

SZUPERPARAMÁGNESES NANORÉSZECSKÉK SZINTÉZISE ÉS ALKALMAZÁSA NANOKOMPOZITOK FEJLESZTÉSE SORÁN

SYNTHESIS AND APPLICATION OF SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES DURING OF DEVELOPMENT NANOCOMPOSITES

ILOSVAI Mária Ágnes¹, PEKKER Péter², KRISTÁLY Ferenc³, VANYOREK László⁴

¹egyetemi hallgató, ilosvaiagnes001@gmail.com

¹Kémiai Intézeti Tanszék, Miskolci Egyetem

²tudományos munkatárs, pekkerpeter@gmail.com

²Ásványtani és Földtani Intézet, Miskolci Egyetem

³tudományos munkatárs, askkf@uni-miskolc.hu

³MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolci Egyetem

⁴adjunktus, vanyorekl@gmail.com

⁴Kémiai Intézeti Tanszék, Miskolci Egyetem

Kivonat: Munkánk során előállítottunk magnetit nanorészecskéket, amelyeket két kompozit anyag elkészítése során használtunk fel. Az egyik kompozitanyag olyan poliuretán hab volt, amely mágneses tulajdonsággal rendelkezik a benne elosztatott magnetit nanorészecskékeknek köszönhetően. A mágneses poliuretán alkalmas lehet árnyékoló tulajdonságú csomagolóanyagok gyártására, elektromágneses zajcsökkentés céljából. A magnetit további felhasználási lehetősége olyan adszorbensek előállítására, amelyek a szennyező komponensek eltávolítása után mágneses tér segítségével szeparálhatók a tisztított vízmintától. Ilyen adszorbens az általunk előállított nitrogén dópolt bambuszszerkezetű szén nanocső (BCNT), amely a rajta kialakított magnetit részecskék miatt mágnesezhető, vizes közegben hatékonyan diszpergálható. Az előállított nanokompozitokat jellemeztük SEM, TEM, EDX, valamint FTIR módszerekkel.

Kulcsszavak: nanorészecskék, magnetit, PUR, SEM

Abstract: In our work, we prepared magnetite nanoparticles, which used for synthesis of two kind composites. One of the composite is so polyurethane foam, which have magnetic behavior owing to the dispersed magnetite nanoparticles. The magnetic polyurethane can be suitable as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. Further possible application of magnetite during production of adsorbents which removable along with adsorbed pollutants from purified water by using magnetic field. Such an adsorbent is the nitrogen doped bamboo like carbon nanotube by magnetite nanoparticles on their surface, this are easily removable, and well dispersible in water. The as synthesized nanocomposites were characterized by SEM, TEM, EDX and FTIR techniques.

Keywords: nanoparticles, magnetite, PUR, SEM

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A nanorészecskék kicsiny méretű, környezetüktől jól elkülönülő objektumok. Általánosan elfogadott definíció szerint nanorészecskéknek azokat az anyagokat szokás nevezni, amelyeknek mérete legalább két dimenzióban az 1 és 100 nm közötti tartományba esik [1].

A vas a természetben széles körben megtalálható, II-es és III-as oxidációs formája számos vas-oxidot, vas-hidroxidot és vas-oxid-hidroxidot képez, ilyen például a ferromágneses tulajdonságú magnetit (Fe_3O_4) és a maghemit ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) [2], II-es és III-as oxidációs állapotú vasionokat is tartalmaz. Rácsát az oxigénre vonatkoztatva tetraéderes (Fe^{2+}) és oktaéderes (Fe^{3+}) szimmetriájú vasionok alkotják. A magnetit oxidáció hatására maghemitté alakul [3-5].

A vas-oxidokat számos területen felhasználják. Ilyen például a gyógyszeripar, biológiai-, geokémiai-, (környezeti) kémiai-, ipari kémiai technológiai stb. területek [2].

