



**A 8-a ediție a Seminarului Național de
Nanoștiință și Nanotehnologie
Academia Română, 27 aprilie 2009**



**NANOCOMPOSITES BASED ON MAGNETITE
NANOPARTICLES FOR BIO-APPLICATIONS**

**NANOCOMPOZITE PE BAZA DE
NANOPARTICULE DE MAGNETITA PENTRU
BIO-APLICATII**



Dragoș-Viorel BREZOI
Universitatea "Valahia" din Târgoviște
e-mail: dragosh_brezoi@yahoo.com



obiective

1. optimizarea procesului de coprecipitare chimică a nanoparticulelor de Fe_3O_4 sferoidale;
2. acoperirea nanoparticulelor de Fe_3O_4 cu PPy și determinarea compoziției chimice optime pentru obținerea proprietăților electrice și magnetice dorite;
3. acoperirea particulelor de nanocompozit de tip “core-shell” Fe_xO_y -PPy cu TSPP.

materiale folosite

Proveniență: **Merck, Aldrich și Fluka**

Puritate: analitică

pirol **$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$**

clorură feroasă hidratată cu patru molecule de apă **$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

clorură ferică anhidră **FeCl_3**

hidroxid de sodiu **$\text{Na}(\text{OH})$**

acid clorhidric **HCl**

acid oleic **$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$**

5,10,15,20-tetra-p-sulfonato-fenil-porfirina **$\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}$**

apă distilată **H_2O**

aparate

Spectrofotometru UV-Viz **SPECORD M400**

Spectrofotometru **Jasco FTIR 4200**

Difractometru de raze X **Rigaku Rotaflex**

Microscop electronic cu transmisie **JEM 2000 EX**

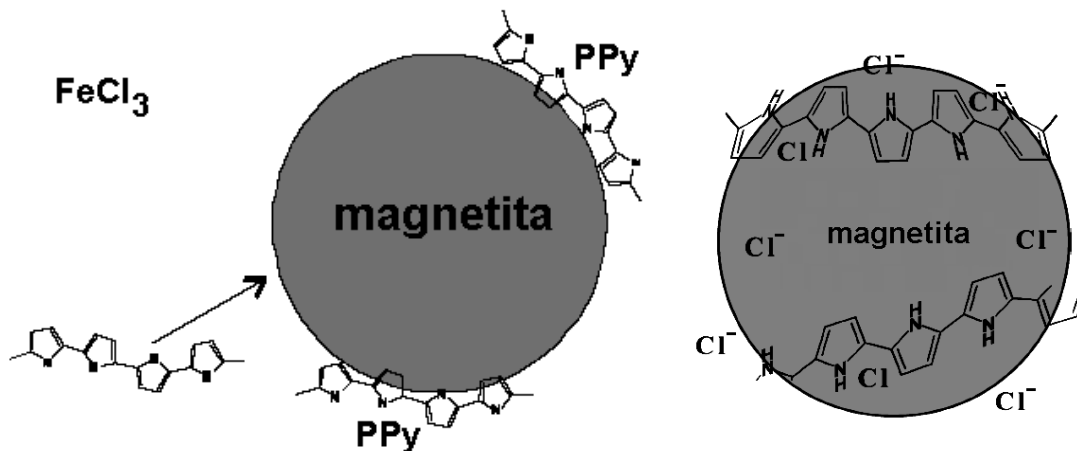
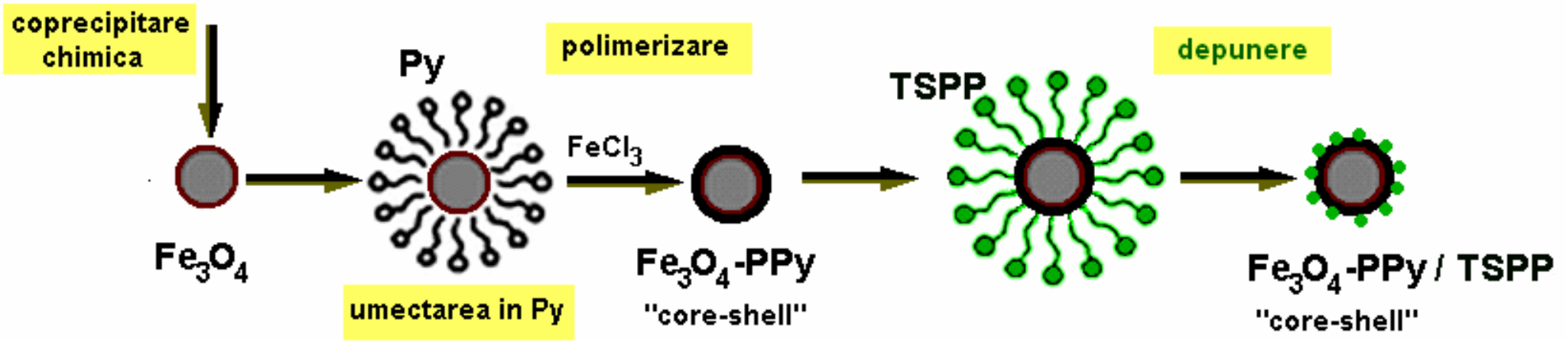
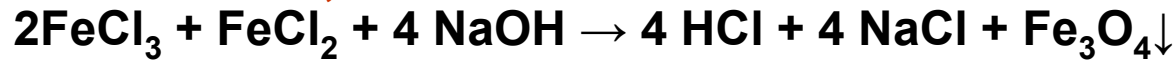
Sistem **DuPont** cu analizor termogravimetric **951**

