

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

И.Б. Бычко, Е.Ю. Калишин, П.Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
Национальной академии наук Украины, проспект Науки 31, 03028, Киев-28

Показана возможность получения наночастиц железа разного размера путем варьирования условий синтеза. Методами электронной микроскопии, ИК спектроскопии и электронной дифракции изучена их морфология и структура. Установлено, что при нанесении наночастиц железа на угольный носитель размер, распределение и строение частиц не меняется.

Введение

Наночастицы железа, как и наночастицы других металлов, характеризуются свойствами, которые отличны от свойств железа в макрокристаллическом состоянии [1 – 3]. В частности, показано, что температура плавления, электропроводимость, энергия активации электронных переходов, каталитическая активность зависят от размера наночастиц железа [1 – 2]. Одной из причин, вызывающих такие изменения в свойствах металлов, могут быть квантово-размерные эффекты, которые проявляются при диаметре частиц менее 20 нм [3]. Следовательно, особый интерес представляет получение наночастиц размером 1 – 20 нм. Наночастицы железа таких размеров могут быть использованы в качестве компонента магнитных носителей, контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, для получения ферромагнитных жидкостей, а также в качестве активного компонента катализаторов [4 – 6]. Наночастицы железа менее 20 нм образуются при разложении $\text{Fe}(\text{CO})_5$, [7 – 9]. Наночастицы железа получают также термическим разложением различных комплексных соединений, например $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{oleate})_2$, $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, или восстановлением соединений железа с образованием коллоидных систем или золей [10 – 17]. Однако основной задачей при разработке этих методов было получение наночастиц железа, возможности контролирования размера наночастиц путем изменения условий синтеза было уделено недостаточно внимания.

В гетерогенном катализе железо применяется как активный компонент, структурный модификатор для процессов Фишера – Тропша, дегидрирования. Однако было показано, что при нанесении наночастиц железа из коллоидного раствора на носитель размер наночастиц увеличивается за счет их агрегации [18].

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза наночастиц железа контролируемого размера и их нанесение на угольный носитель. Наночастицы железа были синтезированы методом разложения олеата железа(II) в органических растворителях в инертной атмосфере [16 – 17]. Полученные наночастицы были охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии, электронной микроскопии и электронной дифракции.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), олеат натрия (99 %), диоктиловый эфир («х.ч.»), дифениловый эфир (х.ч.), гексан (х.ч.), этиловый спирт (96 %).

Синтез Fe(oleate)_2 был проведен по методике, описанной ранее [16 – 17]. Синтез наночастиц железа проводили следующим образом. Навеску олеата железа(II) помещали в 10 мл дифенилового эфира, нагретого до 100°C в инертной атмосфере аргона, после чего при непрерывном перемешивании температура реакционной смеси поднималась до температуры кипения и выдерживалась на протяжении 2 ч. Для выделения наночастиц к раствору добавляли этиловый спирт, после чего образовавшуюся смесь центрифугировали и декантировали. К выделенному после центрифугирования осадку добавляли 20 мл гексана, что приводило к образованию коллоидного раствора наночастиц железа в гексане. Процедуру очистки повторяли 3 – 4 раза. Полученный коллоидный раствор устойчив, и осадок не образуется в течении длительного времени.

С целью получения наночастиц железа различного размера, концентрацию вносимого Fe(oleate)_2 варьировали от 0,08 до 0,3 моль/л. В качестве растворителя использовали дифениловый и диоктиловый эфиры.

Исследование наночастиц железа проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа «ПЭМ-125К» и ИК спектрометра «Perkin Elmer Spectrum One». Размер наночастиц железа определяли по ТЕМ-фотографиям.

Для получения ТЕМ-изображений и электронограмм препараты готовили нанесением капли коллоидного раствора наночастиц в гексане на медную сеточку, покрытую тонкой углеродной пленкой. Для построения диаграмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 600 – 800 частиц. Образец для получения ИК спектров готовили нанесением 5 мл коллоидного раствора наночастиц в гексане на таблетку KBr, после чего для удаления из образца гексана таблетка высушивалась на воздухе в течении 30 мин.

Нанесение наночастиц железа на носитель проводили следующим образом. К навеске угля добавляли коллоидный раствор наночастиц железа в гексане и упаривали до полного высыхания с непрерывным перемешиванием.

