
Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XL.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2017. október 16-18.

Szerkesztették:

*Ádám Anna Adél,
Timár Zita*

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

ISBN 978-963-9970-83-0

MÉRETKONTROLLÁLT Ni NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

Polyákovics Ádám¹, Ádám Adél¹, Szabados Márton¹, Musza Katalin¹, Peintler Gábor³, Sipos Pál², Pálinkó István¹

¹*Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.*

²*Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7*

³*SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1*

Munkánk során nikkelt nanorészecskéket állítottunk elő hidrazinos redukcióval etanolos, vízes és víz/etanolos közegben 25, 50 és 75 °C-on, 4 órás reakcióidővel. A reakciók során a kiindulási nikkelt-ellenion hatását is vizsgáltuk. A termékek szerkezetét röntgen diffraktometriás, pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiás módszerekkel vizsgáltuk. A diffraktogramok alapján az első reflexiókból számítva meghatároztuk a részecskék átlagos méretét is. Azt találtuk, hogy a primer részecskék szívesen aggregálódnak.

Bevezetés

A nanotechnológia rohamos fejlődésének köszönhetően napjainkban, széles körben és rutinszerűen használjuk a nanorészecskéket. A nanotechnológia magában foglalja azokat a biológiai, fizikai és kémiai területeket, melyek fő célja nanoszerkezetű anyagi rendszerek szintézise, vizsgálata és nagyobb anyagi rendszerekbe való beépítése. A nanorészecskék képződési mechanizmusa két fő részből áll, magképződésből és növekedésből. A nanorészecskék olyan anyagok, amelyek legalább egydimenziós kiterjedésben 1 és 100 nm közé esnek. Ebben a tartományban általános jelenség, hogy a tömbfázisú elemekhez képest más fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik az anyag.^[1,2] A nagy fajlagos felületnek köszönhetően számos területen alkalmazzák őket, többek között kémiai reakciók katalizátoraként.

Munkánk során nikkelt nanorészecskék nukleációs folyamatait vizsgáltuk nikkelt-halogenideket alkalmazva kiindulási fémforrásként. A nanorészecskéket hidrazinos redukciós módszerrel állítottuk elő különféle hőmérsékleteken és oldószer elegyekben. Célunk volt megvizsgálni azt, hogy a nikkelt kation és a halogenid anion közötti kölcsönhatás erőssége milyen mértékben befolyásolja a részecskék képződését és szerkezetét.

Kísérleti rész

A kutatócsoportban alkalmazott receptek alapját Wu és társai^[3] által publikált cikk képezte kisebb módosításokkal. Kísérleteink során minden esetben készítettünk egy 0,111 M koncentrációjú nikkelt(II) törzsoldatot az adott nikkelt-halogenidből kiindulva 25 cm³ etanolban, vízben és a két oldószer 50-50%-os elegyében. A rendszerhez kálium-hidroxidot

és hidrazin monohidrátot adva négy órán át kevertettük az elegyeket. A reakciókat 25, 50 és 75°C-on is elvégeztük 4 órás reakcióidővel. A kálium-hidroxid mennyisége 1,57 g, a $[\text{Ni}^{2+}]:\text{N}_2\text{H}_4$ arány pedig 1:10-hez voltak. A nanorészecskéket szűrtük, desztillált vízzel és acetonnal mostuk, és inert atmoszféra alatt tároltuk. A keletkezett részecskék szerkezetét porröntgen diffraktométerrel (XRD), pásztázó (SEM) és transzmissziós elektronmikroszkópokkal (TEM) vizsgáltuk.

Eredmények és értékelésük

A röntgen krisztallográfiában több összefüggés is létezik, ami kapcsolatot teremt a részecskék mérete és a diffraktogram reflexiói között. A következő egyenlet:

