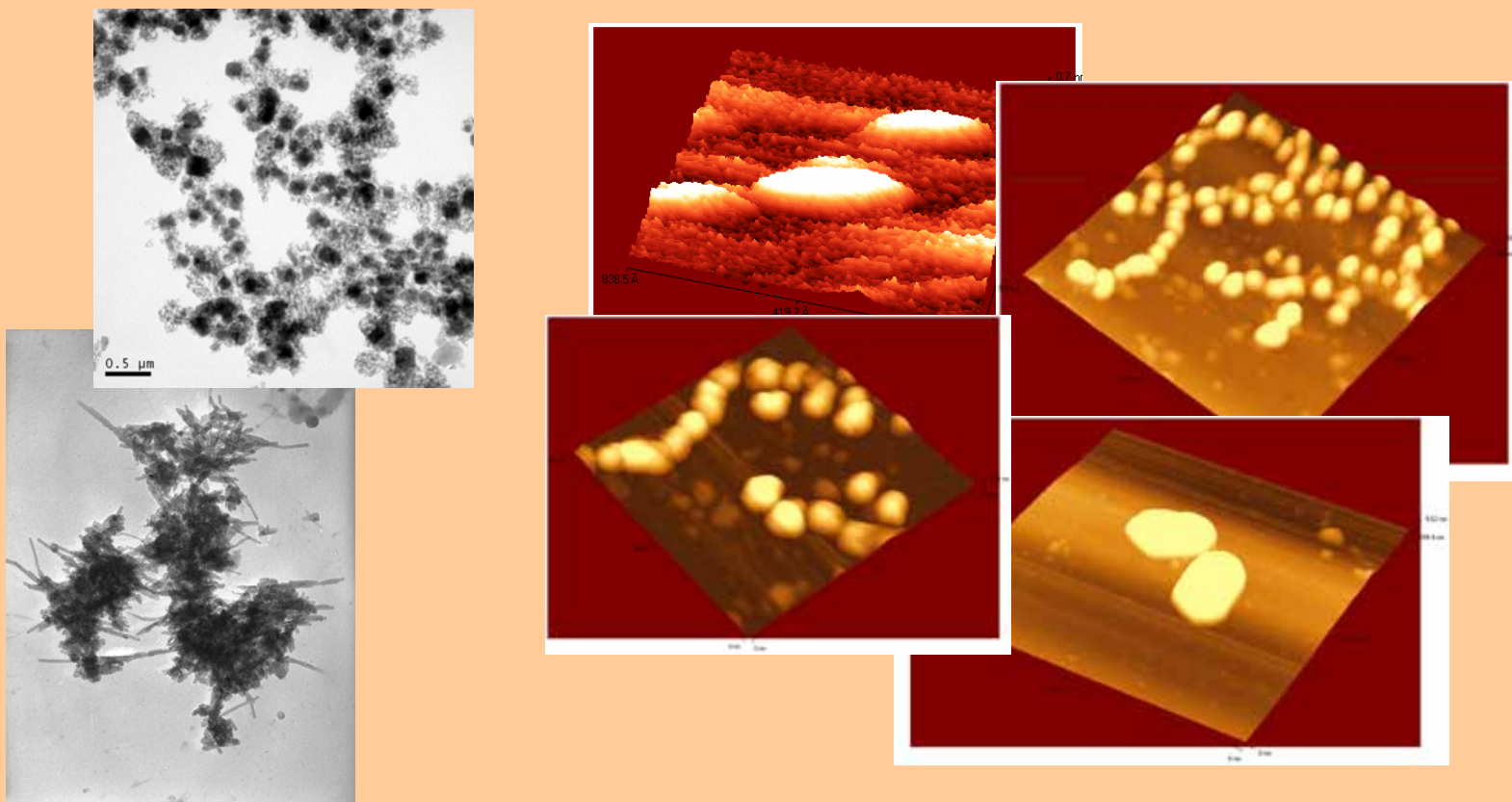


Nanočástice oxidů železa připravené reakcí v pevné fázi : mechanismus tvorby, vlastnosti, aplikace



Proč nanočástice oxidů železa?

katalyzátory, nanopigmenty, sorpčně-purifikační procesy, plynové senzory

kontrastní látky při zobrazování metodou MRI, biomagnetické separace

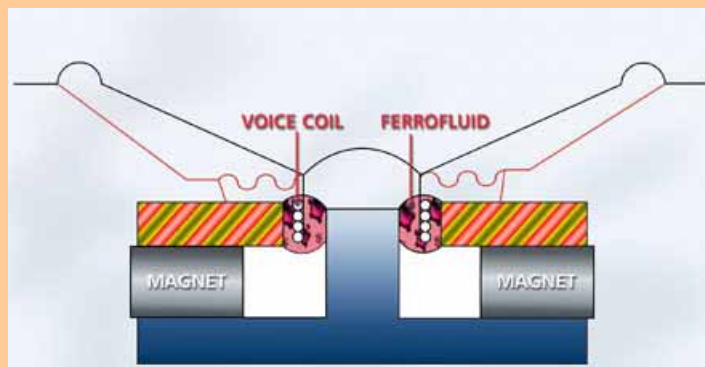
léčba nádorových onemocnění metodou hypertermie

magnetické nosiče léčiv a cytotoxických látek

ferrofluidní kapaliny – audio technologie

magnetická záznamová media

magnetokalorické chlazení

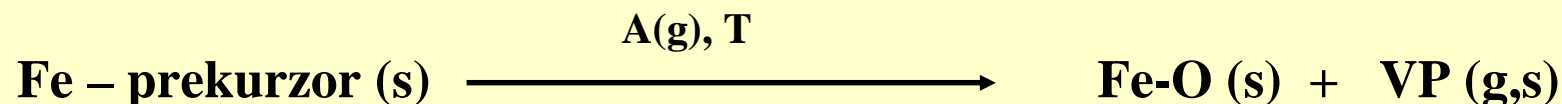


Guided Drug Delivery

Other options for targeting:
1 - Direct injection into tumor site
2 - Coating NMP with antibodies to target tumor

Biophan Technologies, Inc.

Proč reakce v pevné fázi?