Для получения ТЕМ-изображений и электронограмм приготовленный катализатор растирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Далее полученный порошок растворяли в этиловом спирте для получения коллоидного раствора. Образец готовили нанесением капли коллоидного раствора порошка катализатора в этиловом спирте на медную сеточку, покрытую тонкой углеродной пленкой. Для построения диаграмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 600 – 800 частиц.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а приведены ТЕМ-фотографии наночастиц железа, которые образуются при условии, что концентрация олеата железа в реакционной смеси составляет 0,08 моль/л. На рис. 1б показана соответствующая гистограмма распределения частиц по размерам. Электронограмма наноразмерных частиц приведена на рис. 1в. Анализ изображения, приведенного на рис. 1а, показывает, что наночастицы образуются как сферической, так и кубической формы. Из данных, приведенных на гистограмме рис. 1б, следует, что в образце преобладают частицы диаметром 6,0 – 8,0 нм, средний диаметр которых равен 6,8 нм. Анализ приведенной гистограммы показывает также, что распределение наночастиц железа по размерам является гауссовым с относительно небольшим значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 0.9$ нм. Таким образом, синтезированные наночастицы характеризуются узким распределением по размерам. На рис. 1в приведена типичная электронограмма наноразмерных частиц железа. Анализ электронограмм, указывает на существование трех фаз, которые отвечают металлическому bcc-Fe и двум оксидам: Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Рефлексы на электронограмме,

свидетельствуют о наличии в образце металлического железа,

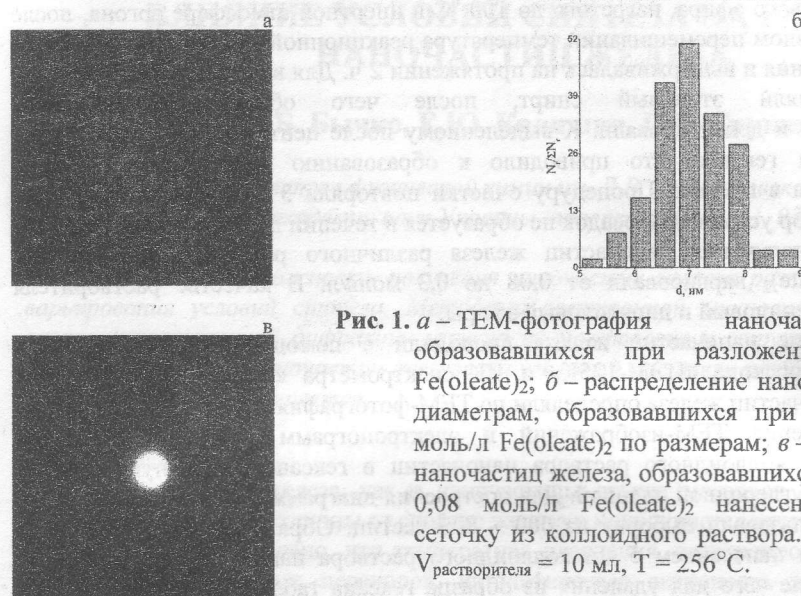


Рис. 1. а – ТЕМ-фотография наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0,08 моль/л $\text{Fe}(\text{oleate})_2$; б – распределение наночастиц железа по диаметрам, образовавшихся при разложении 0,08 моль/л $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ по размерам; в – электронограмма наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0,08 моль/л $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ нанесенных на медную сеточку из коллоидного раствора. Условия синтеза: $V_{\text{растворителя}} = 10$ мл, $T = 256^\circ\text{C}$.

так как наблюдаются интенсивные дифракционные кольца для бсс-Fe (110) и (200). Рефлексы на электронограмме (220), (311), (400), (422), (511), (440) соответствуют кристаллическим решеткам оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В табл. 1 приведены значения среднего диаметра и среднеквадратического отклонения для наночастиц, полученных при различных условиях синтеза. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, размер наночастиц железа зависит от концентрации $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ и природы растворителя, в котором проводится синтез. Так, наночастицы наименьшего размера образуются при разложении 0,08 моль/л олеата железа в диоктиловом эфире. При концентрации $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ меньше чем 0,08 моль/л, образование наночастиц не наблюдается. Увеличение концентрации $\text{Fe}(\text{oleate})_2$, а также изменение растворителя с диоктилового на дифениловый эфир ведет к увеличению размера наночастиц. Таким образом, изменением концентрации прекурсора и сменой растворителя, удастся варьировать размер наночастиц железа в диапазоне 5 – 15 нм.

Таблица 1. Средний диаметр и среднеквадратическое отклонение наночастиц железа, синтезированных при разных условиях.

