

са. Рассчитанное уменьшение энергии Гиббса (-501 кДж) указывает на возможность самопроизвольного образования смешанного биядерного аквакомплекса  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

**SUMMARY.** The molecular and electronic structures of mononuclear and binuclear aqua-complexes of chrome (III) and manganese (II) were investigated by means of quantum chemical method DFT/B3LYP with the effective core potential and double-basis sets LANL2DZ for atoms of transition elements and basis sets 6-31G\*\* for other atoms. Model reaction of formation of mixed binuclear aqua-complex with sulfate-bridged ligand is considered:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + 2(\text{H}_3\text{O}^+)$ . The calculated vibration spectrum of binuclear aqua-complex (without imaginary frequency) characterizes a stationary state of a complex. The calculated reduction of Gibbs Free Energy for model reaction ( $\Delta_r G^0_{298} = -501 \text{ kJ}$ ) characterizes the possibility of spontaneous formation of binuclear aquacomplex  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

1. Тюпало Н.Ф. Дис. ... докт. хим. наук. -Москва, 1987.
2. Ксенофонтова М.М. Дис. ... канд. хим. наук. -МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003.
3. Khudoshin A.G., Benko E.M., Mitrofanova A.N., Lunin V.V. // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. IUPAC Conf. on Green Chem. -Moscow, 2008.

4. Тюпало Н.Ф., Якоби В.А., Бернашевский Н.В., Верховец Г.Н. // Укр. хим. журн. -1977. -**42**, № 6. -С. 628—632.
5. Бондар В.В., Тюпало М.Ф., Захаров И.И. // Питання хімії і хім. технології. -2008. -№ 4. -С. 108—111.
6. Rouvray D. H., Bonchev D. Complexity in Chemistry: Introduction and Fundamentals. -London: Taylor & Francis, 2003.
7. Бончев П.В. Комплексообразование и каталитическая активность. -Москва: Мир, 1975.
8. Becke A.D. // Phys. Rev. -1988. -**A38**. -P. 3098—3100.
9. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. -1988. -**B37**. -P. 785—789.
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. -1993. -**98**. -P. 5648—5652.
11. Захаров И.И., Бондар В.В., Захарова О.И., Тюпало М.Ф. // Укр. хим. журн. -2008. -**74**, № 3—4. -С. 101—104.
12. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. -1985. -**82**. -P. 270—310.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. Basolo F., Pearson R. Mechanisms of Inorganic Reactions a Study of Metal Complexes in Solution. 2nd. Ed. -New York: Wiley, 1967.
15. Kuczkowski R.L., Suenram R.D., Lovas F.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1981. -**103**. -P. 2561—2566.

Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля, Сєвєродонецьк

Надійшла 01.04.2009

УДК 544.77.051

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

### **СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА КОНТРОЛИРУЕМОГО РАЗМЕРА \***

Показана возможность получения наночастиц железа разного размера путем варьирования условий их синтеза. Полученные наночастицы железа были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и электронной дифракции. Установлено, что наночастицы железа имеют неоднородную структуру. Центр частиц состоит из элементарного железа, которое в результате окисления кислородом воздуха покрыто оксидной коркой, состоящей из оксидов железа, а также поверхностными гидроксильными группами.

Наночастицы железа, как и наночастицы других металлов, обладают свойствами, которые отличны от свойств железа в макрокристалличес-

ком состоянии [1—3]. В частности установлено, что такие свойства наночастиц металлов, как температура плавления, проводимость, энергия акти-

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

вазии электронных переходов, каталитическая активность зависят от их размера [1, 2]. Одной из причин, вызывающих такие изменения в свойствах металлов, могут быть квантово-размерные эффекты, которые проявляются при размере 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]. Также наночастицы железа получают 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, и недостаточно внимания было уделено возможности контролирования размера наночастиц путем изменения условий синтеза.

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза наночастиц железа контролируемого размера. Наночастицы железа были синтезированы путем 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.