Electrometru **Keithley 614**

Magnetometru **Lakeshore 7304**

obținere

Au fost preparate 15 probe de magnetita (M1...M15) în condiții diferite, prin coprecipitare chimică din soluție de cloruri de fier, pe baza reacției:



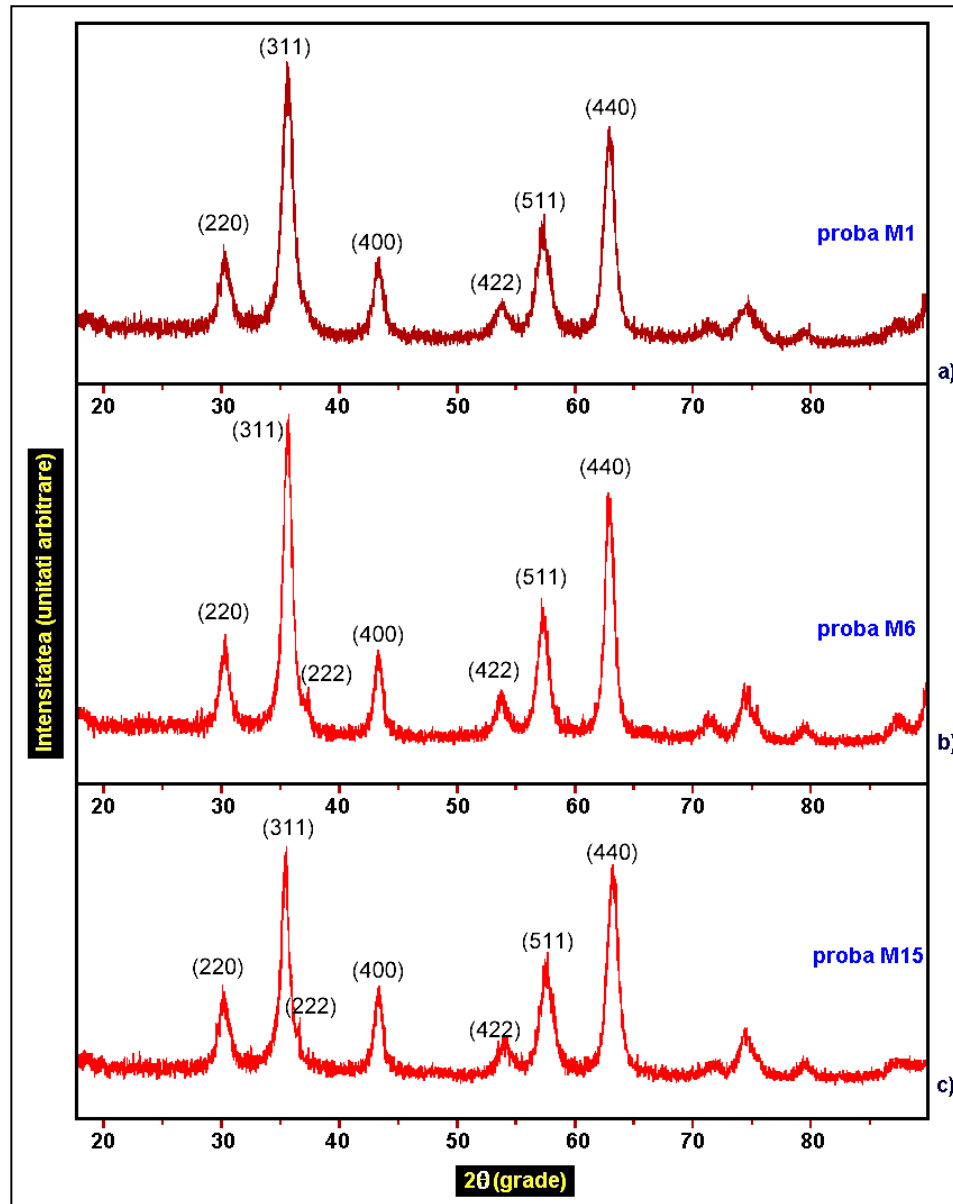
Au fost preparate 7 probe (2P1...2P7) de nanocompozit "core-shell" Fe_3O_4 -PPy.