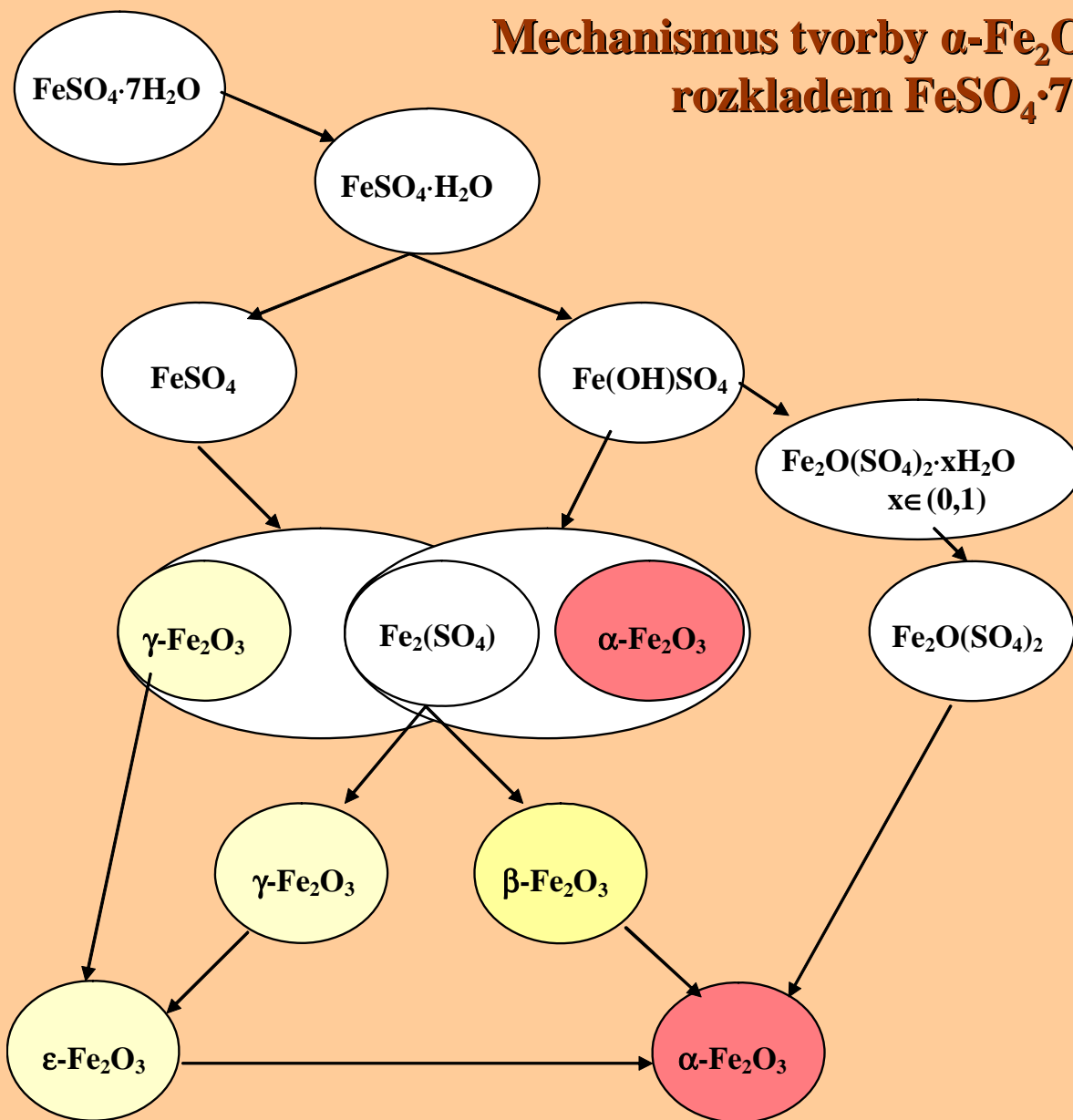


Výhody „prekurzorových syntéz“:

- levné a jednoduché metody
- možnost přípravy (výroby) velkého množství nanomateriálu
- lze připravit nanokompozity s vodorozpustnou maticí
- dovolují připravit nanočástice vzácných strukturních forem a extrémně malé amorfní nanočástice
- umožňují řídit chemické složení, strukturu a velikostní distribuci nanočástic pomocí vlastností prekurzoru (struktura, morfologie, velikost částic) a reakčních podmínek (teplota, atmosféra, difúzní podmínky, vrstva materiálu, vnější magnetické pole..)

fáze	prekurzor	teplota	velikost	reference
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	1100 °C	15-20 nm	R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, J. Walla, E. Ferrow, P. Martinec: <i>Phys. Chem. Miner.</i> 30 (2003) 620-627.
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	NaCl, $\text{Fe}_2(\text{SO})_3$	400 °C	15-22 nm	R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis: <i>Chem. Mater.</i> 14 (2002) 969.
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO})_3$	600 °C	40-50 nm	R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, P. Pikal: <i>Hyperfine Interact.</i> 121-122 (1999) 497.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	250 °C	7-12 nm	A. Bourlinos, R. Zboril, D. Petridis: <i>Micropor. Mesopor. Mater.</i> 58 (2003) 155.
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	900 °C	4-7 nm	R. Zboril, M. Mashlan, K. Barcova, M. Vujtek: <i>Hyperfine Interact.</i> 139 , (2002) 597.
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	530 °C	40-60 nm	R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, G. Hadjipanayis: <i>J. Nucl. Radioanal. Chem.</i> 255 (2003) 413.
am.- Fe_2O_3	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	230 °C	1-3 nm	R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, V. Sharma: <i>Crystal Growth & Design</i> 4 , (2004) 1317.
am.- Fe_2O_3	FeC_2O_4	180 °C	1-2 nm	M. Mashlan, R. Zboril, et al. <i>J. Metastab. Nanocryst. Mater.</i> 20-21 (2004) 641.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$	am. Fe_2O_3 , Mg	300 °C	30-40 nm	O. Schneeweiss, R. Zboril, N. Pizurova, M. Mashlan, E. Petrovsky, J. Tucek: <i>Nanotechnology</i> 17 (2006) 607.
Fe_3O_4	FeC_2O_4	230 °C	8-12 nm	M. Hermanek, R. Zboril, et al., <i>J. Mater. Chem.</i> 16 (2006) 1273.

Mechanismus tvorby α - Fe_2O_3 termickým rozkladem $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



β - Fe_2O_3 - termicky stabilní nanokrystalická fáze s výrazně odlišnými barevnými vlastnostmi, její obsah závislý na rozměru částic síranového prekursoru!

2004: Úprava teplotního režimu provozní pece a procesu třídění velikosti částic v Přerovských chemických závodech \Rightarrow optimalizace barevné kvality červeného železitého pigmentu

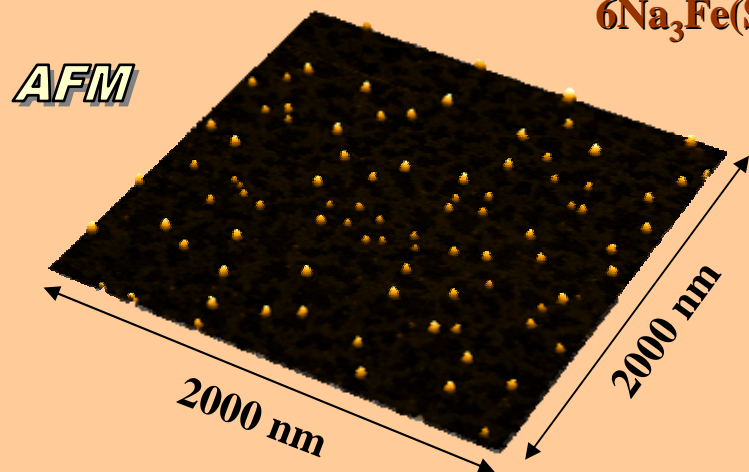
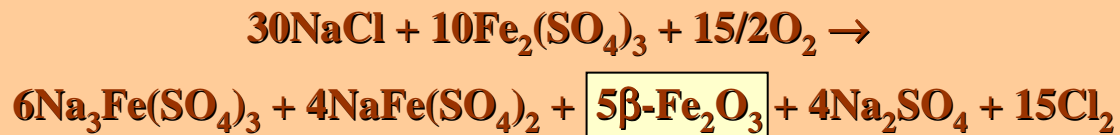
Zboril et al. *Hyperfine Interact.* **139**, 437-445 (2002).

Zboril et al. *Hyperfine Interact.* **139**, 597-606 (2002).

