

**SZINTETIZÁLT MAGNETIT NANORÉSZECSKÉK MÉRETÉNEK ÉS
ALAKJÁNAK SZABÁLYOZÁSA**

PhD értekezés tézisei

Készítette:

Nyirő-Kósa Ilona

okleveles környezetkutató

Kémiai és Környezettudományok Doktori Iskola

Témavezető:

Dr. Pósfai Mihály

egyetemi tanár

Pannon Egyetem

Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék

2010

BEVEZETÉS, CÉLOK

A magnetit (Fe_3O_4) nanokristályok mérete, alakja és összetétele az ásványtan különböző kutatási területeinek egyik fontos témája. A geofizikai és geológiai kutatás ásványtani eszköze a kőzetalkotó magnetit ásványszemcsékben megőrzött mágnesség mérése, amellyel megállapítható a kőzet relatív kora illetve a Föld mágneses pólusainak korábbi elhelyezkedése. Magnetit a természetben mindenütt jelen van (talajban, kőzetekben, tavakban és folyókban, a tenger aljzatán, a levegőben és az élőlényekben), legtöbbször nanoméretes kristályok formájában, melyek nagy fajlagos felületük révén jó adszorbensek. A vas-oxidok szennyezés hatására bekövetkező pH, eH, hőmérséklet változására sokszor érzékenyen reagálnak, melynek vizsgálata a környezeti ásványtanhoz kapcsolódik. A biomineralógia területén kutatók az élőlények által közvetlenül vagy közvetve képzett magnetit kristályok sokszor különleges tulajdonságait vizsgálják. Az anyagtudomány a különböző nanotechnológiai alkalmazások céljából mesterségesen előállított magnetittel is foglalkozik. Az utóbbi évtized magnetit kristályokkal kapcsolatos kutatásait fellendítette az a vita, melyet a Marsról származó ALH84001 meteoritban talált magnetit kristályok szerves vagy szervesetlen eredete váltott ki (Gibson és tsai, 2001; Buseck és tsai, 2001). Ennek következtében számos tanulmány foglalkozott biogén és szervesetlen eredetű magnetit kristályok tulajdonságaival. Felmerült a kérdés, hogy a különböző reakciókörülmények hogyan hatnak a szintetizált magnetit fizikai tulajdonságaira. Felmerült a kérdés, hogy lehetséges-e szintetikus úton, szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten a természetes, biogén kristályokhoz hasonlóan speciális morfológiával rendelkező egyöntetű magnetit részecskéket előállítani, hiszen a különleges morfológiájú magnetit kristályoknak érdekes mágneses tulajdonságai is lehetnek.

A magnetit nanokristályok technológiai alkalmazásánál kulcsfontosságú a szabályozott, egységes méretű részecskék előállítása. Nanoszemcsés magnetitet használnak a mágneses adattárolók fejlesztéséhez, orvostudományban orvosi képalkotó eljárásokhoz (MRI), valamint kísérleti fázisban van olyan alkalmazások fejlesztése, melyek a kristályok mágneses tulajdonságát kihasználva célzott hatóanyag bevitelt és mágneses hipertermiás kezelést tennének lehetővé. A mágneses nanokristályok a környezetvédelemben is számos területen alkalmazhatók.

A viszonylag gyors és olcsó szintézis módszerek széles méret- és alakeloszlást eredményeznek (Schwertmann és Cornell, 2000). Ezzel szemben a nanotechnológiai alkalmazások többsége szabályozott alakú és méretű részecskéket, valamint olyan kompozitok előállítását igényli, melyeket szerves anyagok és szervesetlen magnetit

nanorészecskék kombinációjával hoznak létre. Ilyen anyagok előállítására biomimetikus szintetizálási eljárások léteznek.

Valamennyi biomimetikus eljárás része az a csapadékképződési reakció, mellyel magnetit kristályokat állítunk elő szervesetlen komponensekből. Munkám fő célja, hogy vizsgáljam és összevegyem a különböző, tisztán szervesetlen illetve szerves adalékanyagokat is felhasználó csapadékképződési folyamatok hatását a nanoméretű magnetit kristályok méretére és alakjára. Az irodalomból megismert recepteket felhasználva, azokat sok esetben jelentősen módosítva, új módszereket fejlesztve, adalékanyagokkal kiegészítve állítottam elő magnetitet. A kísérletek során változtattam a reagensek típusát, koncentrációit, az oldószert, a pH-t, a hőmérsékletet, az atmoszférát és az adalékanyagokat. Nagy hőmérséklet és nyomás alkalmazását kerültem a szintéziseknél, a hőmérséklet-érzékeny szerves anyagok használata miatt.