Apoi, pe proba 2P7 a fost depusă TSPP sub monitorizare spectrală în UV-Viz, sub coordonarea prof.dr. Rodica Ion.

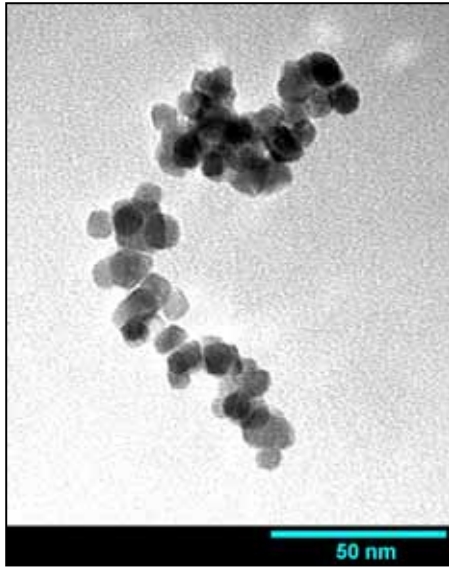
rezultate si discutii

Toate probele M1...M15 contin exclusiv magnetită iar particulele sunt nanodimensionate și monocristaline, fapt confirmat de imaginile TEM.

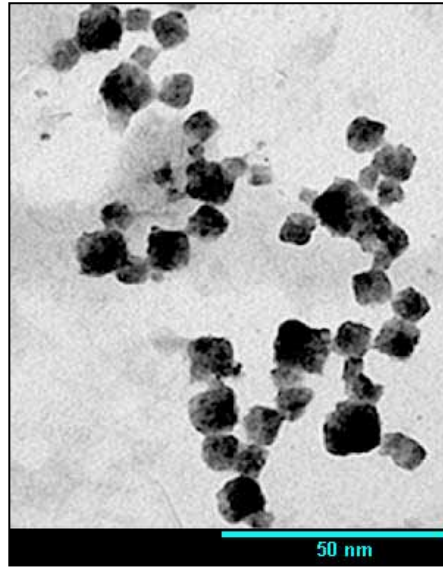
Difractograme de raze X pentru probele M1 (a) M6 (b) și M15 (c)