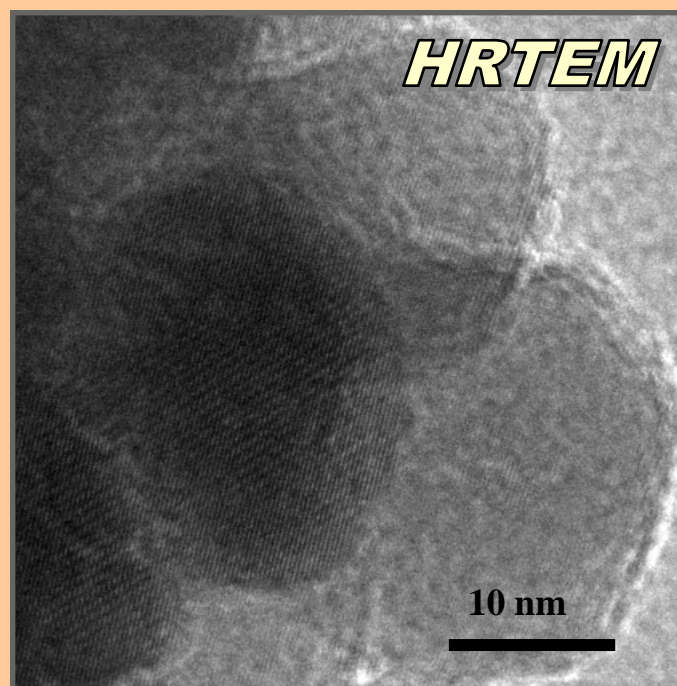
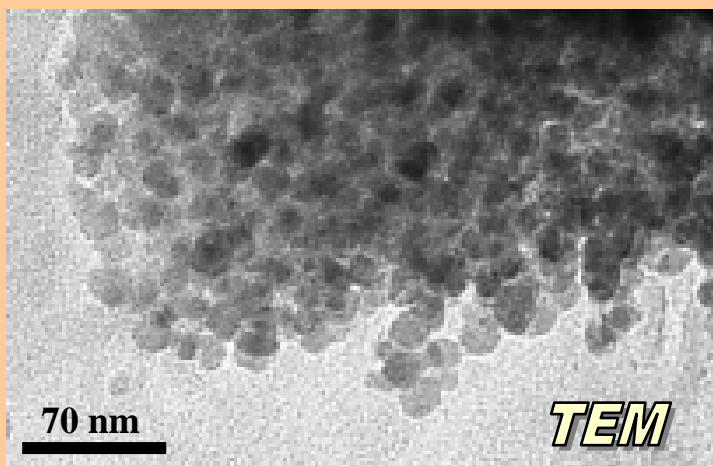
Zboril et al., in: *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy*, NATO Science Series, Vol.94, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, pp 21-30.

Nanočástice β -Fe₂O₃ připravené reakcí síranu železitého s chloridem sodným na vzduchu

400 °C, vzduch, postprocesní chemická separace

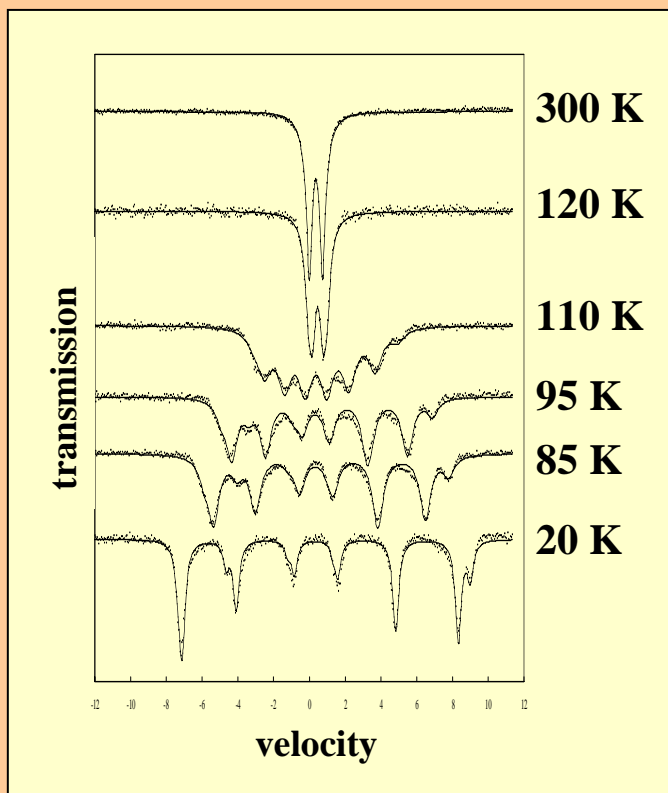


AFM vertikální rozměry: 14-22 nm
TEM laterální rozměry: 15-25 nm

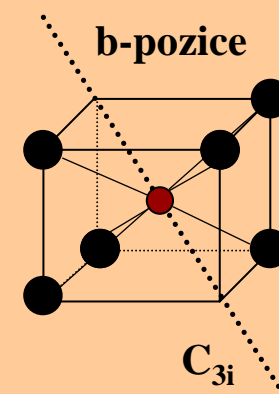
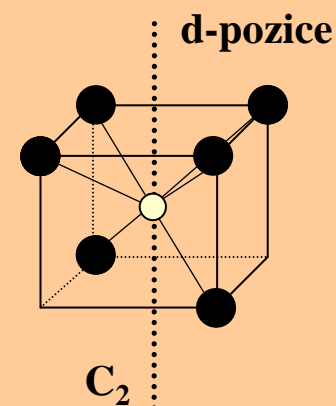
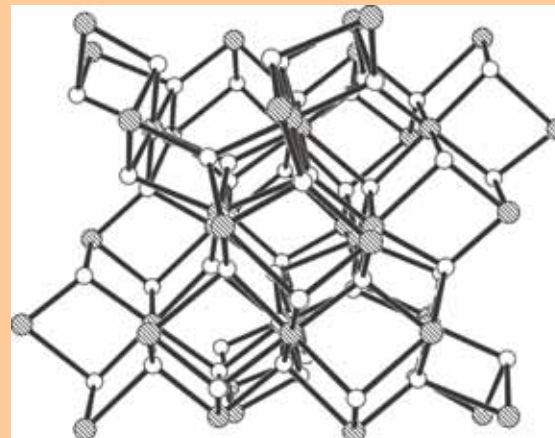


Nanočástice β - Fe_2O_3 připravené reakcí síranu železitého s chloridem sodným na vzduchu

Mössbauerova spektra

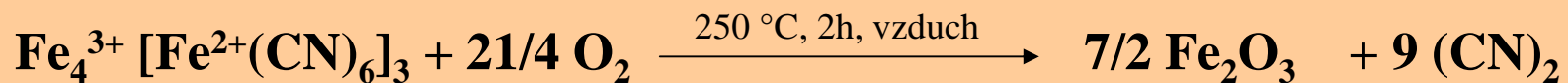


$T_N \sim 115 \text{ K}$



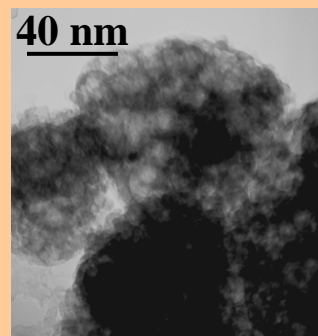
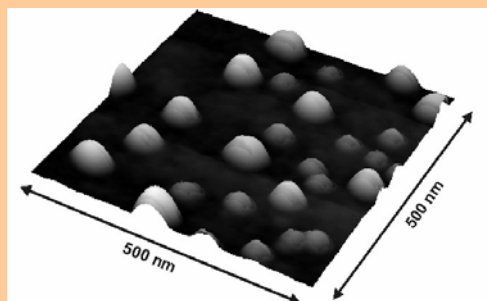
- kubická struktura se dvěma neekvivalentními pozicemi Fe(III)
- jediná strukturální forma oxidu železitého paramagnetická při pokojové teplotě
- mimořádně nízká teplota magnetického přechodu
- nanočástice termicky stabilní až do 550 °C, úzká velikostní distribuce ⇒ **nanopigmenty**