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

Синтез  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$  был проведен по методике, описанной ранее [16, 17]. Наночастицы железа синтезировали следующим образом. Навеску олеата железа (II) помещали в 10 мл дифенилового эфира, нагретого до 100 °С, в инертной атмосфере аргона, после чего, при непрерывном перемешивании, температура реакционной смеси поднималась до температуры кипения и выдерживалась в таком режиме в течение 2 ч. Для выделения наночастиц к раствору добавляли этиловый спирт, образовавшуюся смесь центрифугировали и декантировали. К выделенному после центрифугирования осадку добавляли 20 мл гексана, что приводило к образованию коллоидного раствора на-

ночастиц железа в гексане. Процедуру очистки повторяли 3—4 раза. Полученный коллоидный раствор устойчив и осадок не образуется в течение длительного времени.

С целью получения наночастиц железа различного размера количество вносимого  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$  варьировали от 0.5 до 2.0 г (0.08—0.3 моль/л). В качестве растворителя использовали дифениловый и диоктиловый эфиры.

Исследование наночастиц железа осуществляли 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 плен-

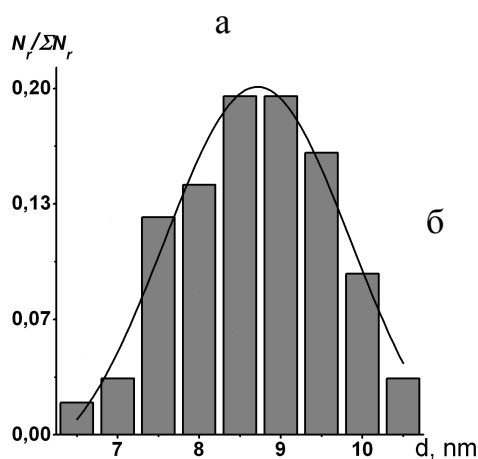
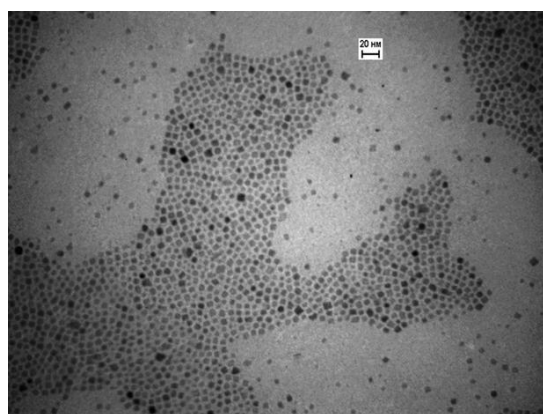


Рис. 1. *a* — ТЕМ-фотография наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0.2 моль/л  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ ; *б* — соответствующая гистограмма распределения наночастиц железа по диаметрам.  $V_{\text{раств}} = 10$  мл,  $T = 256$  °С.

ной. 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, таблетку высушивали на воздухе в течение 30 мин.

На рис. 1 приведены ТЕМ-фотографии наночастиц железа, которые образуются при условии, что концентрация олеата железа в реакционной смеси составляет 0.2 моль/л. На этом же рисунке приведена соответствующая гистограмма распределения частиц по размерам. Анализ изображения, приведенного на рис. 1, а, показывает, что образуются наночастицы железа как сферической, так и кубической формы. Из данных, приведенных на гистограмме рис. 1, б, следует, что в образце преобладают частицы диаметром 7.5—9.5 нм, средний диаметр которых равен 8.9 нм. Анализ гистограммы также показывает, 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.

На рис. 2 приведены ТЕМ-фотография наночастиц железа, которые образуются при условии, что концентрация олеата железа в реакционной смеси составляет 0.3 моль/л, и соответствующая гистограмма распределения частиц по размерам. Анализ изображения на рис. 2, а показывает, что образовавшиеся наночастицы имеют сложную ассиметричную форму. Из данных, приведенных на гистограмме рис. 2, б, следует, что в этом случае наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам, со средним диаметром наночастиц 15.0 и 23.0 нм и среднеквадратическими отклонениями  $\sigma$  2.5 и 2.1 нм соответственно.