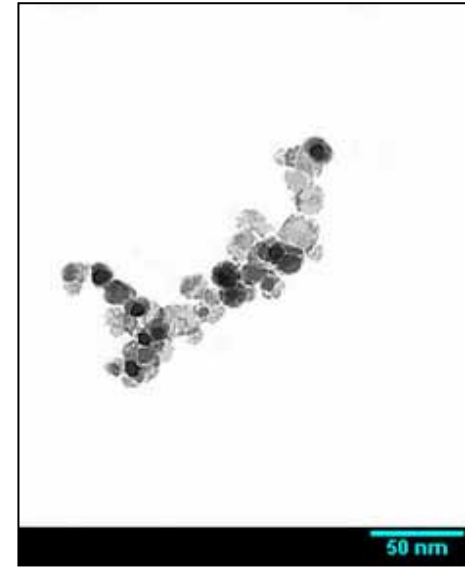
Imagini TEM



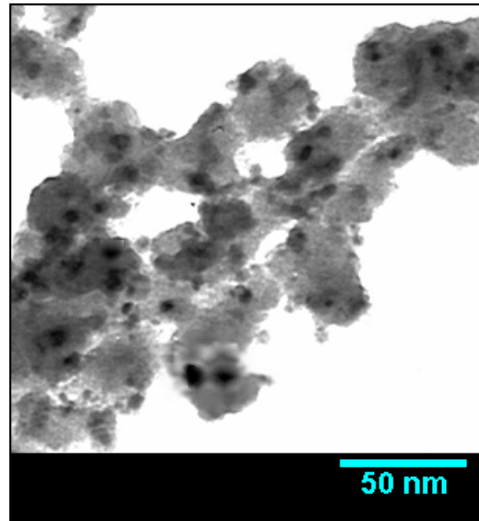
M1 (65 °C)



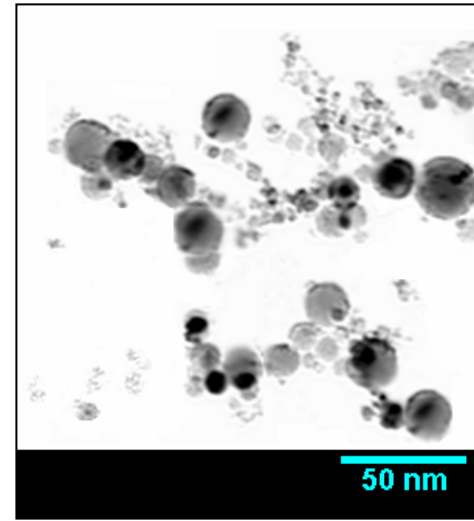
M7 (90 °C)



M15 (65 °C)