Растворитель	Концентрация $\text{Fe}(\text{oleate})_2$, моль/л	Средний диаметр наночастиц (d), нм	Среднеквадратическое отклонение диаметров $\sigma(d)$, нм
$\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17}$	0,08	5,4	0,7
$\text{Ph} - \text{O} - \text{Ph}$	0,08	6,8	0,9
$\text{Ph} - \text{O} - \text{Ph}$	0,1	8,0	0,8
$\text{Ph} - \text{O} - \text{Ph}$	0,16	8,4	1,0
$\text{Ph} - \text{O} - \text{Ph}$	0,2	8,9	0,9
$\text{Ph} - \text{O} - \text{Ph}$	0,3	15,0	2,5

Такая зависимость размера образовавшихся наночастиц железа от концентрации прекурсора обусловлена механизмом образования наночастиц. Согласно литературным данным наночастицы образуются, например, вследствие двух последовательных процессов – образования зародышей и их роста [19]. Концентрация зародышей является фиксированной и увеличение размеров наночастиц протекает в результате дальнейшего разложения прекурсора. Следовательно, при увеличении концентрации прекурсора размер наночастиц увеличивается за счет образовавшегося железа. Однако существует определенная пороговая концентрация прекурсора, ниже которой не удастся достигнуть образования зародышей, в результате чего наночастицы не образуются. Аналогичная зависимость размера наночастиц от концентрации прекурсора наблюдалась и ранее, при использовании в качестве прекурсора $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [8].

Влияние растворителя на размер образовавшихся наночастиц обусловлено температурой проведения синтеза. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя, что позволило зафиксировать температуру разложения $\text{Fe}(\text{oleate})_2$. Разложение олеата железа в диоктиловом эфире приводит к образованию наночастиц меньшего размера, по сравнению с дифениловым, что связано с разницей температур кипения диоктилового и дифенилового эфиров ($T_{\text{кип}} (\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}) = 289^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} (\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}) = 256^\circ\text{C}$). Повышение температуры реакционной смеси приводит к уменьшению критического радиуса образования зародышей, вследствие чего увеличивается их общее количество, что приводит к образованию наночастиц меньшего размера при одинаковой концентрации прекурсора [19–20].

Для получения дополнительной информации о строении синтезированных наночастиц был использован метод ИК спектроскопии. На рис. 2 показан типичный ИК спектр наночастиц железа, которые получены при разложении 0,3 моль/л $\text{Fe}(\text{oleate})_2$. Анализ данных, которые приведены на рис. 2, показывает, что в образце наблюдаются деформационные колебания $\text{Fe}-\text{OH}$ (797 ; 690 см^{-1}), колебания связи $\text{Fe}-\text{O}$ в соединении $\text{FeO}(\text{OH})$ (891 см^{-1}) и колебания связи $\text{Fe}-\text{O}$ в оксиде железа(III) (481 ; 605 см^{-1}). Полученные результаты свидетельствуют о существовании на поверхности наночастиц гидроксильных групп, образованных в результате взаимодействия железа с водой и кислородом воздуха.

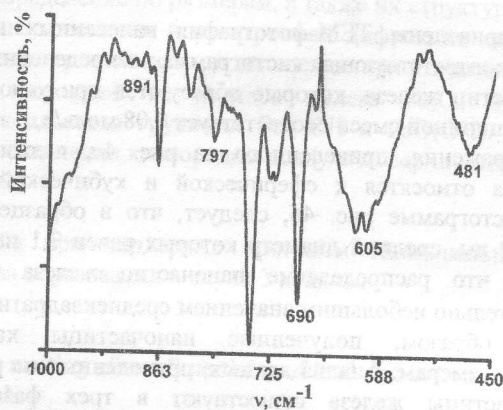


Рис. 2. ИК спектр наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0,08 моль/л $\text{Fe}(\text{oleate})_2$.

Анализ данных электронограмм и ИК спектров свидетельствует о том, что синтезированные наночастицы Fe частично окисляются вследствие взаимодействия с кислородом воздуха и водой.