Nanočástice amorfního Fe_2O_3 z teplotní konverze $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$



$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

~ 60 nm

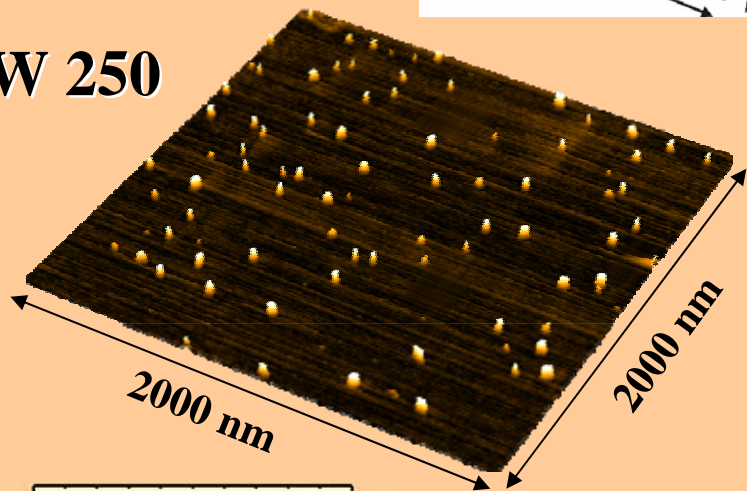


$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

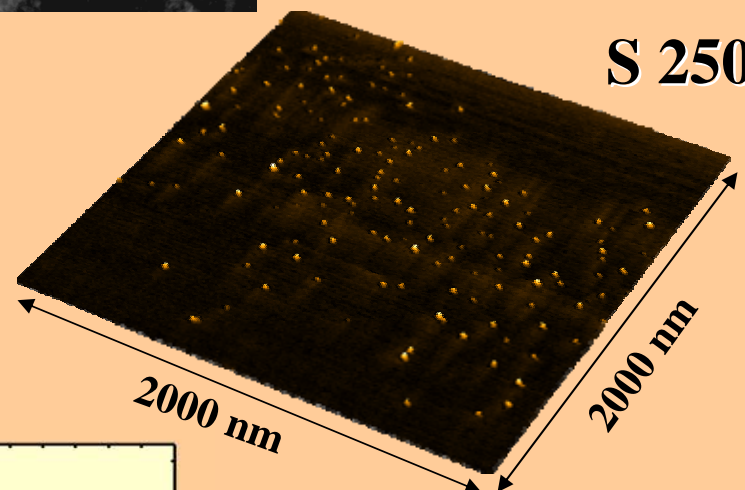
~ 35 nm



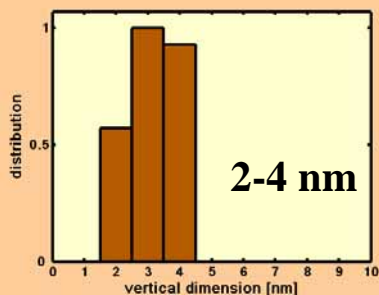
W 250



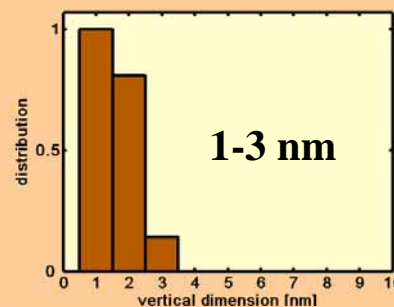
AFM



S 250

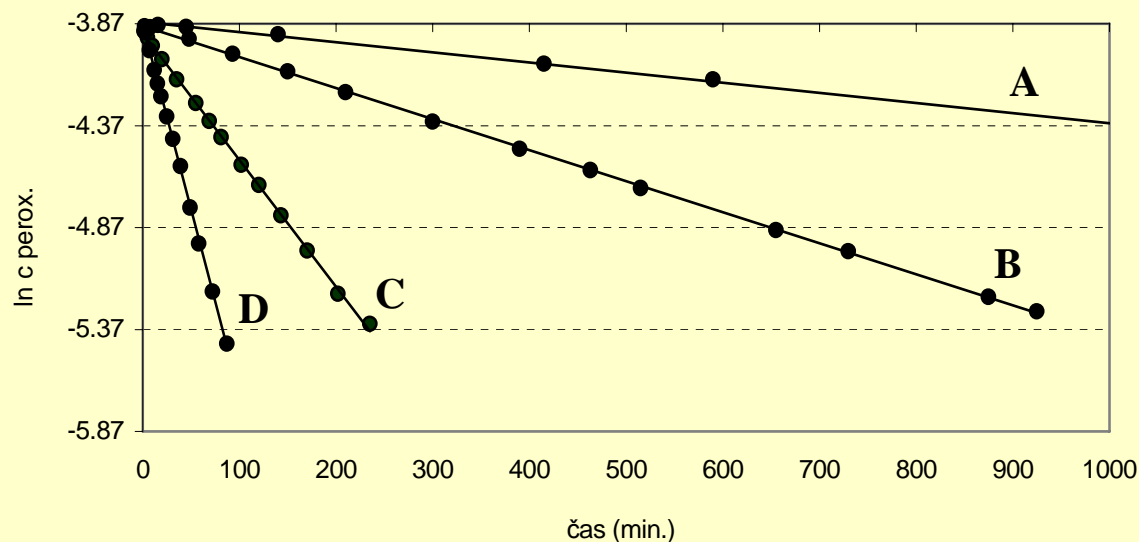


BET plocha
povrchu:
250 m²/g



BET plocha
povrchu:
415 m²/g

Nanočástice amorfního Fe_2O_3 z teplotní konverze $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$



Kinetické křivky rozkladu peroxidu vodíku s použitím oxidů železa jako katalyzátorů

A... $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (30-40 nm)

B... $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (20-30 nm)

C... $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (110 m²/g)

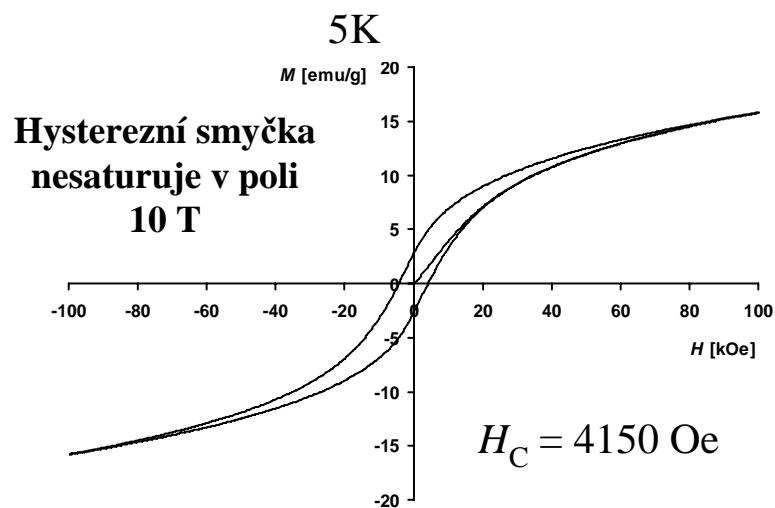
D... amorfní Fe_2O_3



$k=1,8 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ vs.