A nanoméretű részecskéket főleg az orvosbiológia és a vegyipar használja fel. A nanorészecskékből azok a fontosak, amelyeknek vagy nincs, vagy csak minimális a toxikus hatásuk (ilyen anyag például a magnetit) [6].

A magnetit nanorészecskéket számos módszerrel elő lehet állítani, például: mikroemulziós módszerrel, precipitációs (kicsapásos) módszerrel (fajtái: ko-, oxidációs- és redukciós-precipitáció), szonokémiai módszerrel. Ezek közül a precipitációs szintézis kedvelt, mert egyszerű eszközökkel, vizes közegben nagyobb mennyiségű magnetitet lehet előállítani [7].

A legáltalánosabb módszer a bevonatmentes magnetit szintézisére a ko-precipitációs módszer [8]. Tóth és munkatársai ezzel a módszerrel állítottak elő magnetit nanorészecskéket, $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ és $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ tömény oldatából NaOH-dal történő kicsapással [7].

Kuzmann és munkatársai a magnetit előállításához egy korábbi módszert módosítottak, mellyel 30-50 nm átmérőjű részecskéket állítottak elő. A $\text{FeO}(\text{OH})$ -t olajsavval elegyítették, majd néhány cikluson át etanolos kicsapással szeparálták, ezután pedig egy szilícium-dioxid burkot alakítottak ki a vasmag felületén. A kapott magnetitek jó mágneses tulajdonságokkal rendelkeztek (felhasználásnál nem volt toxikus hatásuk) [9].

Lee és csapata a szonokémiai módszert alkalmazták a magnetit előállítására. Az eljárás során $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ és $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ kevertek össze, ultrahangfürdőben kezelték, majd NH_4OH -t adtak a rendszerhez, mely során fekete részecskék jelentek meg. A részecskéket anionmentesre mosták, megszáritották, majd ecetsav-kitozán oldattal elegyítették, ezt követően ismét ultrahangfürdős kezelés következett. A kezelés után lecentrifugálták az elegyet. A ferrofluidot ezután az alkáli oldat (NaOH /etanol/víz) felületére porlasztották, ahol mikro-gömbök keletkeztek. A kapott magnetit átlagosan 15 nm-es átmérőjűek lettek, a mikro-gömb komplex jó mágneses tulajdonságokkal rendelkezett, mely lehetővé teszi a jobb képalkotást [10].

Munkánk során mágneses tulajdonságú polimerek előállításával, illetve magnetit és szén nanocsövek komplex rendszerével is foglalkoztunk. Az irodalomban ezek előállítására is találunk módszereket.

Kutatók Fe_3O_4 /poliuretán (PUR) kompozitot hoztak létre, valamint ezeket adalékolták egyéb töltőanyagokkal, mint pl. talkum, az előállított nanokompozitok mágneses tulajdonsággal rendelkeztek [11-13]. Ezek a mágneses tulajdonságú polimerek árnyékolásra, elektromágneses zajcsökkentésre használhatók.

A mágneses nanorészecskék egy másik felhasználási területe a mágneses elven működő elválasztás, amely jól használható veszélyes szennyezőket megkötő adszorbensek, vizes diszperzióikból történő eltávolítására. A szén nanocsövek jó adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért alkalmasak lehetnek mágnesezhető adszorbensek előállítására, erre találunk példát a szakirodalomban [14].

2. A MAGNETIT TARTALMÚ KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA

2.1. Felhasznált anyagok és módszerek

A magnetit előállításához vas (II)-szulfát ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) és vas (III)-klorid ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) sókat használtunk (Reanal), a lecsapószerként nátrium-hidroxid oldatot alkalmaztunk (Merck). A poliuretán hab előállításához Ongronat XP-1003 metilén-difenil-diizocianátot (Wanhua Borsodchem Zrt.) és BCTH 1001 poliolt (Wanhua Borsodchem Zrt.) használtunk. Nitrogén dópolt bambusz szerkezetű szén nanocsövet (BCNT) használtunk, amely CCVD eljárással (katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás), butilaminból kiindulva készült, Ni/MgO

katalizátoron 700 °C szintézis hőmérsékleten.

