

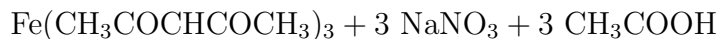
Dátum:
18.12.2008

Nanočastice Fe₃O₄

Anton Repko

Teória

Acetylacetonát železitý bol pripravený priamou reakciou železitej soli s acetylacetónom. Octan sodný bol pridaný na viazanie vznikajúcich vodíkových kationov.



Pri výrobe nanočastíc Fe₃O₄ v organickej fáze sa vychádzalo z Fe(acac)₃, ktorý je dobre rozpustný v použitom vysokoteplotnom rozpúšťadle (difenyléter). V reakcii bol použitý 1,2-dodekándiol a kyselina olejová, ktoré sa viažu na povrch vznikajúcich nanočastíc. Oleylamín pokrýva a stabilizuje výsledné nanočastice (dobrá afinita -NH₂ k Fe^{III}) a umožňuje ich dispergáciu v hexáne. Kvôli pomalej nukeácii je potrebné reakčnú zmes zahrievať istý čas najprv na nižšiu teplotu, aby sa zabezpečilo monodisperzné rozdelenie veľkostí nanočastíc.

Chemikálie

toluén p.a., hexán p.a. (Penta), petroléter, etanol pre UV (Lach-Ner)
acetylacetón, Fe(NO₃)₃·9H₂O, bezvodý CH₃COONa
1,2-dodekándiol, kyselina olejová purum, oleylamín 70%, difenyléter (Aldrich)

Aparatúra

membránová výveva, 25 ml zábrusová banka s plochým dnom + dutá sklenená zátka, 50 ml zábrusová banka s okrúhlym dnom, 25 ml odmerný valec, malá fritá S3, 2×20 ml liekovka, 200 ml prachovnica
mechanické teflonové miešadlo s motorom, topné hniezdo, 250 ml štvorhrdlá banka + spätný chladič + prívod N₂ + teplomer do 250 °C, centrifúga so skúmavkami, ultrazvukový kúpeľ

Pracovný postup

Príprava acetylacetonátu železitého

V 25 ml baničke so zábrusom som rozpustil 2 g octanu sodného v 4 ml vody, pridal 1,6 ml acetylacetónu a roztok 2 g Fe(NO₃)₃·9H₂O v 4 ml vody. Banku som uzavrel zábrusovou zátkou a intenzívne trepal 10 minút. Vylúčenú červenú kryštalickú zrazeninu som odsal na frite S3 a premyl 3×4 ml vody. Po vysušení pri zvýšenej teplote som získal 1,64 g surového produktu. Rozpustil som ho v 10 ml toluénu, preniesol do dvoch liekoviek a nechal difundovať pary petrolétera v uzavretej prachovnici 3 dni. Vylúčené kryštály som odsal a vysušil. Výťažok bol 1,30 g acetylacetonátu železitého.

Príprava nanočastíc Fe₃O₄

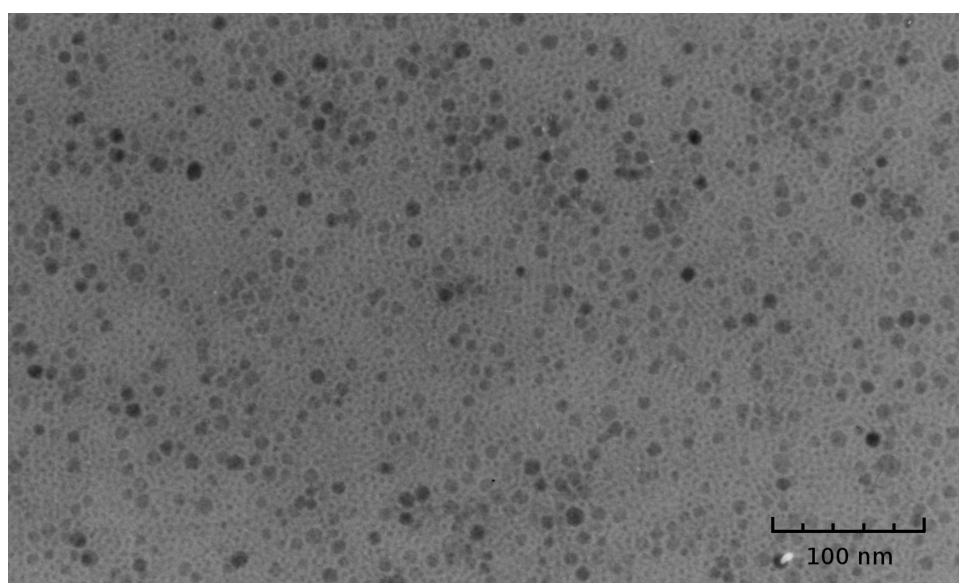
Do 250 ml štvorhrdlej banky som dal 0,71 g (2 mmol) acetylacetonátu železitého, 2,02 g (10 mmol) 1,2-dodekándiolu, 1,97 ml (6 mmol) kyseliny olejovej, 1,91 ml (6 mmol) oleylamínu