literární data ($k=0,9 \cdot 10^{-2} - 8,3 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$)

Huang *et al.*, *Wat. Res.* 35, 2291-2299, 2001

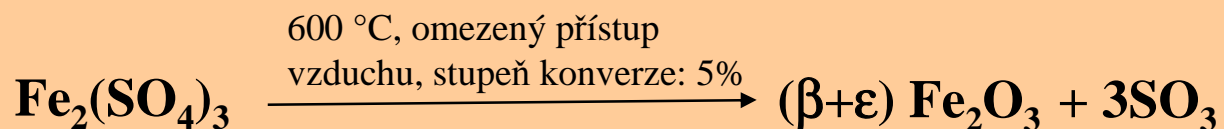


➤ **excelentní katalytické vlastnosti**

➤ **nejvyšší dosažená plocha povrchu**
 ⇒ **sorpčně - purifikační procesy**

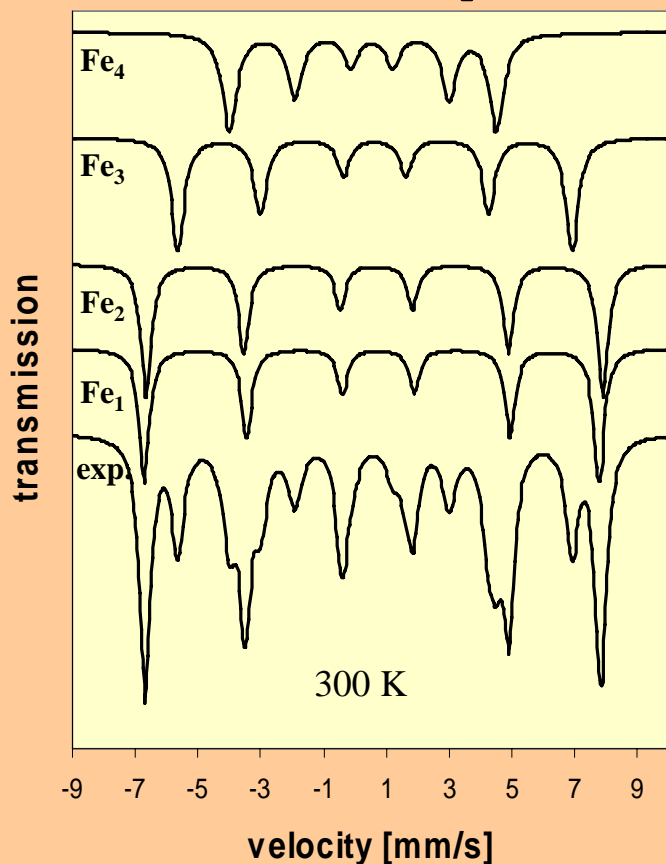
➤ **magnetické separace**

Nanočástice ϵ -Fe₂O₃ ze síranu železitého

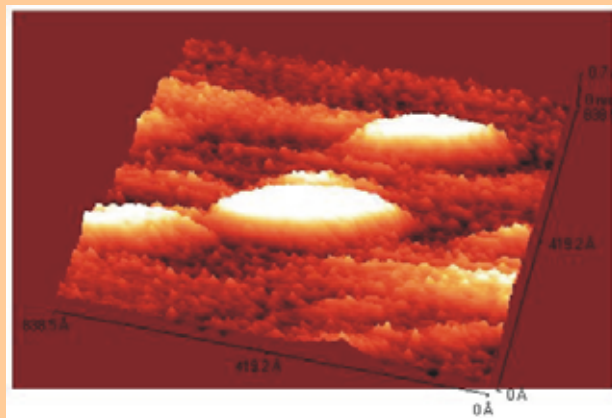


chemická + sekundární
magnetická separace

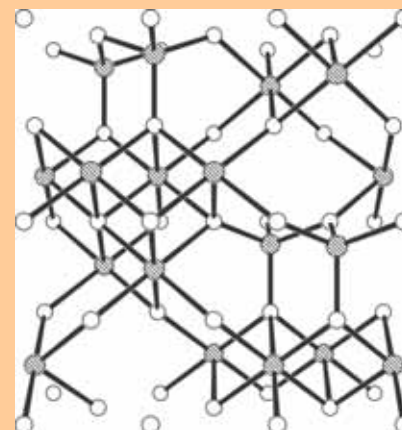
Mössbauerovo spektrum



AFM



struktura



40-60 nm, protažené částice

kosočtverečná, $Pna2_1$

- čtyři neekvivalentní pozice Fe(III)
- ferimagnetikum při 300K, $T_C \sim 480$ K

Nanokompozit ϵ -Fe₂O₃ v SiO₂ matrici připravený sol-gel metodou: $H_c \sim 2$ T při 300 K!!

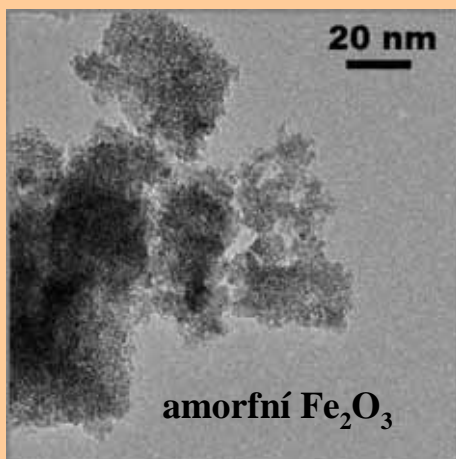
Jin et al. *Advanced Mater.* **16** (2004) 48.

Zboril et al., *J. Nucl. Radioanal. Chem.* **255** (2003) 413.

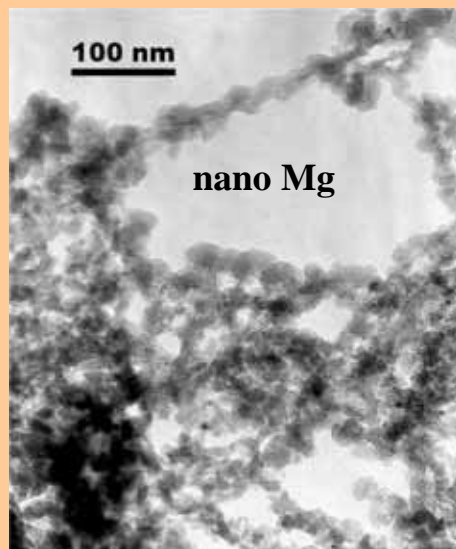
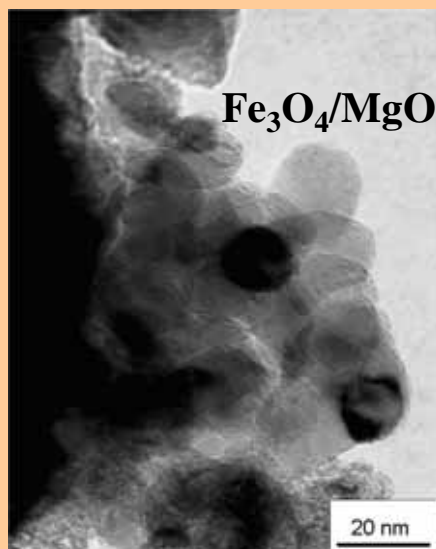
➤ magnetická záznamová média