Az előállított anyagok vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM) használtunk, segítségével megvizsgálhattuk az anyagok morfológiai jellemzőit, részecskeméretét, utóbbit transzmissziós üzemmódban végeztük, meghatároztuk a termék elemösszetételét energiadiszerzív röntgenspektroszkópiával (EDX). A SEM vizsgálatok és az elemanalízis EDAX DX4 spektrométerrel felszerelt, AMRAY 1830I típusú, elektronmikroszkóp segítségével történtek.

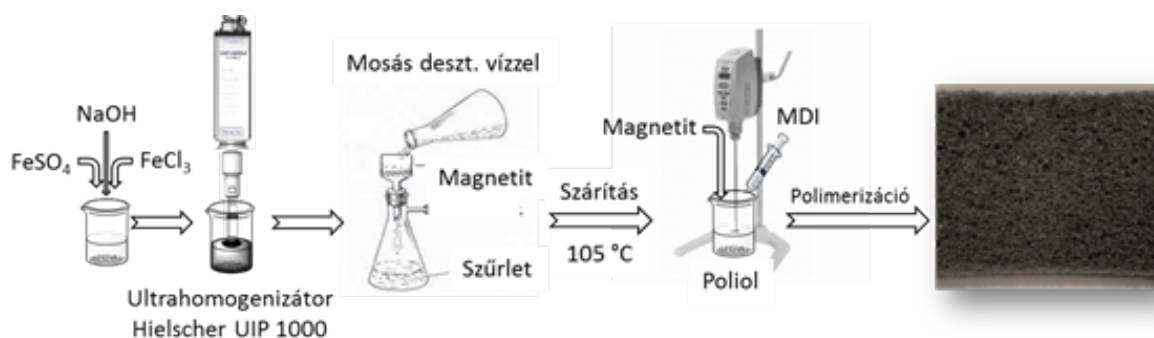
Fourier Transzformációs Infravörös (FTIR) spektroszkópiával is megvizsgáltuk mintáinkat. Az FTIR spektrumok alapján tudtuk alátámasztani az egyes kompozitokban felhasznált adalékok jelenlétét. A mérésekhez Bruker Vertex 70 spektrométert használtunk. A spektrumokat ATR (gyengített teljes reflexiós) feltét alkalmazásával, 600-4000 cm⁻¹ hullámszám tartományban vettük fel, 4 cm⁻¹ felbontás mellett, 16 s⁻¹ pásztázási sebességgel.

2.2. Magnetit/PUR kompozit előállítása

A magnetit előállítását úgy végeztük, hogy 76,5 g FeSO₄×7H₂O és 135,5 g FeCl₃×6H₂O vizes oldatához nátrium-hidroxid oldatot (100 g NaOH/200 ml deszt. víz) adagoltunk állandó keverés mellett, majd ezt ultrahomogenizátor segítségével homogenizáltuk, 10 percen keresztül (1. ábra). Az előállított magnetit diszperziót vákuumszűrőn szűrtük, és desztillált vízzel mostuk, az el nem reagált lúgot, valamint a melléktermékként keletkezett nátriumsók eltávolítása céljából. A reakció az alábbi reakcióegyenlet alapján játszódott le.



A terméket egy éjszakán keresztül szárítószekrényben szárítottuk 105 °C hőmérsékleten. A száraz magnetitet dörzsmozsárban porítottuk. A magnetitből 12 g-ot adagoltunk 75 g poliolhoz, majd el diszpergáltattunk keverőmotor segítségével, nagy keverési sebesség mellett 42 g metil-difenil-diizocianátot (MDI), majd 10 s ideig kevertettük, ezt követően azonnal kiöntöttük a reakcióelegyet egy alacsony falú polietilén (PE) tálcára, ahol lejátszódott a polimerizáció. Egy nap elteltével a mágneses tulajdonságú PUR habot leválasztottuk az öntőformaként használt tálcáról.