В таблице приведены значения среднего диаметра и среднеквадратического отклонения для наночастиц, полученных при различных условиях синтеза. Как следует из представленных данных, размер наночастиц железа изменяется в зависимости от концентрации  $\text{Fe(oleate)}_2$  и растворителя, в котором проводится синтез. Так, наночастицы наименьшего размера образуются при разложении 0.08 моль/л олеата железа в диоктиловом эфире. Если концентрация  $\text{Fe(oleate)}_2$  меньше 0.08 моль/л, то образование наночастиц не наблюдается. Увеличение концентрации  $\text{Fe(oleate)}_2$ , а также изменение растворителя с диоктилового на

дифениловый эфир приводит к образованию более крупных наночастиц. Таким образом, варьи-

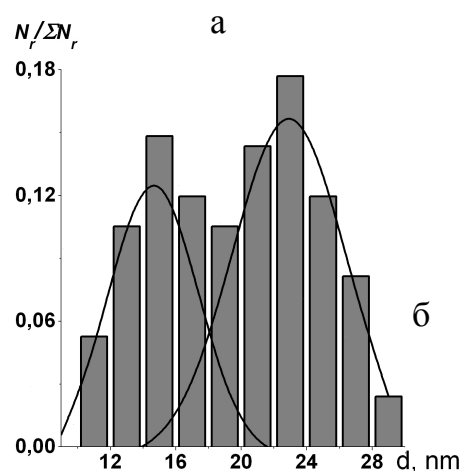
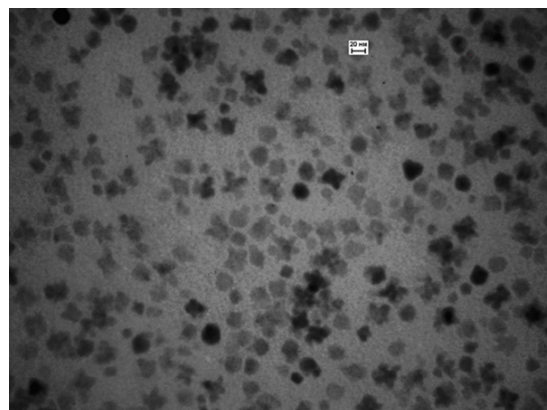


Рис. 2. а — ТЕМ-фотография наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0.3 моль/л  $\text{Fe(oleate)}_2$ ; б — соответствующая гистограмма распределения наночастиц железа по диаметрам.  $V_{\text{раств}} = 10$  мл,  $T = 256$  °С.

**Средний диаметр ( $d$ ) и среднеквадратическое отклонение диаметров ( $\sigma(d)$ ) наночастиц железа, синтезированных при разных условиях**

Растворитель	$\text{Fe(oleate)}_2$ , моль/л	$d$ , нм	$\sigma(d)$
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{--O--C}_8\text{H}_{17}$	0.08	6.5	0.7
Ph–O–Ph	0.08	7.1	0.9
Ph–O–Ph	0.1	8.0	0.8
Ph–O–Ph	0.16	8.4	1.0
Ph–O–Ph	0.2	8.9	0.9
Ph–O–Ph	0.3	15.0, 23.0	2.5, 2.1

рованием концентрации прекурсора и сменой растворителя удается изменять размер наночастиц железа в пределах 6—9 нм.

Зависимость размера образовавшихся наночастиц от концентрации прекурсора обусловлена механизмом образования наночастиц. Так, в соответствии с литературными данными, наночастицы могут образовываться, например, вследствие двух последовательных процессов — образования зародышей и их роста [18]. Концентрация зародышей является фиксированной, и увеличение размеров наночастиц протекает в результате дальнейшего разложения прекурсора. Следовательно, при возрастании 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 реакции. Синтез осуществляли при температуре кипения растворителя, что позволило зафиксировать температуру разложения  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ . Разложение олеата железа в диоктиловом эфире, по сравнению с дифениловым, приводит к образованию наночастиц меньшего размера, 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, в результате чего увеличивается их общее количество, что приводит к образованию наночастиц меньшего размера при одинаковой концентрации прекурсора [18, 19].

