

Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku żelaza z wykorzystaniem metody solwotermalnej

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku żelaza (Fe_3O_4) z wykorzystaniem metody solwotermalnej.

Tlenek żelaza (II i III) magnetyt(Fe_3O_4) jest mieszaniną tlenków żelaza na drugim i trzecim stopniu utlenienia ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Sposób otrzymania tlenku żelaza jest ściśle związany z jego dalszym przeznaczeniem. Nowym trendem w ostatnich latach stało się otrzymywanie nanokrystalicznego tlenku żelaza i jego wykorzystanie w różnych dziedzinach przemysłu. Na szeroką skalę prowadzone są badania nad wykorzystaniem superparamagnetycznych właściwości Fe_3O_4 w medycynie (w systemach kontrolowanego uwalniania leku, hipertermii magnetycznej, obrazowaniu przy użyciu rezonansu magnetycznego czy magnetycznym znakowaniu komórek). Inne przykładowe zastosowanie nanokrystalicznego tlenku żelaza to produkcja pigmentów żelazowych oraz ultra kompaktowych nośników pamięci.

Z opisu patentowego WO 2008037666 A1 znany jest sposób otrzymywania tlenku żelaza metodą współstrącania soli żelazowych wykorzystując alkalia. Chlorki żelaza w stosunku molowym $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (2:1) rozpuszczone w roztworze 0,2M HCl wkraplane są do roztworu 1,5M NaOH w atmosferze azotu i temperaturze 80°C. Następnie po 20 minutach za pomocą magnesu stałego zostaje zebrany produkt i przepłukany trzykrotnie wodą dejonizowaną oraz kolejno zawieszony w 100ml roztworu 0,01M HCl w celu dalszej modyfikacji wytworzonych cząstek.

W opisie patentowym CN 102515283 znany jest sposób otrzymywania tlenku żelaza, o średniej wielkości cząstek od 3 do 50nm. Glikol polietylenowy (PEG) podgrzewany jest do temperatury 70-90°C. Następnie dodawany jest acetyloacetonian żelaza i mieszany w atmosferze argonu w czasie od 5 do 15min. Próbkę poddaje się ogrzewaniu do temperatury 150-320°C przez 20-600min. Po ochłodzeniu mieszaniny do 60°C, dodawany jest toluen (50-70ml). Otrzymane nanocząstki oddziela się magnetycznie, przepłukuje trzy razy acetonem i zawiesza w roztworze wodnym.

Z literatury [Shouhu Xuan, Lingyun Hao, *Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 308 (2007) 210–213] znany jest również sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku żelaza w którym chlorek żelaza (III) rozpuszczono w wodzie. Do uzyskanego roztworu dodano węglan sodu oraz kwas askorbinowy intensywnie

mieszając. Mieszaninę następnie przeniesiono i zamknięto w autoklawie, w którym przez 3h utrzymywana była temperatura 160°C. Produkty końcowe zostały oddzielone od mieszaniny reakcji przez odwirowanie. Naprzemiennie w 3 cyklach płukano w wodzie destylowanej i alkoholu oraz wirowano. Tak otrzymany osad suszono przez 12h w temperaturze 60°C.

Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku żelaza, według wynalazku, z wykorzystaniem metody solwotermalnej, charakteryzuje się tym, że rozpuszcza się sól żelaza w glikolu polietylenowym z dodatkiem octanu sodu, umieszcza się tak otrzymany, klarowny roztworu w reaktorze mikrofalowym i prowadzi się syntezę w obecności rozpuszczalnika niewodnego w postaci glikolu polietylenowego, w temperaturze w zakresie od 130°C do 174°C, przy mocy mikrofal w zakresie 25-45%.. Otrzymuje się zawiesinę zawierającą nanocząstki tlenku żelaza, a nanocząstki tlenku żelaza oddziela się od roztworu na drodze dekantacji z użyciem magnezu stałego i kilkukrotnym przepłukaniu alkoholem i wodą. Jeżeli nanocząstki chcemy uzyskać w postaci ciała stałego, to zawiesinę suszy się w temperaturze 100°C przez co najmniej 6 godzin. Jako sól żelaza stosuje się chlorek żelaza (III) 6-hydrat cz.d.a. lub azotan żelaza (III) cz.d.a..