M15TSP



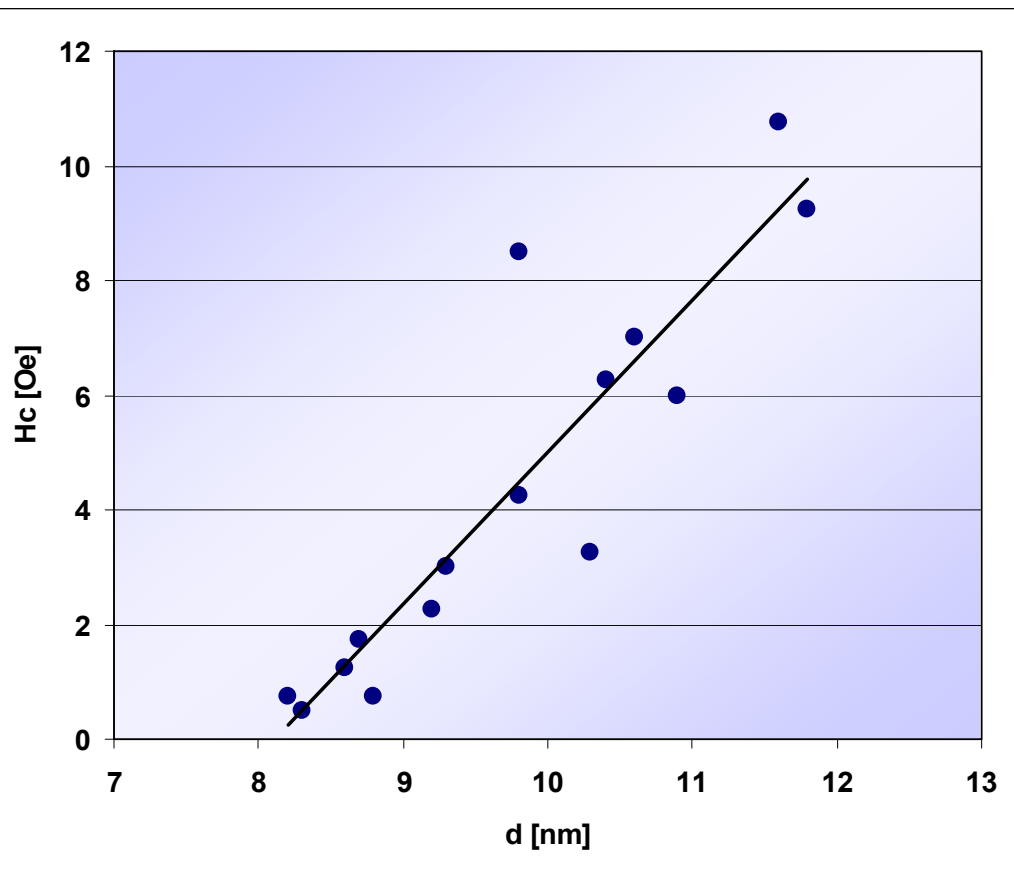
2P7TSP

Influența parametrilor de reacție asupra dimensiunii medii a particulelor de magnetită

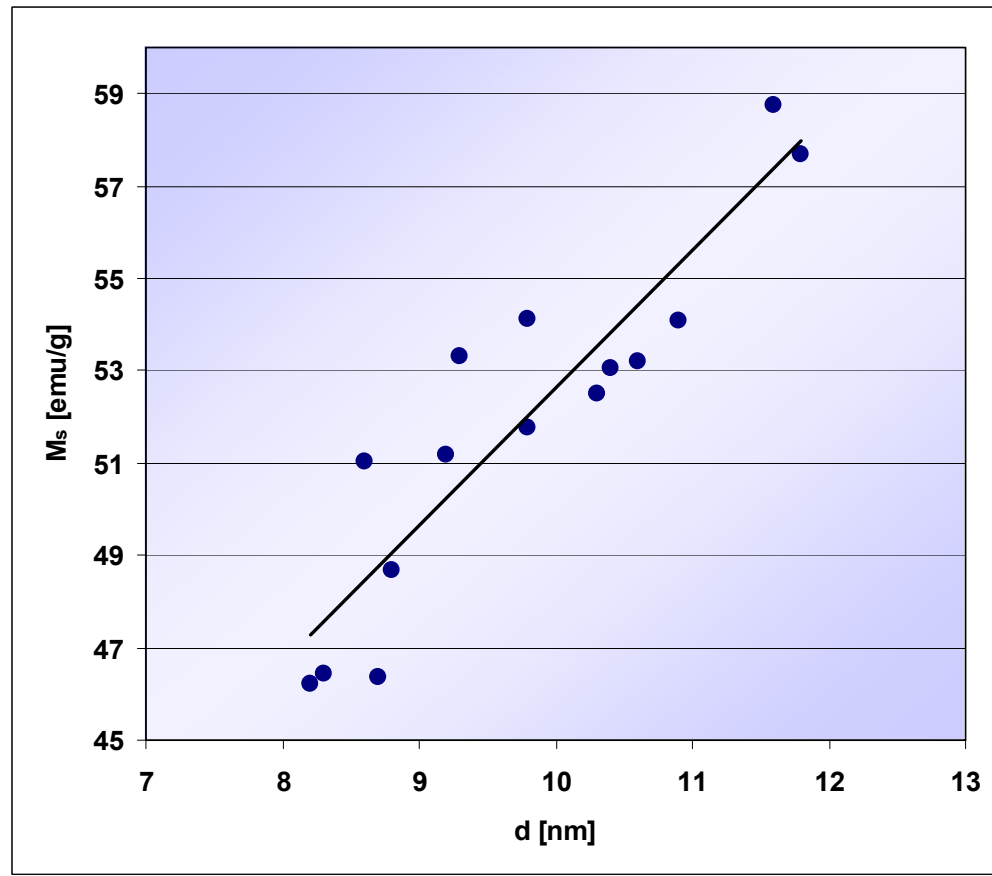
- **concentrația ionilor de fier** (nesemnificativ pentru $[\text{Fe}^{z+}] > 1,8 \text{ M}$)
- **raportul dintre concentrațiile ionilor ferici și feroși:**
 - $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 0,5$ din magnetită
 - $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 0,7$ și 1 (M15, particule sferice) pentru compensarea diferenței dintre solubilitățile clorurilor de fier.
- **temperatura și pH-ul** (efecte concurente):
 - hidroliza este favorizată de temperaturi și bazicitate ridicate
 - datele obținute arată că particulele mai mici se obțin în condiții cu bazicitate mare
 - temperatura determină morfologiei particulelor:
 - 65 °C – particule sferoidale
 - 90 °C – particule poliedrice