A magnetit szintézisek során felmerült, hogy a magnetithez hasonló tulajdonságokkal rendelkező, annak szerkezetével rokon, vashiányos spinell szerkezetű maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is jelen van-e a mintákban. A magnetit szintetizálással foglalkozó tanulmányok jelentős része nem foglalkozik a magnetit és a maghemit megkülönböztetésével, és a maghemit kristályszerkezetének vizsgálatával kapcsolatban az irodalomban különböző, olykor egymásnak ellentmondó eredményeket olvashatunk. Ezért munkámban foglalkoztam a nanokristályos magnetit és maghemit megkülönböztetésének lehetséges vizsgálati módszereivel, és szelektált-területű elektrondiffrakciós (SAED) és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) felvételek segítségével vizsgáltam a maghemit kristályszerkezetét.

A maghemit mellett a szintézisek során egyéb vas-oxid fázisok is keletkezhetnek a reakciókörülményektől függően. Számos tanulmány foglalkozott már a különböző vas-oxidok jellegzetességeinek vizsgálatával. Az utóbbi években az *elektron-energiavesztési spektroszkópia* (*electron energy-loss spectroscopy, EELS*), mint egy lehetséges vizsgálati módszer előtérbe került, hiszen lehetőséget ad arra, hogy információt nyerjünk nanoméretű anyagok kémiai összetételéről, a spektrum finomszerkezet pedig információt hordoz az atomi környezetről és állapotáról. Vas-oxidok EELS vizsgálatáról több tanulmány is készült (Colliex és tsai, 1991; Krivanek és Paterson, 1990), de ezek a munkák nem foglalkoztak például a kőzetekben szintén gyakran előforduló goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) és lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) spektrumaival, illetve azzal, hogy a szerkezetileg egymással szoros kapcsolatban álló magnetit és maghemit egymástól megkülönböztethető-e pusztán az EELS alkalmazásával. Az EELS spektrumok információtartalma lényegesen függ az elérhető energiafelbontástól. Az új

generációs transzmissziós elektronmikroszkópok téremissziós katóddal és nagyfelbontású spektrométerrel felszereltek, ami lehetővé teszi az 1 eV-nál kisebb energiafelbontás elérését. Mivel ez a kísérleti eszköz háttér csak a legmodernebb elektronmikroszkóp laboratóriumokban áll rendelkezésre, munkámban 50 eV széles energiatartományban, 1,5-2 eV energiafelbontás mellett vizsgáltam, hogy „rutin feltételek”, azaz átlagos, alkalmazott környezetásványtani vizsgálatok számára is elérhető színvonalú TEM eszközök használatával az EELS alkalmas-e különböző vas-oxidok (hematit, goethit, lepidokrokit, magnetit és maghemit) megkülönböztetésére.

IRODALOM

Buseck, P.R., Dunin-Borkowski R.E., Devouard, B., Frankel, R.B., McCartney, M.R. Midgley, P.A., Pósfai, M., Weyland, M. (2001) *Magnetite morphology and life on Mars*. P. Natl. Acad. Sci. USA, 98. 13490-13495.

Colliex, C., Manoubi, T., Ortiz, C. (1991) *Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system*. Phys. Review B. 44. 402-411.

Gibson, E.K., McKay, D.S., Thomas-Keptra, K.L. (2001) *Life on Mars: evaluation of the evidence within Martian meteorite ALH84001*. Precambrian Res. 106. 15-34.

Paterson, J.H., Krivanek, O.L. (1990) *ELNES of transitional-metal oxides*. Ultramicroscopy. 32. 319-325.

Schwertmann, U., Cornell, R.M. (2000) *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*. Wiley, Weinheim, 188 p.