Nanočástice Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}$ s MgO matricí připravené redukcí amorfního Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře

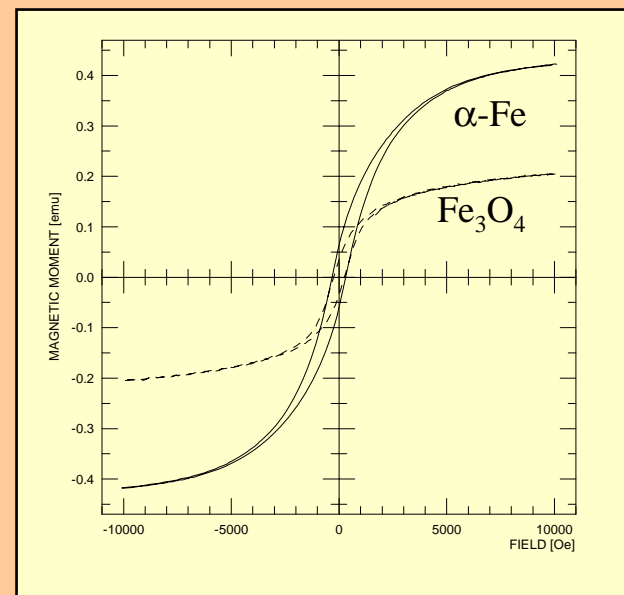
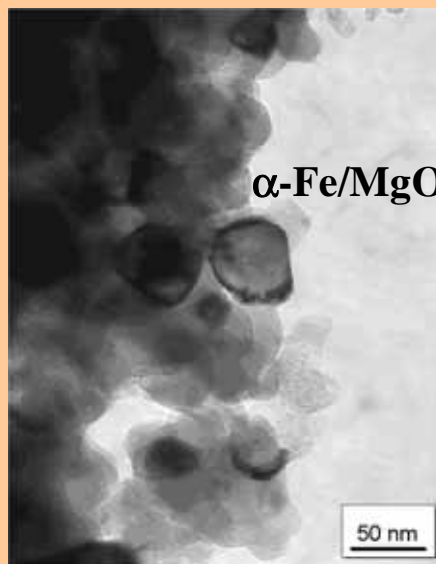
prekurzory



300 °C, H_2



600 °C, H_2



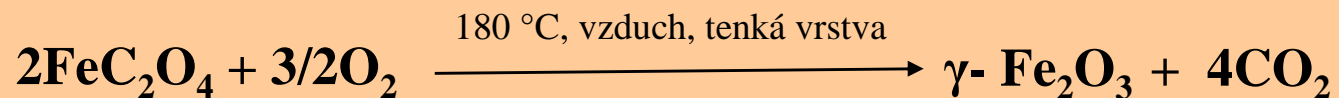
Výhody použité matrice:

- nanokrystalický charakter, nízká molární hmotnost, vysoká chemická a termická stabilita, netoxičita, biokompatibilita

Aplikace:

- biomagnetické separace
- magnetické nosiče

Nanočástice γ -Fe₂O₃ připravené teplotní transformací šťavelanu železnatého



superparamagnetické nanočástice \Rightarrow výborný kontrastní účinek při zobrazování metodou magnetické rezonance

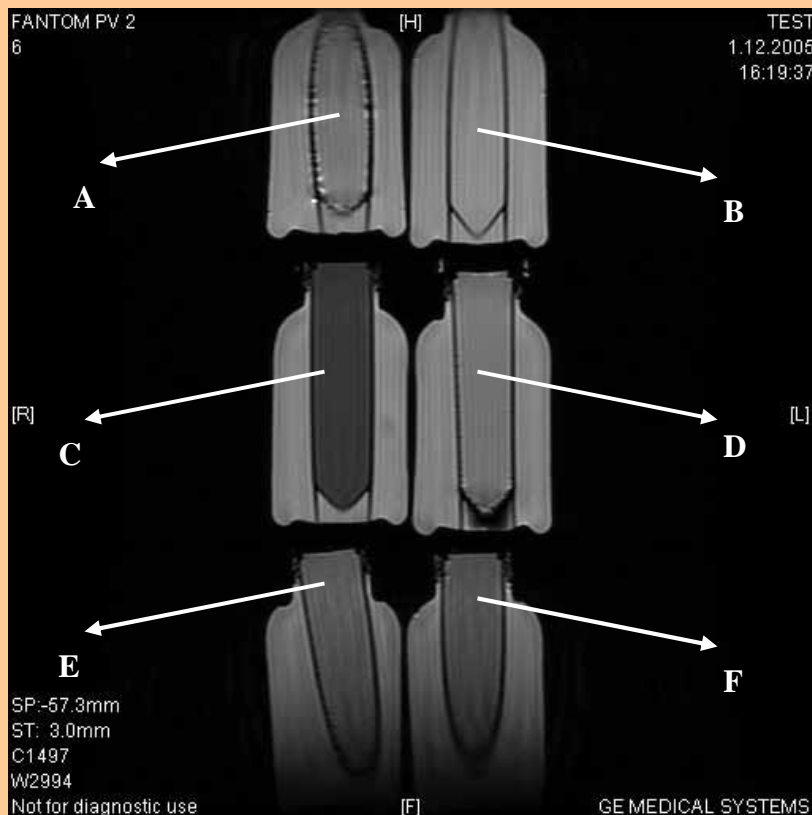
A,D,E,F...superparamagnetické nanočástice γ -Fe₂O₃ srovnatelné koncentrace připravené roztokovými syntézami

B...slepý vzorek

C.. nanočástice γ -Fe₂O₃ připravené prekurzorovou syntézou z FeC₂O₄

M. Hermanek, R. Zboril, et al., *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 1273.

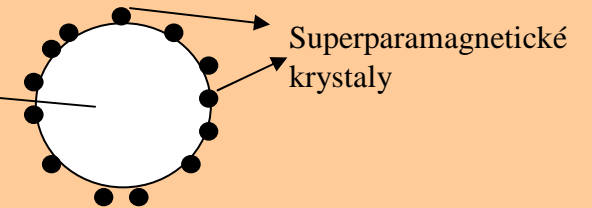
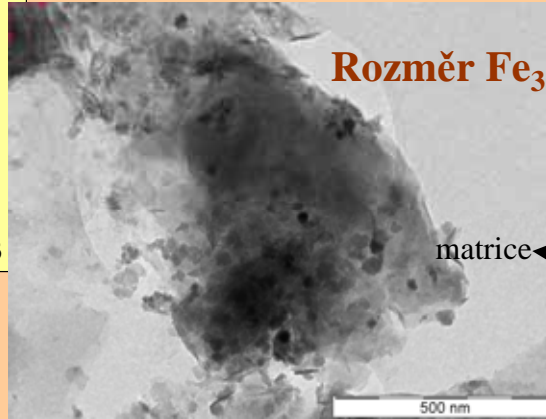
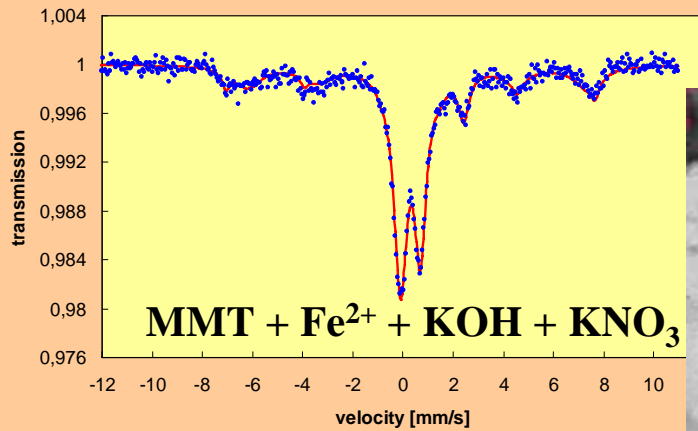
Zboril et al., in: *Industrial Applications of the Mössbauer Effect, Proceedings of the American Institute of Physics (AIP)*, Vol. 765, eds. M. Gracia, J.F. Marco, F. Plazaola, AIP, Melville, New York, 2005, pp. 257-262.