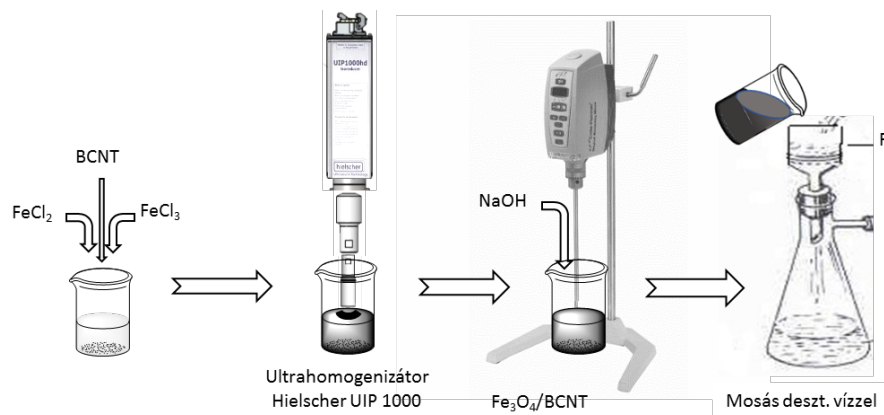


1. ábra. A magnetit/PUR kompozit előállításának folyamata

2.3. Magnetit/BCNT kompozit előállítása

A magnetit nanorészecskéket a szén nanocsövek felületén állítottuk elő, oly módon, hogy 7,65 g FeSO₄×7H₂O és 13,55 g FeCl₃×6H₂O vizes oldatában 5g szén nanocsövet oszlattunk szét ultrahomogenizátor segítségével (2. ábra). A 10 perc ultrahangos kezelést követően

nátrium-hidroxid oldatot (9,9 g NaOH/100 ml deszt. víz) adtuk az elegyhez állandó, intenzív kevertetés mellett. A kevertetést 30 perc elteltével leállítottuk, majd a terméket vákuumszűrőn leszűrtük és a desztillált vizes mosást követően szárító szekrénybe helyeztük egy éjszakára, 105 °C-ra. A száraz nanokompozitot FTIR és SEM módszerekkel jellemeztük.