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISPONTJAI

- 1) Különböző méretű és morfológiájú magnetit nanokristályokat szintetizáltam a reakciókörülmények változtatásával, melyhez az irodalomból ismert recepteket és sok esetben azok módosítását használtam. Összefoglaltam és értékeltem a keletkezett kristályok tulajdonságait, úgymint a keletkezésüket, méretüket, morfológiájukat és szerkezetüket. A szintézis-kísérletek alapján megállapítottam, hogy az oxidálószer koncentrációjának változása a szemcseméretben nagy változást okoz. A felületaktív anyagok megakadályozzák a mágneses kristályok aggregációját és további növekedését, mely keskeny méreteloszláshoz vezet. 10-es pH felett a kristályok oldatban történő érlelése nem okoz méretváltozást.
- 2) Új módszereket dolgoztam ki magnetit nanokristályok szintézisére. Vas(II)-oxalátból az irodalomban ismert termikus reakció helyett csapadékképződéssel állítottam elő idiomorf, oktaédes magnetit kristályokat. Különböző poliolk és víz eltérő arányú elegyének felhasználásával alacsony hőmérsékleten egyrészt megnyúlt magnetit kristályokat, másrészt magnetit mikrokorongokat szintetizáltam. Megállapítottam, hogy a hosszúkás kristályok megnyúlási iránya [110], mely eltér a magnetit könnyű mágnesezhetőség irányától. Megfigyeltem, hogy a kristályok speciális, hatszög alakú halmazokat alkotnak, megőrizve a szulfát zöld rozsda elődkristály morfológiáját. A mikrokorongok polikristályosak, a kis krisztallitok orientáltan kapcsolódnak, egykristályra jellemző elektrondiffrakciós mintázatot eredményezve.
- 3) 50 eV széles energiatartományban, 1,5-2 eV felbontás mellett végzett EELS vizsgálatokkal tanulmányoztam különböző vas-oxidokat. Megállapítottam, hogy homogén minták esetében magnetit, maghemit és hematit azonosítható EELS spektrumuk kvantitatív kiértékelésével. Megmutattam, hogy a goethit és lepidokrokit számított Fe/O aránya nagyobb, mint az elméleti érték, ez az elektronsugaras vizsgálatok során történő vízvesztés eredménye. Az O K-él finomszerkezetének vizsgálatával megmutattam, hogy az eddig EELS vizsgálattal nem tanulmányozott lepidokrokit O K-élének alakja a goethitével egyezik meg, viszont a vas-oxidokra jellemző 4 csúcsú O K-él finomszerkezet második és harmadik csúcsának energiapozíciója a többi vas-oxidéhoz hasonlít.
- 4) Maghemit mintákat állítottam elő, hogy vizsgáljam a szerkezetüket. HRTEM és SAED vizsgálatokkal vakancia-rendezett és -rendezetlen szerkezeteket mutattam ki

ugyanazon mintán belül. Elektron-diffrakciós felvételekkel megmutattam, hogy a maghemit érzékeny az intenzív elektronsugaras vizsgálatokra, a vas-vakanciák a besugárzás hatására rendezetlenné válnak. Nagyfelbontású felvételekkel igazoltam, hogy a maghemit doménes szerkezetű, különböző vakancia-rendezett részekből állnak a kristályok.

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

- Kósa I., Pósfai M. (2007) Mágneses baktériumok a Balatonban. Hidrológiai Közlöny, 87, 90-92.
- Nyirő-Kósa, I., Csákberényi Nagy, D., Pósfai, M. (2009) Size and shape control of precipitated magnetite nanoparticles. European Journal of Mineralogy, 21, 293-302.
- Galindo-Gonzalez, C., Feinberg, J.M., Kasama, T., Cervera Gontard, L., Pósfai, M., Kósa, I., Duran, J.D.G., Gil, J.E., Harrison, R.J., and Dunin-Borkowski, R.E. (2009) Magnetic and microscopic characterization of magnetite nanoparticles adhered to clay surfaces. American Mineralogist, 94, 1120-1129.
- Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M. (2010) Novel methods for the synthesis of magnetite morphologies and textured assemblages, (készítés alatt).
- Nyirő-Kósa, I., Rečnik, A. Dódony, I., Pósfai, M. (2010) Structures and compositions of maghemite nanoparticles, (készítés alatt)

TUDOMÁNYOS ELŐADÁSOK

- Hidrobiológus napok, MTA Balatoni Limnológiai Kutatóintézete, Tihany, 2006
Mágneses baktériumok a Balatonban
- Téli ásványtudományi Iskola, Balatonfüred, 2007
Nanokristályos vas-oxidok EELS vizsgálata
- Conference of Environmental Science, Sapienza, Transylvanian Hungarian University, Kolozsvár, Transylvania, 2009
Size and shape control of magnetite nanocrystals
- Magyar Mikroszkópos Társaság Konferenciája, Siófok, 2009
Study of iron oxides using electron energy-loss spectroscopy
- Goldschmidt 2009, Conference of Geochemistry, Davos, Switzerland
Structural variations in nanocrystalline iron oxides and sulfides

- Országos Anyagtudományi Konferencia, Veszprém, 2009
Size and shape control of magnetite nanoparticles

POSZTEREK

- Frontiers in Mineral Sciences, Fitzwilliam College and the Department of Earth Sciences, University of Cambridge, Cambridge, England, 2007
Synthesis and properties of magnetite nanoparticles
- Nanoscopic Approaches in Earth and Planetary Sciences, 9th European Mineralogical Union School
Department of Geology, Ludwig-Maximilians-Universität, München, Germany, 2007
Synthesis and properties of magnetite nanoparticles
- Workshop on Functional Nanostructures and Particles, Portoroz, Slovenia, 2008
Synthesis and properties of magnetite nanoparticles
- Advances in the Characterization of Industrial Minerals, Chania, Crete, Greece, 2009
Size, composition and structures of nanocrystalline iron oxides and sulfides
- MinPet, Mineral Sciences in the Carpathians Conference, Budapest, 2009
Structures and compositions of maghemite nanoparticles