Dependența proprietăților magnetice de diametrul mediu al nanoparticulelor probelor de magnetita

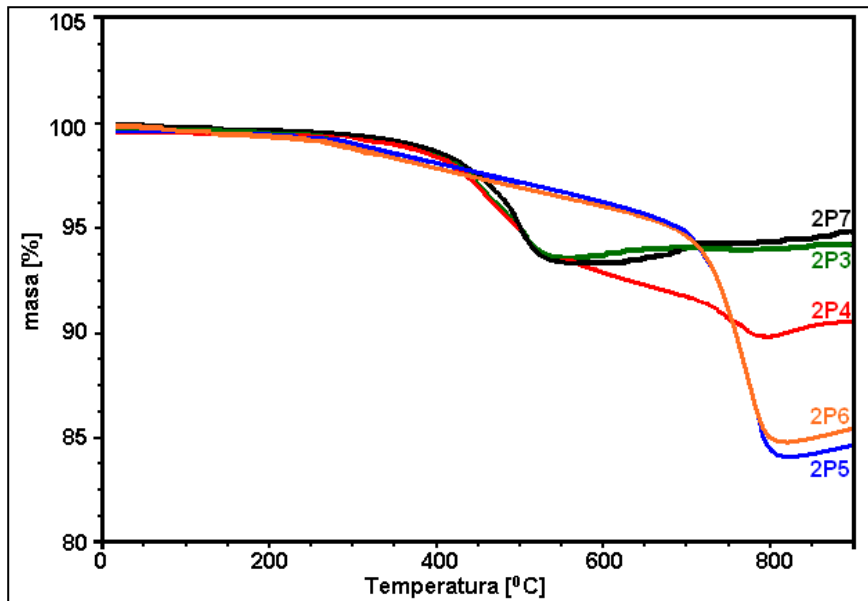
Cu magnetometrul **Lakeshore 7304** au fost determinate proprietățile magnetice pentru fiecare proba de magnetita.



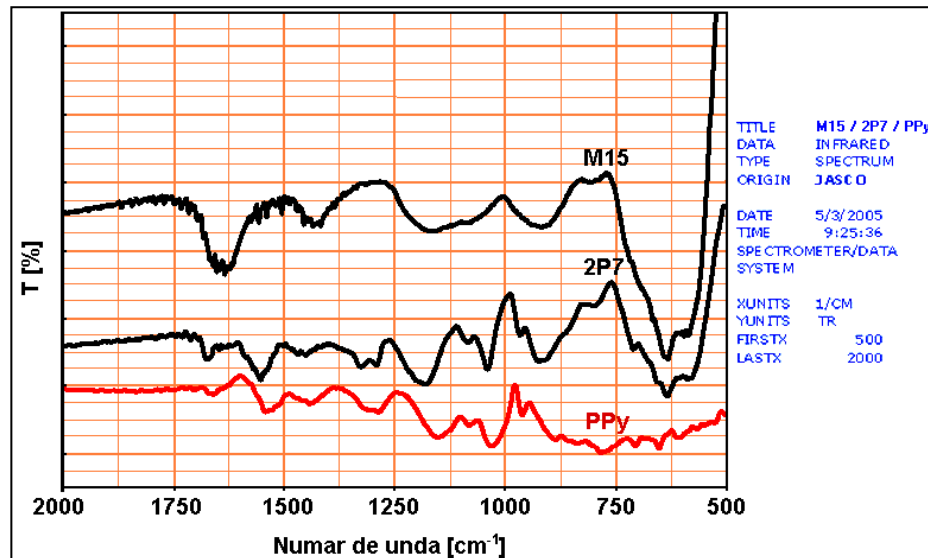
Reprezentarea H_c în funcție de diametrul mediu al particulei, d