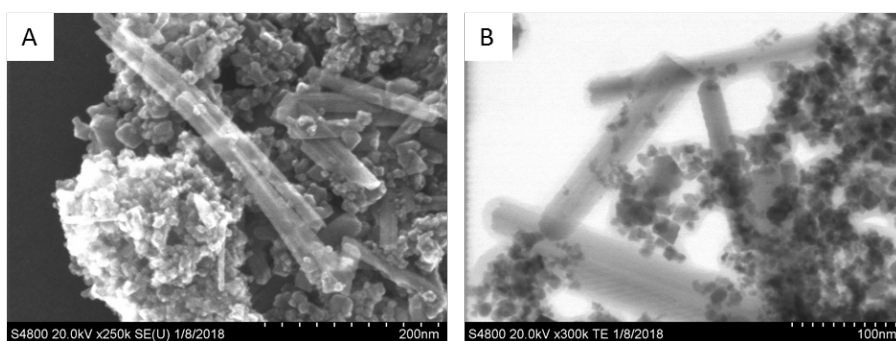


2. ábra. A magnetit/BCNT kompozit előállításának folyamata

3. A MAGNETIT TARTALMÚ KOMPOZITOK JELLEMZÉSE

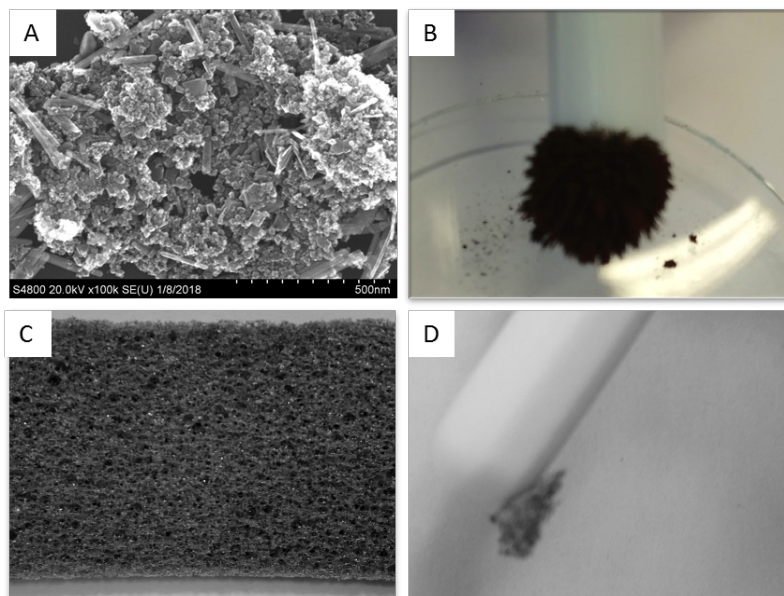
3.1. Magnetit/PUR hab jellemzése

A PUR alapú nanokompozit előállításához készített magnetit nanorészecskék jellemzésére pásztázó elektronmikroszkópiát alkalmaztunk (SEM), amely vizsgálatok során transzmissziós üzemmódban is lehetőség volt felvételeket készíteni (TEM). A SEM és TEM felvételeken jól láthatók a szemcsés megjelenésű részecskék mellett rúd formájú objektumok is, amelyek szintén jellemző kristályformái a magnetitnek (3. ábra). A rudak hossza meghaladja a 100 nm-t, míg a magnetit részecskék átmérője 5-40 nm közé tehető, a TEM felvételek méretskálája alapján.



3. ábra. A magnetit részecskék SEM (A) és TEM (B) felvétele

A magnetit nanorészecskék (4/A ábra), mint az elvárható rendelkeznek mágneses tulajdonsággal (4/B ábra). A felhasználásukkal készített poliuretán lágyhab, barna színű, a polimerizációs folyamat teljesen végbement, a cellaméretük viszonylag egyenletes eloszlásúak (4/C ábra), a hab szintén mágneses tulajdonságokkal rendelkezik (4/D ábra).