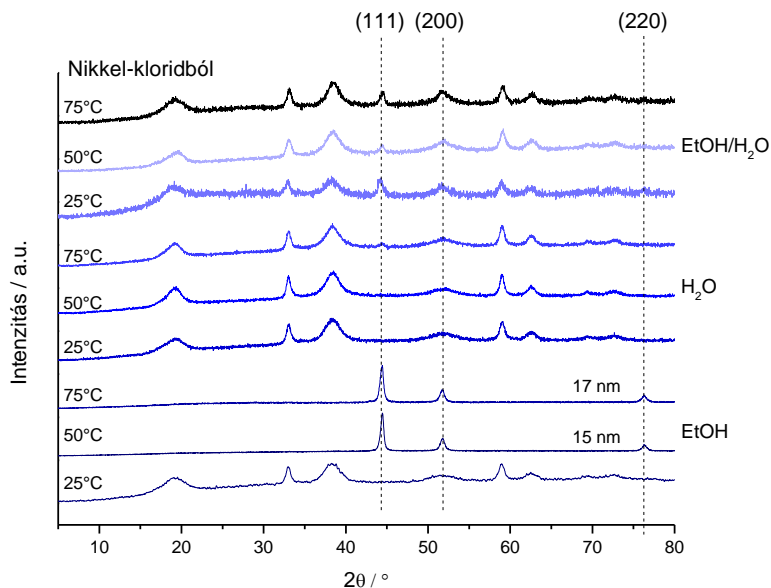
$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Paul Scherrer után kapta a nevét, ahol τ az átlagos részecskeméret nm-ben, K az alakra jellemző konstans, λ a röntgensugárzás hullámhossza nm-ben, β a vonalkiszélesedés a reflexió félmagasságánál radiánban és θ a Bragg-szög fokban. Az átlagos részecskeméretet minden esetben az első és legintenzívebb reflexió alapján számoltuk.

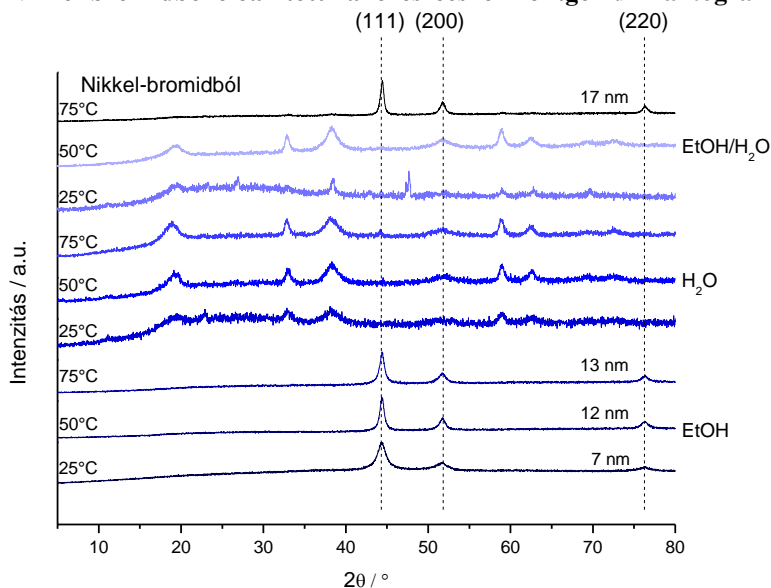
A keletkezett termékeket először röntgen diffraktometriával vizsgáltuk; ezeket az eredményeket az 1-3. ábrákon mutatjuk be. Az ábrákon az elemi nikkelle jellemző reflexiók (44,4 51,7 és 76,34 2θ értéknél) jelennek meg, amennyiben sikeres volt a szintézis. A (111), (200) és (220) Miller indexű reflexiók a lapcentrált kockarácsba rendezett nikkelle részecskéket jelzik. Az 1. ábrán az látható, hogy elemi nikkelle csak tiszta etanolos közegben keletkezett, víz hatására nagy mennyiségben maradt redukálatlan nikkelle-hidroxid a mintákban, sőt, csak vizes közegben fém Ni keletkezését nem is tapasztaltuk. Etanol alkalmazva a hőmérséklet emelésével 15-17 nm tartományban tudtunk nikkelle nanorészecskéket előállítani.

Hasonló eredményeket kaptunk nikkelle-bromid fémforrás esetében is, vizes közegben nikkelle-hidroxid melléktermék keletkezését tapasztaltuk. Azonban tiszta etanolos közegben már 25°C-on fokon is létrejöttek nanorészecskék, amint 75°C-on is víz-etanol elegyben. Az átlagos részecskéátmérők néhány nanométerrel kisebbnek adódtak a nikkelle-kloridhoz képest. A legnagyobb részecskék a víz-etanol keverék esetén keletkeztek, átlagosan 17 nm méretben 75°C-on, amint azt nikkelle-klorid esetén is tapasztaltuk.