Reprezentarea M_s în funcție de diametrul mediu al particulei, d



Curbele TG ale probelor 2P3 ... 2P7



Spectrele FTIR ale probelor: (a) M15 (b) 2P7 (c) PPy

580-600 cm ⁻¹	Fe ₃ O ₄
1540*, 1460 cm ⁻¹	Vibrațiile inelului pirolic
1300, 1170*, 1089 cm ⁻¹	Vibrațiile plane ale C-H
784, 903 cm ⁻¹	Vibrațiile C-H în afara planului legăturii

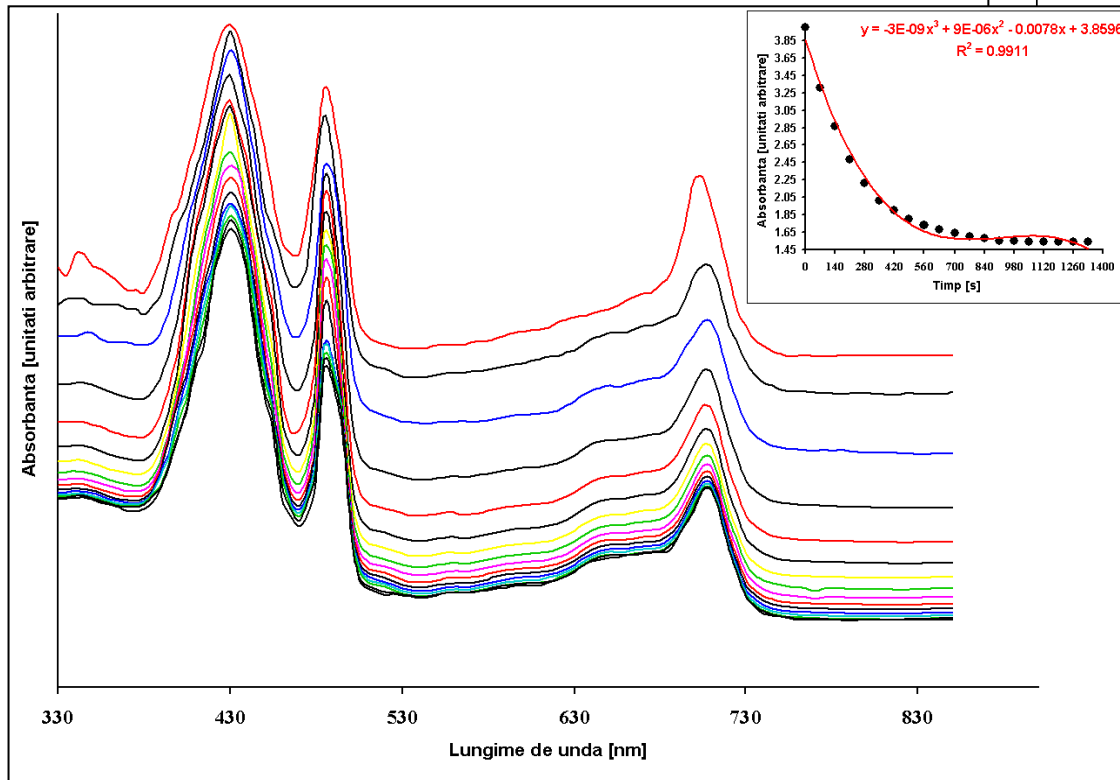
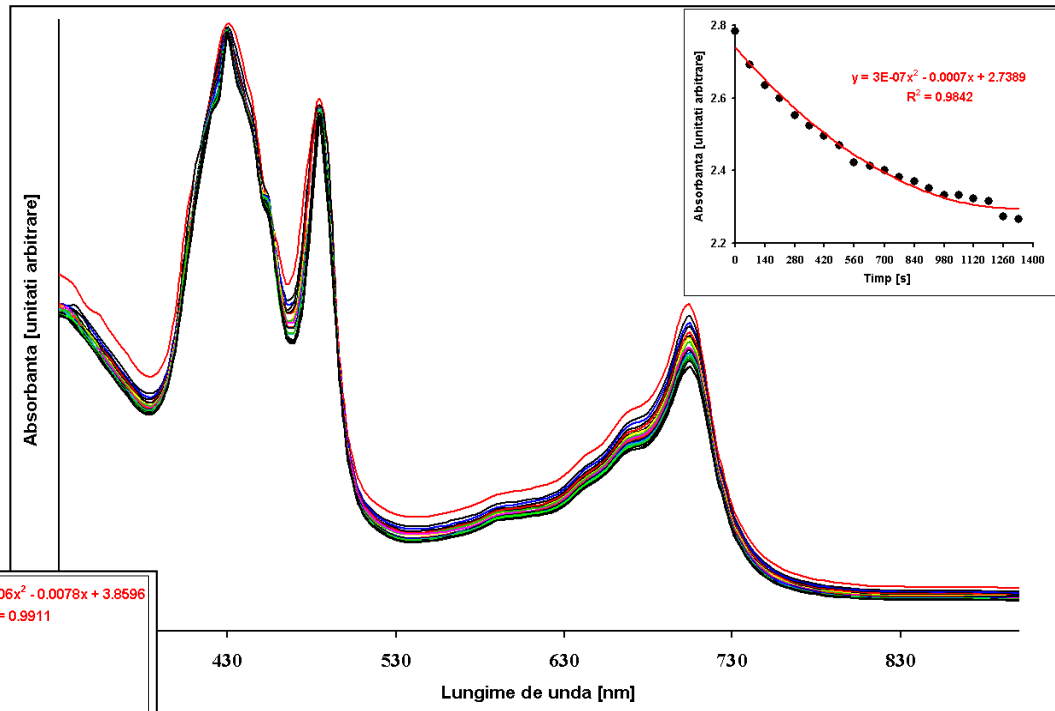
**peak-uri deplasate*