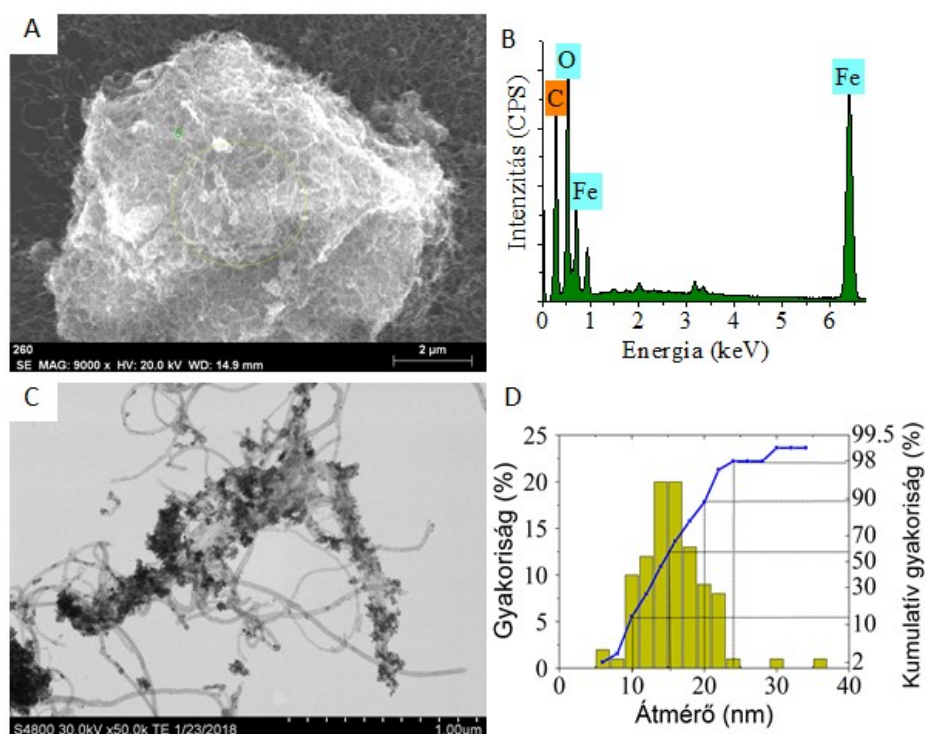


4. ábra. A magnetit részecskék SEM felvétele (A) és mágnesezhetősége (B), a magnetit/PUR hab felvétele (C) és mágnesezhetősége (D)

3.2. Magnetit/BCNT kompozit jellemzése

A kompozitról készült SEM felvételen is látható, a szén nanocsövek szálak szerkezete (5/A ábra). A pásztázó elektronmikroszkóp energiadiszperzív röntgenspektrométere lehetővé tette számunkra, hogy a mintáról készült röntgenspektrum segítségével elemösszetétel vizsgálatot végezzünk (5/B ábra). Az EDS spektrumon megjelenik nagy intenzitással a vas és az oxigén sáv, amely a vas-oxid jelenlétére utal, a szénre jellemző csúcs a szén nanocsövektől származtatható.

Image J program segítségével méreteloszlás vizsgálatot végeztünk az előállított magnetit nanorészecskéken. A mérések során transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételeket használtunk, a méretek kiszámítása pixelarányok alapján történt, a mikrográfon látható méretskálát alapul véve (5/C ábra). Az eloszlás diagramon jól látható, hogy a minta heterodiszperz eloszlást mutat (5/D ábra). A részecskék jelentős hányada 4 és 25 nm közötti átmérővel rendelkezik. Az átlagos részecskeméret 15,4 nm volt, legkisebb méretű részecske 4,7 nm, a legnagyobb részecskeméret 35,1 nm átmérőt mutatott. A kumulatív eloszlás függvény elemzését követően megállapítható, hogy a részecskék 13 %-a 4-10 nm közötti méretű, a 10-15 nm közötti tartomány a részecskék mennyiségének 45 %-át teszi ki. A részecskék 31 %-a 15-20 nm átmérővel rendelkezik, a 20 és 25 nm közötti frakció a részecskék számának csupán 10 %-a. A mintában megtalálhatók voltak, kis számban (3 %) 30-37 nm közötti mérettel rendelkező részecskék is.