1. ábra Nikkel-kloridból előállított nanorészecskék röntgen diffraktogramjai



2. ábra Nikkel-bromidból előállított nanorészecskék röntgen diffraktogramjai

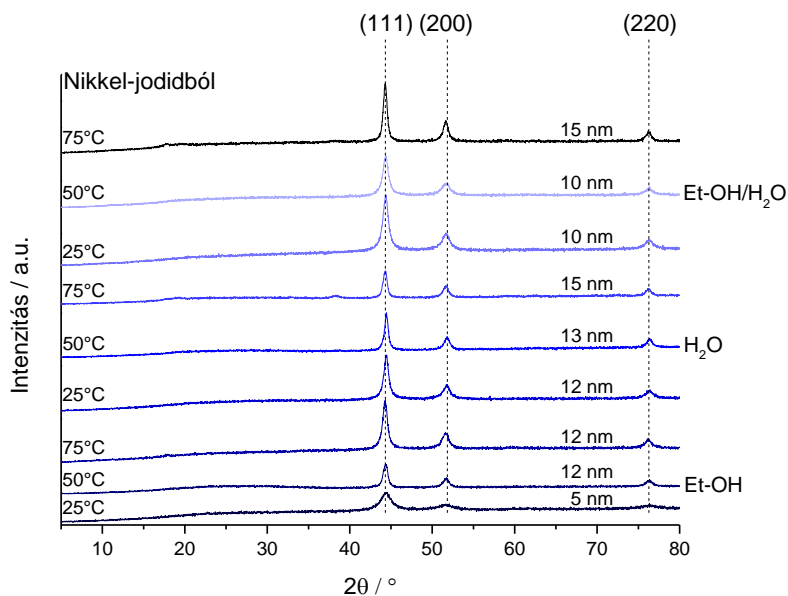


A 3. ábrán a nikkelt-jodidból előállított nanorészecskék diffraktogramjai láthatók. Itt minden esetben sikerült nikkelt nanorészecskéket szintetizálni; ez a nikkeltionok és a jodid ionok közti gyengébb kölcsönhatás eredménye lehet. A klorid ionok képesek a legerősebb komplexet képezni a nikkelttel, míg a bromo- és a jodokomplexek képződése rendre kedvezőtlenebb.

Hosszabb kevertetési időt (72 h) alkalmazva azonban sikerült a tiszta etanol és a víz-etanol közeg esetében is szobahőmérsékleten nikkel nanorészecskéket előállítanunk.

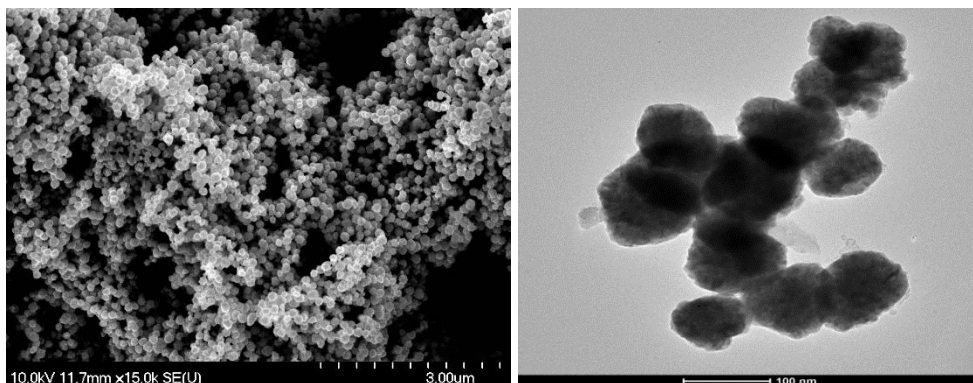
Az átlagos részecskeméretük mind a három nikkel só esetében a hőmérséklet emelésével növekedtek.

3. ábra Nikkel-jodidból előállított nanorészecskék röntgen diffraktogramjai



A SEM és TEM felvételek (4. ábra) a részecskék nagyfokú aggregációját mutatták, primer, 15 nm méretű elemek nem voltak láthatók. Az aggregátumok gömbszerű alakot vettek fel átlagosan az 50-200 nm átmérőjű tartományban.

4. ábra Nikkel-kloridból (50°C) szintetizált minták pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei



Összefoglalás

Kísérleti megfigyeléseink szerint nikkkel-kloridból indulva csupán két esetben játszódott le sikeresen a reakció, míg nikkkel-bromidot alkalmazva a sikeres reakciók száma négy volt és a részecskeméret is csökkent szobahőmérsékleten az előző sikeres reakciókhoz képest. Abban az esetben, ha nikkkel-jodidot alkalmaztunk, minden hőmérsékleten és közegben sikeresen állítottunk elő nikkkel nanorészecskéket.

A mikroszkópiás felvételeken jól látható, hogy a részecskék aggregálódtak, ennek elkerülése érdekében a jövőben felületaktív anyagok illetve ultrahangos besugárzás alkalmazásától várunk kedvező eredményeket.

Irodalomjegyzék

- [1] C. M. Welch and R. G. Compton, *Anal. Bioanal. Chem.*, 384 (2006) 601
- [2] M. I. Din and A. Rani, *Int. J. Anal. Chem.*, 1 (2016)
- [3] Z.G. Wu, M. Munoz, O. Montero, *Adv. Powd. Tech.*, 21 (2010) 165