a 20 ml difenyléteru. K banke som pripojil mechanickým miešadlo, prívod N_2 , spätný chladič a teplomer. Reakčnú zmes som za miešania pod prúdom N_2 zohrieval topným hniezdom 30 minút na $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 30 minút k refluxu ($265\text{ }^{\circ}\text{C}$). Po ochladení som pridal 40 ml etanolu a nechal stáť cez noc. Vylúčené nanočastice som oddelil centrifugáciou 10 minút pri 6000 otáčkach za minútu. Nanočastice som premyl suspendovaním v 10 ml etanolu a oddelil centrifugáciou 10 minút pri 6000 otáčkach za minútu. Potom som ich dispergoval v 5 g hexánu pomocou ultrazvuku (1 minúta) a oddelil väčšie častice centrifugáciou 10 minút pri 4500 otáčkach za minútu. Získal som tmavohnedý roztok nanočastíc v hexáne, ktorý som uschoval v 25 ml zábrusovej banke s plochým dnom.

Charakterizácia

Transmisná elektrónová mikroskopia (TEM)

TEM bola meraná na ÚACH v Reži.



Obrázok 1: Fotografia Fe_3O_4 nanočastíc z TEM

Podľa snímky z TEM majú nanočastice veľkosť okolo 10 nm (na štatistiku by bolo treba snímky vyššieho rozlíšenia z HR-TEM).

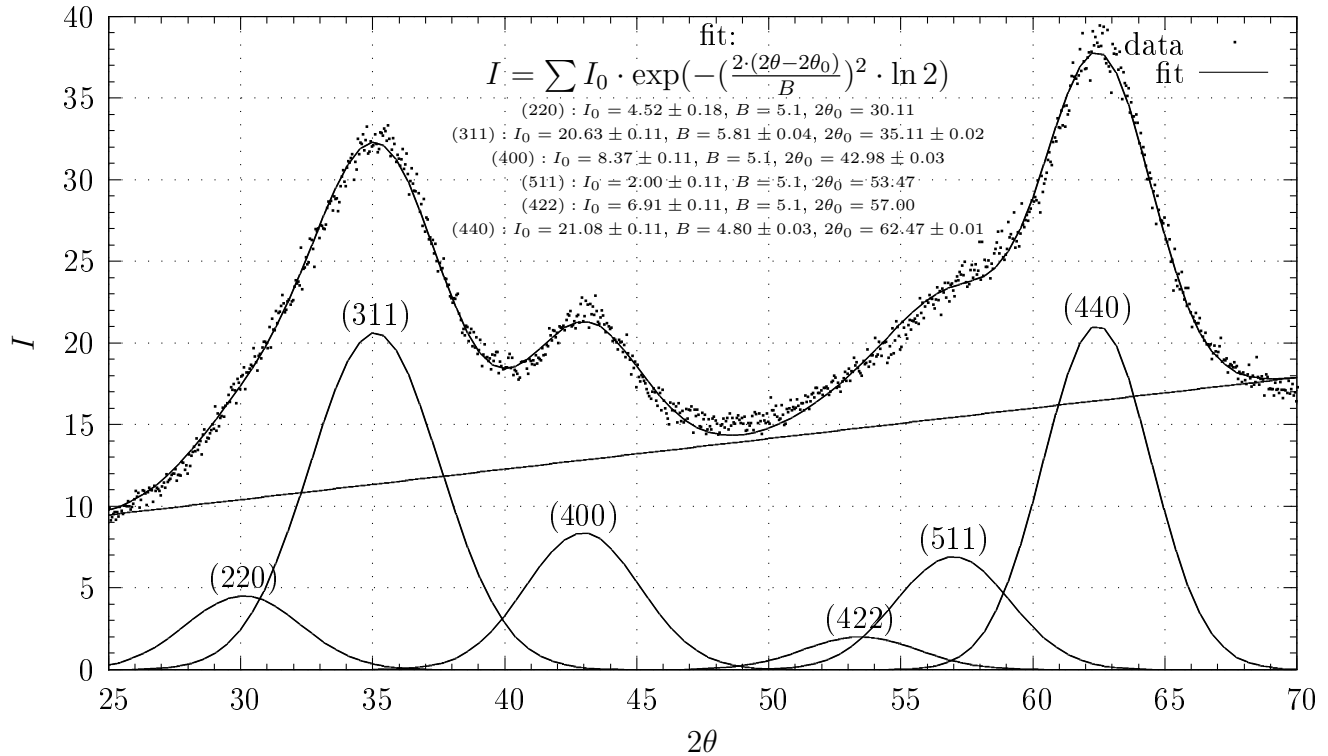
Prášková rentgenová difrakcia (XRD)

XRD bola meraná na prístroji Bruker D8 ADVANCE, čiara $CuK_{\alpha 1}$ ($1,5405\text{ }\text{\AA}$) na MFF UK na Karlove. Difrakcie očakávané pre magnetit v meranom rozsahu [2]:

2θ	I_{rel}	d_{hkl}	h, k, l
30.11	28.10	2.9684	2,2,0
35.46	100.00	2.5314	3,1,1
37.09	8.27	2.4237	2,2,2
43.10	20.13	2.0989	4,0,0
53.47	9.59	1.7138	4,2,2
57.00	24.94	1.6158	5,1,1
57.00	6.40	1.6158	3,3,3
62.59	41.80	1.4842	4,4,0

Tabuľka 1: Difrakcie magnetitu

Graf 1: XRD záznam nanočastíc Fe₂O₃



Z pološírky píkov B možno stanoviť veľkosť častíc pomocou Schererovej formuly:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Podľa dvoch najintenzívnejších píkov, u ktorých som fitoval pološírku, je veľkosť častíc 2,9 resp. 3,9 nm.