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że dzięki zastosowaniu reaktora mikrofalowego i metody solwotermalnej polegającej na syntezie z użyciem rozpuszczalnika niewodnego pod zwiększonym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze, uzyskano krótki czas syntezy oraz jednorodność rozmiarów otrzymanych nanocząstek tlenku żelaza (II i III).

Przykład 1

Zmieszano 1,350g chlorku żelaza(III) 6-hydrat cz.d.a. z 40ml glikolu polietylenowy. Następnie do tak otrzymanego roztworu dodano 3,6g bezwodnego octanu sodu. Otrzymaną klarowną mieszaninę umieszczono w pojemniku teflonowym reaktora mikrofalowego. Całkowity czas reakcji wynosił 1h 20min. Ciśnienie panujące w pojemniku teflonowym wahało się od 0,8 do 1,0 bar, temperatura reakcji wynosiła 150-154°C, moc mikrofal 30%. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej po czym wykonano dekantację z użyciem magnezu stałego. Osad płukano etanolem i wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze 100°C

przez 6h. Na podstawie analizy XRD określono rozmiary otrzymanych krystalitów Fe_3O_4 . Średni rozmiar krystalitów wynosił 8,6nm.

Przykład 2

Zmieszano 1,350g chlorku żelaza (III) 6-hydrat cz.d.a. z 40ml glikolu polietylenowy. Następnie do tak otrzymanego roztworu dodano 3,6g bezwodnego octanu sodu. Otrzymaną klarowną mieszaninę umieszczono w pojemniku teflonowym reaktora mikrofalowego. Całkowity czas reakcji wynosił 1h 20min. Ciśnienie panujące w pojemniku teflonowym wahało się od 0,8 do 1,0 bar, temperatura reakcji wynosiła 160-164°C, moc mikrofal 30%. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej po czym wykonano dekantację z użyciem magnezu stałego. Osad płukano etanolem i wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze 100°C przez 6h. Na podstawie analizy XRD określono rozmiary otrzymanych krystalitów Fe_3O_4 . Średni rozmiar krystalitów wynosił 13,6nm.

Przykład 3:

Zmieszano 1,350g chlorku żelaza (III) 6-hydrat cz.d.a. z 40ml glikolu polietylenowy. Następnie do tak otrzymanego roztworu dodano 3,6g bezwodnego octanu sodu. Otrzymaną klarowną mieszaninę umieszczono w pojemniku teflonowym reaktora mikrofalowego. Całkowity czas reakcji wynosił 1h 20min. Ciśnienie panujące w pojemniku teflonowym wahało się od 0,8 do 1,0 bar, temperatura reakcji wynosiła 170-174°C, moc mikrofal 30%. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej po czym wykonano dekantację z użyciem magnezu stałego. Osad płukano etanolem i wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze 100°C przez 6h. Na podstawie analizy XRD określono rozmiary otrzymanych krystalitów Fe_3O_4 . Średni rozmiar krystalitów wynosił 23,6nm.

Przykład 4:

Zmieszano 1,350g chlorku żelaza (III) 6-hydrat cz.d.a. z 40ml glikolu polietylenowy. Następnie do tak otrzymanego roztworu dodano 3,6g bezwodnego octanu sodu. Otrzymaną klarowną mieszaninę umieszczono w pojemniku teflonowym reaktora mikrofalowego. Całkowity czas reakcji wynosił 1h 20min. Ciśnienie panujące w pojemniku teflonowym wahało się od 0,8 do 1,0 bar, temperatura reakcji wynosiła 170-174°C, moc mikrofal 35%. Mieszaninę poreakcyjną pozostawiono do ostygnięcia do temperatury pokojowej po czym wykonano dekantację z użyciem magnezu stałego.

Osad płukano etanolem i wodą destylowaną, a następnie suszono w temperaturze 100°C przez 6h. Na podstawie analizy XRD określono rozmiary otrzymanych krystalitów Fe₃O₄. Średni rozmiar krystalitów wynosił 11,8nm.