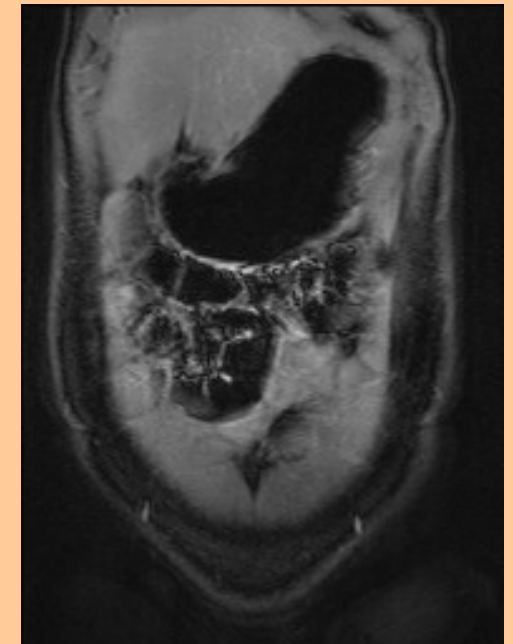
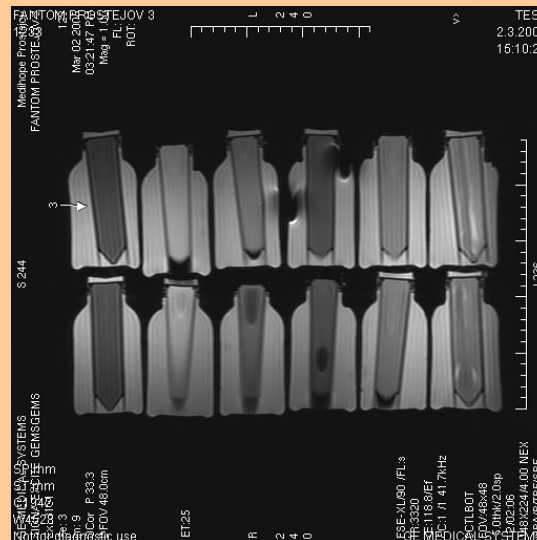
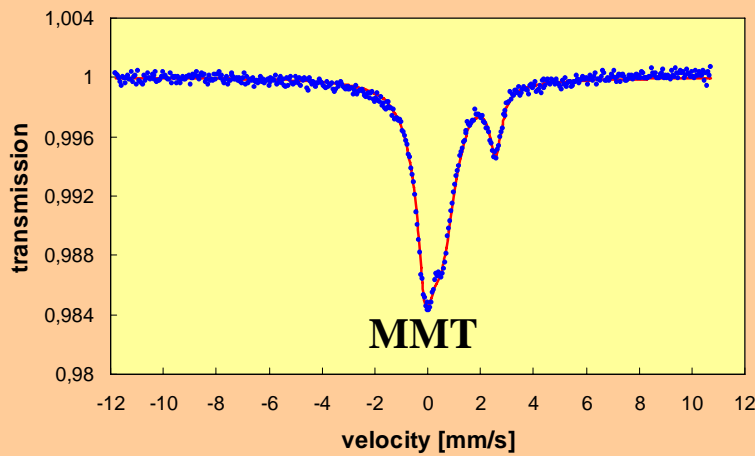
Nanokompozit – Fe₃O₄- montmorillonite

Nanočástice Fe₃O₄ na montmorillonitové matrici

Rozměr Fe₃O₄ nanočástic cca 30 nm

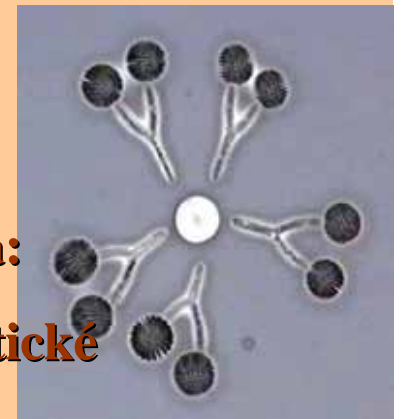
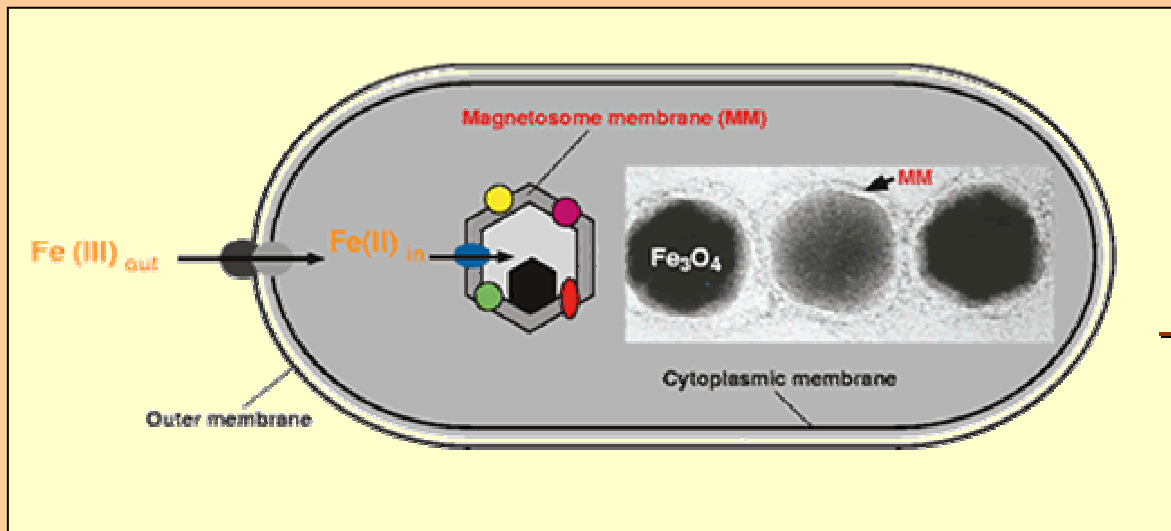
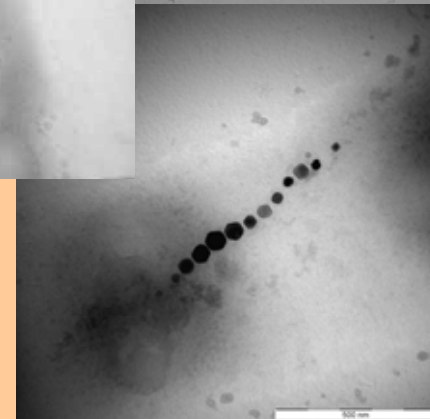
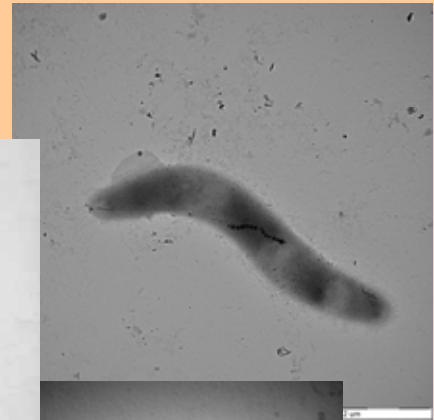
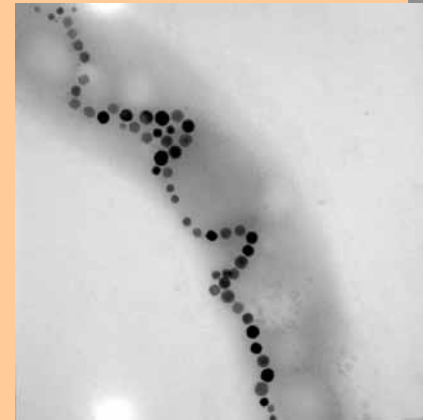
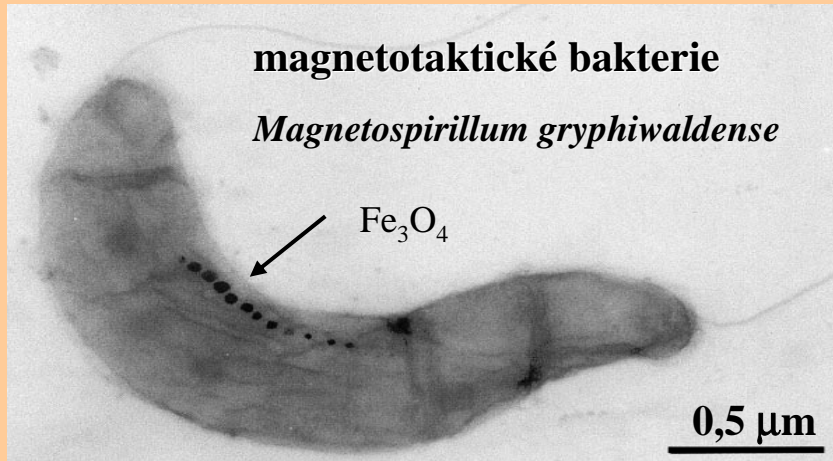