Mössbauerova spektrometria

Mössbauerovo spektrum bolo merané v laboratóriu Mössbauerovej spektroskopie MFF UK v Tróji.

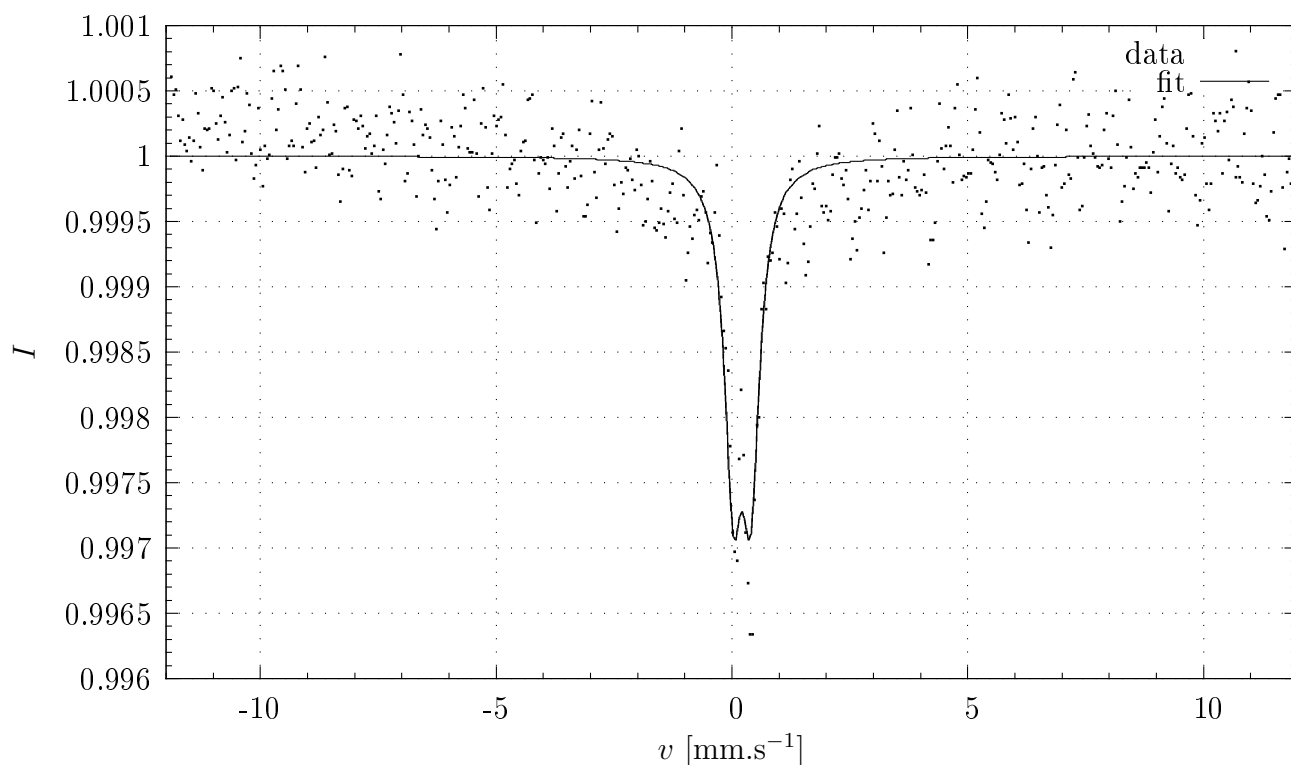
Parametre fitu:

Izomérny posun $\delta = 0,22 \text{ mm.s}^{-1}$ - zodpovedá Fe³⁺

Kvadrupólové štiepenie $\Delta E_Q = 0,28 \text{ mm.s}^{-1}$ - udáva nesymetriu rozloženia elektrónov v okolí jadra

Magnetické štiepenie (sextet) nebol pozorovaný - látka nie je magneticky usporiadaná (príliš malé častice).

Graf 2: Mössbauerovo spektrum vzorky Fe_2O_3



Záver

Boli pripravené nanočastice Fe_3O_4 , u ktorých nie je vylúčené, že počas manipulácie na vzduchu sa oxidovali na maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; rovnaká štruktúra a XRD). Rozmer častíc stanovený z XRD (3-4 nm) zodpovedá údajom v literatúre [1], na snímkoch z TEM sú častice pravdepodobne zobrazené aj s hydrofóbnym obalom.

Literatúra

- [1] Sun S. et al: *Journal of Americal Chemical Society* vol.126 (2004) p.273
- [2] American Mineralogist Crystal Structure Database
(<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>)