Результаты проведенных исследований позволили нам предположить структуру наночастиц железа. На рис. 3 приведена схематическое строение наноразмерных частиц железа. В результате термического разложения олеата железа(II) образуются наночастицы металлического железа. Дальнейшее их взаимодействие с кислородом воздуха и водой приводит к тому, что часть поверхностных слоев окисляются и на поверхности образуется оксидная оболочка, которая состоит из оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Анализ данных электронограмм наночастиц железа показывает, что в зависимости от положения пучка электронов удастся зафиксировать существование трех различных фаз, которые отвечают металлическому бсс-Fe и двум оксидам: Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кристаллическим решеткам оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соответствуют следующие рефлексы: (220), (311), (400), (422), (511), (440). Наличие таких рефлексов позволяет нам предположить размер оксидной оболочки, которая окружает металлическое Fe. Если принять во внимание, что каждая плоскость отвечает одному атомарному слою, то, вероятно, окисление металлического железа происходит на глубину не менее 6 атомарных слоев.



Рис. 3. Схема структуры наночастиц железа, которые были синтезированы в результате термического разложения олеата железа(II).

Таким образом, методами электронной дифракции и ИК спектроскопии удалось установить структуру наноразмерных частиц железа. Центр частиц состоит из элементарного железа, окруженного оксидной оболочкой с гидроксильными группами на поверхности.

На рис. 4 приведены ТЕМ-фотография нанесенных на угольный носитель наночастиц железа, соответствующая гистограмма распределения частиц по размерам и электронограмма частиц железа, которые образуются при условии, что концентрация олеата железа в реакционной смеси соответствует 0,08 моль/л.

Анализ изображения, приведенного на рис. 4а, показывает, что нанесенные наночастицы железа относятся к сферической и кубической формам. Из данных, приведенных на гистограмме рис. 4б, следует, что в образце преобладают частицы диаметром 6,0 – 8,0 нм, средний диаметр которых равен 7,1 нм. Анализ гистограммы показывает также, что распределение наночастиц железа по размерам является гауссовым с относительно небольшим значением среднеквадратического отклонения $\sigma = 0,9$ нм. Таким образом, полученные наночастицы характеризуются узким распределением по размерам. Анализ данных, приведенных на рис. 4в, показывает, что нанесенные наночастицы железа существуют в трех фазах, которые отвечают металлическому бсс-Fe и двум оксидам: Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Сравнение данных, приведенных на рис. 1 и 4 показывает, что при нанесении наночастиц железа из коллоидного раствора на угольный носитель размер наночастиц и их распределение по размерам не меняется. Кроме того, анализ электронограмм наночастиц железа в коллоидном растворе и нанесенных наночастиц (рис. 1в и 4в) свидетельствует о том, что при нанесении наночастиц на уголь строение наночастиц не

меняется. Наночастицы Fe на угольном носителе находятся в виде 3 фаз: металлического бсс-Fe и двух оксидов Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

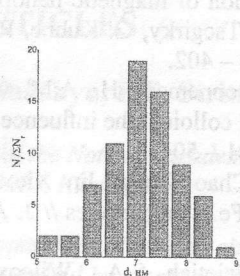
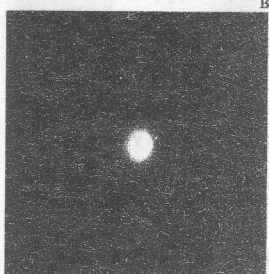


Рис. 4. а – ТЕМ-фотография нанесенных на уголь наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0,08 моль/л $\text{Fe}(\text{oleate})_2$; б – распределение нанесенных наночастиц железа по диаметрам; в – электронограмма нанесенных наночастиц железа.



Выводы

Таким образом, в данной работе показана возможность получения наноразмерных частиц железа путем термического разложения прекурсора. Изменением концентрации и температуры разложения прекурсора удастся варьировать их размер. Синтезированные наночастицы Fe характеризуются узким гауссовым распределением по диаметрам. Сравнение данных просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции указывает, что при нанесении наноразмерных частиц железа на угольный носитель их размер, распределение по размерам, а также их структура не меняется.

Методами ИК спектроскопии и электронной дифракции определена структура наночастиц железа. Центр частицы состоит из элементарного железа, которое покрыто оксидной оболочкой, состоящей из оксидов железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а также поверхностными гидроксильными группами Fe-OH и FeO(OH). Оксидная оболочка образуется в результате окисления кислородом воздуха поверхностных атомарных слоев железа.

Работа выполнена при поддержке программ Национальной академии наук Украины и Министерства образования и науки Украины.

Литература

1. Coombes C.J. The melting of small particles of lead and indium // J. Phys. F – 1972. – V. 2, N. 3. – P. 441.
2. Cobalt particle size effects in the fischer-tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts / G.L. Bezemer, J.H. Bitter, P. Herman et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, N. 12. – P. 3956 – 3964.
3. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals / R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, et al. // J. Mater. Chem. – 2004. – V. 14, N. 4. – P. 661 – 668.