На рис. 3 приведены типичные электронограммы синтезированных наночастиц железа. В зависимости от положения пучка электронов удается зафиксировать два различных типа электронограмм. Анализ электронограмм указывает на существование трех фаз, которые отвечают металлическому bcc-Fe и двум оксидам —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Рефлексы на электронограмме, приведенной на рис. 3, а, свидетельствуют о наличии в образце металлического железа, так как наблюдаются интенсивные дифракционные кольца для

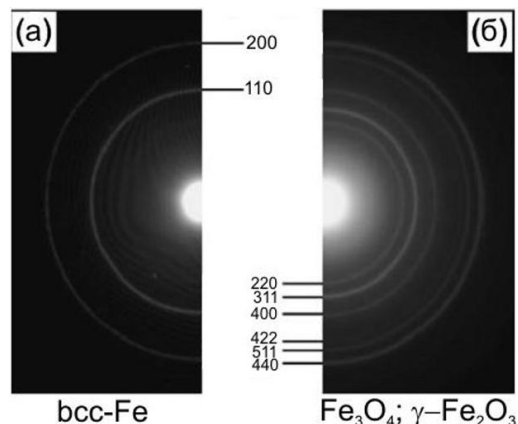


Рис. 3. Электронограммы наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0.2 моль/л  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ , нанесенных на медную сеточку из коллоидного раствора: а — bcc-Fe; б —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

bcc-Fe (110) и (200). Рефлексы на электронограмме, показанной на рис. 3, б, (220), (311), (400), (422), (511), (440), соответствуют кристаллическим решеткам оксидов железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Для получения дополнительной информации о строении синтезированных наночастиц был использован метод ИК-спектроскопии. На рис. 4 показан ИК-спектр наночастиц железа, которые получены при разложении 0.02 моль/л  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ . На ИК-спектре наночастиц железа наблюдаются пики в области  $3400$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ , которые не приведены на рис. 4. Эти полосы относятся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям O–H-групп физически адсорбиро-

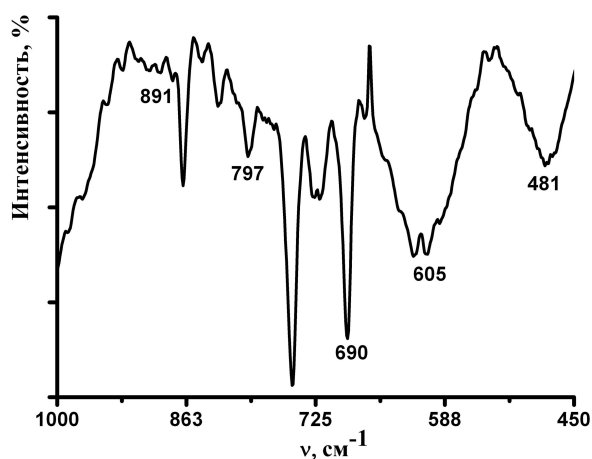


Рис. 4. ИК-спектр наночастиц железа, образовавшихся при разложении 0.2 моль/л  $\text{Fe}(\text{oleate})_2$ .

ванной воды. Анализ данных рис. 4 показывает, что в образце наблюдаются деформационные колебания Fe–OH ( $797, 690 \text{ см}^{-1}$ ), колебания связи Fe–O в соединении FeO(OH) ( $891 \text{ см}^{-1}$ ) и колебания связи Fe–O в оксиде железа (III) ( $481, 605 \text{ см}^{-1}$ ). Полученные результаты свидетельствуют о существовании на поверхности наночастиц гидроксильных групп, образовавшихся в результате взаимодействия железа с водой и кислородом воздуха. Аналогичные ИК-спектры наблюдаются для всех образцов синтезированных наночастиц.

На основании данных ИК-спектров и электронограмм можно сделать вывод о том, что синтезированные наночастицы железа частично окисляются вследствие контакта с кислородом воздуха и водой. Центр частиц состоит из элементарного железа, окруженного оксидной оболочкой с гидроксильными группами на поверхности.