Factorii care au influențat calitatea/cantitatea stratului de PPy depus pe nanoparticulele de magnetită și conductivitatea electrică :

- **concentrația pirolului**
- **agentul de oxidare (FeCl₃)**
- **temperatura**
- **timpul de reacție**

Cinetica depunerii TSPP pe suprafața nanoparticulelor 2P7 determinata prin spectroscopie UV-Viz

Cinetica depunerii TSPP pe suprafața nanoparticulelor M15 determinata prin spectroscopie UV-Viz



Cantitatea de TSPP depusă a fost determinată cu ajutorul legii cantitative **Lambert-Beer**

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C \cdot l$$

unde coeficientul molar de absorbție $\varepsilon = 14 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pentru $\lambda = 640 \text{ nm}$, $l = 1 \text{ cm}$ iar valorile $A(\lambda)$ sunt conform spectrelor din figurile alăturate:

a) $\Delta m_1 = 20,34 \text{ mg}$ TSPP depusă pe Fe_3O_4 -PPy (2P7);

b) $\Delta m_2 = 143,209 \text{ mg}$ TSPP depusă pe Fe_3O_4 (M15).

concluzii

Optimizarea procesului de obținere a magnetitei: cea mai reprezentativa proba: M15.

Caracterizarea structurii cristaline: particulele de magnetită nu prezintă faze mixte.

Caracterizare morfologică și topografică: particulele sferoidale (obținute la 65 °C) sau poliedrice (obținute la 90 °C); diametrul mediu al particulelor este într-un interval restrâns: 8,2 – 11,8 nm.

Proprietăți magnetice: dependența liniară între proprietățile magnetice și diametrul mediu al particulelor se datorează influenței asupra constantei efective de anizotropie pe care le au interacțiunile dintre particule și abaterea de la forma sferică ideală, dar și prin teoria stratului demagnetizat, de grosime foarte apropiată de constanta de rețea a magnetitei.

Originalitate:

- optimizarea procesului de obținere a magnetitei prin coprecipitare chimică;
- optimizarea depunerii TSPP pe sistemul nanocompozit “core-shell” Fe₃O₄-PPy.

Cele mai reprezentative probe:

Proba	Formula	d [nm]	σ [S/cm ²]	M_s [emu/g]	H_c [Oe]
M15	Fe ₃ O ₄	11,6	3,85 x 10 ⁻²	58,76	10,75
2P7	Fe ₃ O ₄ -PPy	13-15	2,14	57,3	10
M15(AO)TSPP	Fe ₃ O ₄ -AO-TSPP	> 50	-	46,22	11,25
2P7TSPP	Fe ₃ O ₄ -PPy-TSPP	< 25	-	44,25	11,75