdenko, M.A. Yasnaya, A.B. Golik, A.A. Blinova, I.M. Shevchenko, V.N. Kramarenko
North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.298

Abstract: Our research shows the possibility of using the neural-network processing of experimental data to study the influence of various factors on the process of synthesis of nanoscale Iron (II, III) oxide. A mathematical model was obtained which adequately describes the effect of temperature, stabilizer mass and precipitant quantity on the size of nanoparticles of Iron (II, III) oxide. The optimal synthesis conditions were determined, which provide a high content of Fe_3O_4 particles with an average hydrodynamic radius less than 100 nm.

Keywords: double iron oxide nanoparticles, neural network modeling, multilayer perceptron, response surface, dynamic light scattering method.

Блинов Андрей Владимирович – старший преподаватель кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Гвозденко Алексей Алексеевич – студент 3 курса, кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Ясная Мария Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Голик Алексей Борисович – студент 3 курса, кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Блинова Анастасия Александровна – к.т.н., доцент кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Шевченко Ирина Михайловна – к.т.н., доцент кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
Крамаренко Василий Николаевич – студент 3 курса, кафедры электроники и нанотехнологий Инженерного института, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Andrey. V. Blinov – Senior Lecturer of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University
Alexey A. Gvozdenko – 3rd year student of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University
Mariya. A. Yasnaya – Ph. D., Assistant Professor of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University
Alexey B. Golik – 3rd year student of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University
Anastasiya A. Blinova – Ph. D., Assistant Professor of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University
Irina. M. Shevchenko – Ph. D., Assistant Professor of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University
Vasiliy N. Kramarenko – 3rd year student of the Department of Electronics and Nanotechnology of the Engineering Institute, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 01.09.2019; после рецензирования/revised: 16.10.2019; принята/accepted 08.11.2019.