Таким образом, в данной работе показано, что варьированием условий синтеза можно изменять размер синтезированных наночастиц железа. Размер и форма образовавшихся наночастиц изменяются в зависимости от концентрации и температуры разложения прекурсора. Синтезированные наночастицы характеризуются узким распределением наночастиц по размерам. Методами электронной дифракции и ИК-спектроскопии показано, что наночастицы железа имеют неоднородную структуру. Центр частиц состоит из элементарного железа, которое в результате окисления кислородом воздуха покрыто оксидной коркой, состоящей из оксидов железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также поверхностными гидроксильными группами Fe–OH и FeO(OH).

**РЕЗЮМЕ.** Показана можливість отримання наночастинок заліза різного розміру шляхом варіювання умов їх синтезу. Отримані наночастинок заліза були охарактеризовані методами ІЧ-спектроскопії, електронної мікроскопії та електронної дифракції. Встановлено, що наночастинок заліза мають неоднорідну структуру. Центр частинок складається з елементарного заліза, яке в результаті окиснення киснем повітря вкрито оксидною коркою, що складається з оксидів заліза, а також поверхневими гідроксильними групами.

**SUMMARY.** The preparation of monodisperse Fe nanoparticles of various sizes by varying synthesis condi-

tions is reported. Fe nanoparticles were prepared by Fe(oleate)<sub>2</sub> complex using thermal decomposition method. Size of synthesized Fe nanoparticles was varied between 6.5 and 23 nm. Nanoparticles have been studied by transmission electron microscopy, IR-spectroscopy, and electron diffraction. It is shown that Fe nanoparticles are characterized by nonuniform structure. The core of nanoparticle consists of elementary iron, whereas shell of Fe nanoparticles consists of iron oxides, and surface hydroxyl groups.

1. Coombes C.J. // J. Phys. -1972. -2. - P. 441.
2. Leendert Bezemer G. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -128, № 12. -P. 3956—3964.
3. Viswanatha R., Sapra S., Satpati B. et al. // J. Mater. Chem. -2004. -14, № 4. -P. 661—668.
4. Jorgensen F. // The complete handbook of magnetic recording McGraw-hill. -New York, 1995.
5. Tiefenauer L.X., Tscgirky A., Kuhne G., Andres R.Y. // Magn. Reson. Imaging. -1996. -№ 14. -P. 391—402.
6. Paulus P.M., Bonnemann H., van der Kraan A.M. // Eur. Phys. J. D. -1999. -№ 9. -P. 501—504.
7. Sheng Peng, Chao Wang, Jin Xie, Shouheng Sun. // J. Amer. Chem. Soc. -2006. -№ 128. -P. 10676—10677.
8. Dorothy Farrell, Sara A. Majetich, Jess P. Wilcoxon // J. Phys. Chem. B. -2003. -107, № 40. -P. 11022—11030.
9. Choi C.J., Tolochko O., Kima B.K. // Mater. Lett. -2002. -№ 56. -P. 289—294.
10. Saeki Yamamuro, Toshinari Ando, Kenji Sumiyama et al. // Jap. J. Appl. Phys. -2004. -43, № 7A. -P. 4458—4459.
11. Shouheng Sun, Hao Zeng // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -№ 124. -P. 8204—8205.
12. Pinkas J., Reichlova V., Zboril R. et al. // Ultrasonics Sonochemistry. -2008. -15, № 3. -P. 257—264.
13. Dumestre F., Chaudret B., Amiens C. et al. // Science. -2004. -303. -P. 821—823.
14. Lopez Perez and J.A., Lopez Quintela M.A., Mira J. et al. // J. Phys. Chem. B. -1997. -101, №. 41. -P. 8045—8047.
15. Martino A., Stoker M., Hicks M. // Appl. Catal. A: General. -1997. -№ 161. -P. 235—248.
16. Hyun Gil Cha, Young Hwan Kim, Chang Woo Kim, Young Soo Kang. // Sensors and Actuators. B. -2006. -126, № 1. -P. 221—225.
17. Don Keun Lee, Young Hwan Kim, Xiao-Li Zhang, Young Soo Kang. // Current Appl. Phys. 6. -2006. -P. 786—790.
18. Pamplin B.R. Crystal Growth. -New York: Pergamon Press, 1975.
19. Murray C.B. // Annu. Rev. Mater. Sci. -2000. -30. -P. 545.