MRI zobrazení střevního traktu



Perspektivy nanovýzkumu v CVN

- bionanomateriály



Perspektiva:

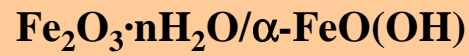
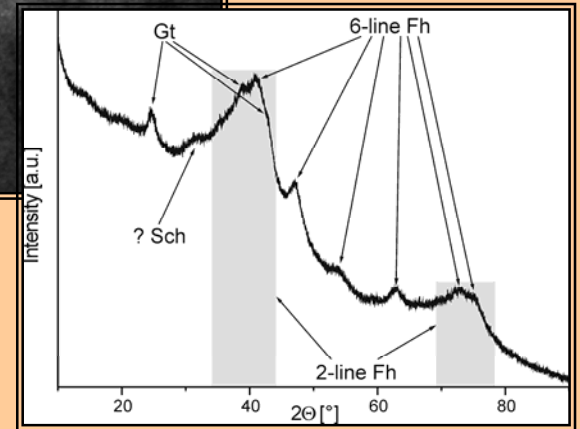
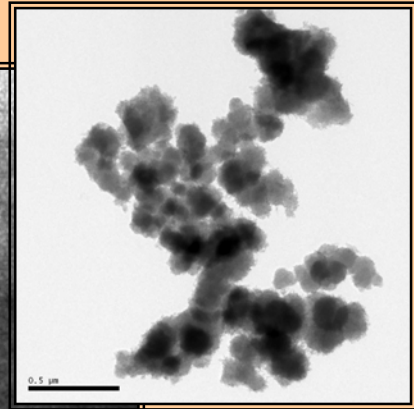
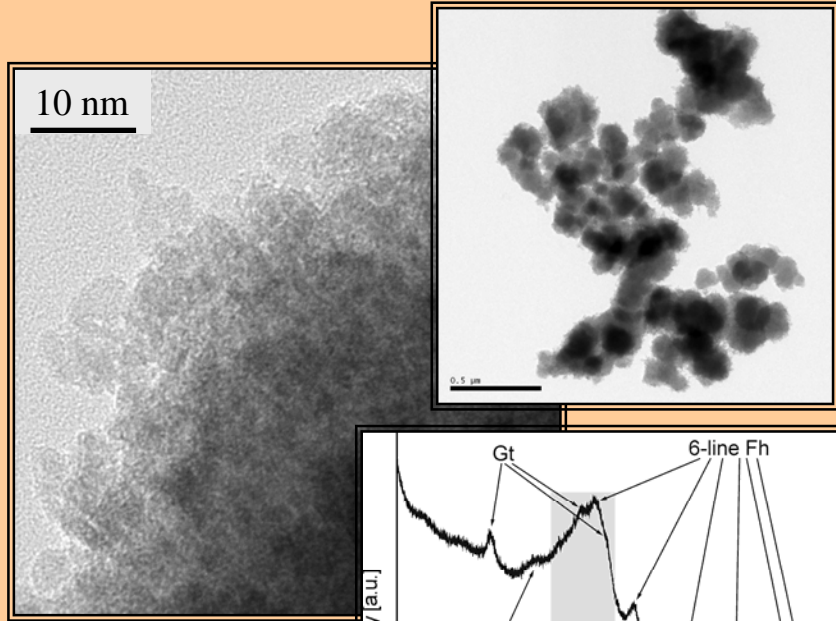
- imunomagnetické separace

- přenos DNA

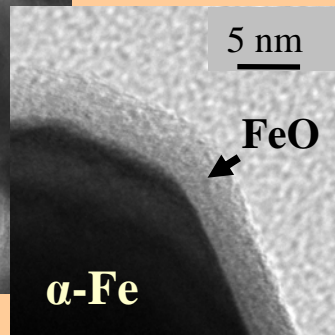
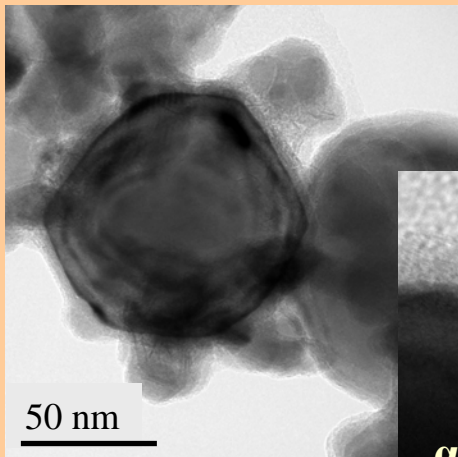
- geonanomateriály



Zlaté Hory (ČR)



3-8 nm



H₂, 600 °C,
pomalé chlazení



Použití nanočástic Fe:

**reduktivní technologie sanace
podzemních vod**

Filip J., Zboril R. et al. *Geochim Cosmochim. Acta*, 2006, submitted.