4. Jorgensen F. The complete handbook of magnetic recording. McGraw Hill. – N. Y. – 1995.
5. In vivo evaluation of magnetic nanoparticles for use as a tumor contrast agent / L.X. Tiefenauer, A. Tscgirky, G. Kuhne, R.Y. Andres // *Magn. Reson. Imaging.* – 1996. – N. 14. – P. 391 – 402.
6. Paulus P.M., Bonnemann H., A.M. van der Kraan. Magnetic properties of nanosized transition metal colloids: the influence of noble metal coating // *Eur. Phys. J. D.* – 1999. – N. 9. – P. 501 – 504.
7. Sheng Peng, Chao Wang, Jin Xie, Shouheng Sun. Synthesis and Stabilization of Monodisperse Fe Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – N. 128. – P. 10676 – 10677.
8. Farrell D., Majetich S.A., Wilcoxon J.P. Preparation and Characterization of Monodisperse Fe Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N. 40. – P. 11022 – 11030.
9. Choi C.J., Tolochko O., Kima B.K.. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation // *Mat. Lett.* – 2002. – № 56. – P. 289 – 294.
10. Monodisperse metallic iron nanoparticles synthesized from noncarbonyl complex / S. Yamamuro, T. Ando, K. Sumiyama, et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 43, N. 7A. – P. 4458 – 4459.
11. Sun S., Zeng H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – N. 124. – P. 8204 – 8205.
12. Sonochemical synthesis of amorphous nanoscopic iron(III) oxide from $\text{Fe}(\text{acac})_3$ / J. Pinkas, V. Reichlova, R. Zboril et al. // *Ultrasonics Sonochemistry.* – 2008. – V. 15, N. 3. – P. 257 – 264.
13. Superlattices of iron nanocubes synthesized from $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ / F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens et al. // *Science* – 2004. – V. 303. – P. 821 – 823.
14. J.A. Lopez Perez, M.A. Lopez Quintela, J. Mira, J. Rivas, S.W. Charles. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, № 41. – P. 8045 – 8047.
15. Martino A., Stoker M., Hicks M. The synthesis and characterization of iron colloid catalysts in inverse micelle solutions // *Appl. Catal. A: General.* – 1997. – № 161. – P. 235 – 248.
16. Preparation of aqueous dispersion of colloidal α -Fe nanoparticle by phase transfer / H.G. Cha, Y.H. Kim, C.W. Kim, Y.S. Kang // *Sensors and Actuators B.* – 2006. – V. 126, № 1. – P. 221 – 225.
17. Preparation of monodisperse Co and Fe nanoparticle using precursor of M^{2+} -oleate₂ (M = Co, Fe) / D.K. Lee, Y.H. Kim, X.-L. Zhang, Y.S. Kang // *Curr. Appl. Phys.* 6. – 2006. – P. 786 – 790.
18. Deposition of iron nanoparticles onto multiwalled carbon nanotubes by helicon plasma-enhanced, chemical vapor deposition / O.J. Yoon, S.M. Kang, S.M. Moon et al. // *J. Non-Crystall. Sol.* – 2007. – V. 353. P. 1208 – 1211.
19. Pamplin B. R. *Crystal Growth.* Pergamon Press. – N. Y., 1975.
20. C.B. Murray, C.R. Kagan, M.G. Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 2000. – V. 30. – P. 545.

THE EFFECT OF EXPERIMENTAL CONDITIONS ON THE SIZE-CONTROLLED SYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES

I.B. Buchko, Ye.Yu. Kalishyn, P.E. Strizhak

L.V. Pisarzhevsky Institute of physical chemistry of the National academy of science of Ukraine
pr. Nauki 31, 03028, Kiev-28

The preparation of monodisperse Fe nanoparticles of various sizes by varying synthesis conditions is reported. Nanoparticles have been studied by transmission electron microscopy, IR spectroscopy, and electron diffraction. It was shown that Fe nanoparticles do not change its size, distribution, and structure after impregnation of support.

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА РОЗМІР НАНОЧАСТИНОК ЗАЛІЗА

І.Б. Бичко, Є.Ю. Калішин, П.Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
проспект. Науки 31, 03028, Київ-28

Показана можливість отримання наночастинок заліза різного розміру шляхом варіювання умов синтезу. Методами електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії та електронної дифракції вивчено їх морфологію та структуру. Знайдено, що при нанесенні наночастинок заліза на носії розмір, розподіл та будова не змінюється.