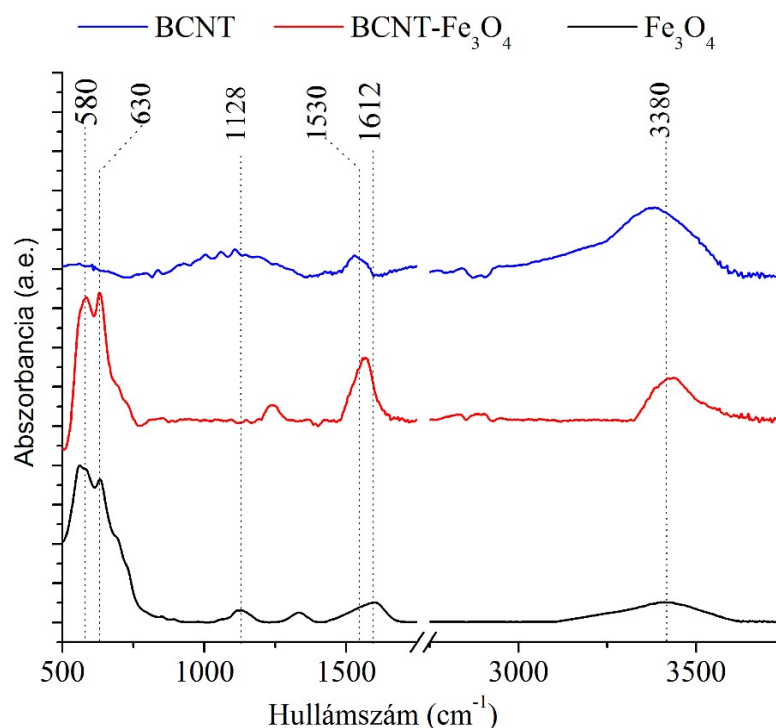


5. ábra. A magnetit/BCNT SEM felvétele (A) és EDX spektruma (B), a magnetit/BCNT TEM felvétele (C) a részecskék méreteloszlása (D)

A nanokompoziton végeztünk infravörös spektroszkópiai vizsgálatokat azért, hogy bizonyítsuk a vas-oxid részecskék jelenlétét a mintában (6. ábra). A magnetit spektrumán beazonosítható Fe-O közötti vegyértékrezgés jellemző sávja 630 cm^{-1} hullámszám értéknél. Az 580 cm^{-1} inverz centiméternél megjelenő sáv a vas-hidroxid jelenlétére utal. 1128 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sáv a vas-oxid-hidroxid ($\text{FeO}(\text{OH})$) hidroxil csoportjának vegyértékrezgésétől származik. Megtalálható az adszorbeált víz βOH rezgése 1620 cm^{-1} hullámszámnál, az OH csoport deformációs rezgése 3380 cm^{-1} értéknél mutat abszorpciós maximumot.

A BCNT jellemző elnyelési sávjait megtaláljuk 1530 cm^{-1} értéknél, ez a szén nanocsövek vázrezgése ($\text{vC}=\text{C}$). A nanocsövek szerkezete bizonyos mértékben oxidálódik a savas tisztítási eljárás során, ezért tartalmaznak hidroxil vagy karboxil csoportokat is. A $\text{vC}=\text{O}$ rezgés 1107 cm^{-1} -nél mutat elnyelést, a vO-H 3382 cm^{-1} hullámszámnál abszorbeál.

A magnetit-BCNT kompozit spektrumán megtalálhatók a magnetitre és a nanocsőre jellemző sávok. Az 1580 cm^{-1} értéknél látható sáv maximuma nem egyezik meg sem a magnetit, sem a BCNT esetében meghatározott értékekkel. A sávok ilyen jellegű eltolódása a magnetit részecskék és a szén nanocsövek közötti adszorpciós kölcsönhatásokra utal.



6. ábra. A BCNT-Fe₃O₄ kompozit és az összetevők FTIR spektruma

4. ÖSSZEGZÉS

Munkánk során előállítottunk nagy diszperzitásfokú szuperparamágneses nanorészecskéket nagy hatékonyságú ultrahangos kezeléssel kombinált ko-precipitációs eljárással. Az előállított nanorészecskék morfológiai vizsgálatára elektronmikroszkópiát használtunk, és a TEM felvételek jól mutatják, hogy sikerült magnetit nanorudakat is előállítanunk a nanorészecskék mellett. Felhasználva a magnetit nanorészecskéket előállítottunk PUR alapú mágneses nanokompozitokat, illetve szén nanocsöveket kombináltunk magnetittel. A PUR alapú nanokompozitokat elektromágneses zajcsökkentésre lehet felhasználni. A szén nanocsöveken kialakított mágneses nanorészecskékkel olyan mágneses adszorbenst alakítottunk ki, ami alkalmas lehet szerves vegyületek, nehézfémionok eltávolítására. A mágneses tulajdonságú adszorbenst jellemeztük FTIR módszerrel, és megállapítottuk, hogy a szén nanocsövekre jellemző C=C vegyérték rezgési sáv maximumának eltolódása, a magnetit és a szén nanocső közötti kölcsönhatásra utal.

5. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] **European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General:** *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, (SCENIHR), Directorate C - Public Health and Risk Assessment C7 - Risk assessment.* 2006.
- [2] **Tóth, I-Y., Veress, G., Szekeres, M., Illés, E., Tombácz, E.:** *Magnetic hyaluronate hydrogels: preparation and characterization.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 380, p. 175-180, 15 April 2015, DOI 10:1016/2014.10.139

- [3] **Cornell, R.M., Schwertmann, U.:** *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.* VCH, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30274-3
- [4] **Bigham, J.M., Fritzpatrick, R.W., Schulze D.G. in Dixon, J.B., Schulze, D.G. (Eds.):** *Soil Mineralogy with Environmental Applications.* SSSA, Madison, Wisconsin, 2002
- [5] **Pápay, L.:** *Kristálytani, ásványtani, kőzettani ismeretek.* JATEPress, Szeged, 1994, ISBN: 9789634827900
- [6] **Juhászné, Sz-A., Baumli, P.:** *Vas-oxid nanorészecskék előállítási lehetőségei kloridokból,* Anyagmérnöki tudományok, Volume 37, p.157-164, 2012, ISSN 2063-6784, Támop-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001
- [7] **Tóth, I.:** *Méretvariált magnetit nanorészecskék előállítása és felületmódosítása polianionos védőrétegekkel,* Doktori (Ph.D.) értekezés, Szegedi Tudományegyetem, 2013, Doktori témavezetők: Dr. Tombácz Etelka, Dr. Illés Erzsébet
- [8] **Figuerola, A., Di Coratob, R., Mannaa, L., Pellegrino, T.:** *From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications.* Pharmacological Research, Volume 62, p. 126–143, 2010, doi:10.1016/j.phrs.2009.12.012
- [9] **Kunzmann, A., Andersson, B., Vogt C., Feliu, N., Ye, F., Gabrielsso, S., Toprak, M. S., Buerki-Thurnherr, T., Laurent, S., Vahter, M., Krug, H., Muhammed, M., Scheynius, A., Fadeel, B.:** *Efficient internalization of silica-coated iron oxide nanoparticles of different sizes by primary human macrophages and dendritic cells.* Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 253, p. 81–93., 2011, DOI: 10.1016/j.taap.2011.03.011
- [10] **Lee, H. S., Kim, E. H., Shao, H., Kwak, B. K.:** *Synthesis of SPIO-chitosan microspheres for MRI-detectable embolotherapy.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 293, p. 102–105., 2005, ISSN 2063-2142
- [11] **Meiorin, C., Muraca, D., Pirota, K., Aranguren, M., Mosiewicki, M.:** *Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles,* European Polymer Journal, Volume 53, p. 90-99., 2014. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.018
- [12] **Santos, L.M., Ligabue, R., Dumas, A., Le Roux, Ch., Micoud, P., Meunier, J-F., Martin, F., Einloft, S.:** *New magnetic nanocomposites: Polyurethane/ Fe₃O₄-synthetic talc,* European Polymer Journal, Volume 69, p. 38–49., 2015, DOI 10:1016/j.eurpolymj 2015.05.026
- [13] **Karat, P., Anuvat, S.:** *Magneto-electro-responsive material based on magnetite nanoparticles/polyurethane composites,* Materials Science and Engineering, Volume 61, p. 312–323., 2016, DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.014.
- [14] **Abdalla, A. M., Ghosh, S. and Puri, I. K.:** *Decorating Carbon Nanotubes with Co-precipitated Magnetite Nanocrystals,* Diamond and Related Materials, Volume 66, p. 90–97, 2016, DOI: 10.1016/j.diamond.2016.04.003.