



WYDZIAŁ CHEMICZNY  
Katedra Chemii Nieorganicznej

# Nanotechnologia laboratorium

Andrzej Okuniewski



Rzeczpospolita  
Polska

Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



„Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Gdańskiej”  
POWR.03.05.00-00-Z044/17

Gdańsk 2019

## Wprowadzenie

Nanotechnologia to młoda i prężnie rozwijająca się dziedzina nauki poświęcona otrzymywaniu i badaniu nanomateriałów, czyli takich materiałów, których przynajmniej jeden z wymiarów jest mniejszy niż 100 nm. Przykładem tego typu materii są nanocząstki, które ograniczone są do wymiarów nanometrycznych we wszystkich wymiarach (mówimy też, że są układami 0D).

Tematem laboratorium z przedmiotu Nanotechnologia prowadzonego na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej będzie otrzymanie przez studentów czterech typów nanocząstek, a następnie zbadanie ich wybranych właściwości.

Na pierwszych zajęciach prowadzący szczegółowo przedstawi program i zasady zaliczenia laboratorium oraz przypomni zasady bezpiecznej pracy w laboratorium chemicznym (szkolenie BHP). Dokonywany jest również podział na grupy oraz ustalenie kolejności wykonywania przez nie preparatów.

W ramach czterech kolejnych spotkań (każde po 3 godziny lekcyjne) studenci wykonują w dwuosobowych grupach następujące preparaty:

- Kropki kwantowe selenku kadmu
- Nanocząstki siarczku cynku domieszkowane jonami manganu(II)
- Nanocząstki węglowe z mleka kokosowego
- Magnetyczne nanocząstki tlenku żelaza(II) i żelaza(III)

Każde zajęcia rozpoczynają się krótkim kolokwium sprawdzającym wiedzę odnośnie wykonywanego preparatu. Kolokwia pisane są indywidualnie, a zakres materiału podany jest w opisie każdego ćwiczenia. Następnie studenci ubrani w odzież ochronną (okulary, fartuch) kompletują niezbędne szkło i odczynniki z pomocą obsługi laboratorium. Przed przystąpieniem do syntezy należy poprosić prowadzącego o sprawdzenie stanowiska pracy.

Studenci (z zachowaniem szczególnej ostrożności i staranności) wykonują niezbędne czynności prowadzące do otrzymania danego preparatu. Następnie badają wybrane właściwości przy pomocy magnesu, lampy UV z filtrem Wooda, spektrometru UV-Vis, dyfraktometru rentgenowskiego (badania rentgenograficzne wykonywane są poza zajęciami przez prowadzącego). Po zajęciach studenci wypełniają kartę ćwiczenia zgodnie ze wzorem w opisie ćwiczenia. Kartę należy przesłać w formie pliku PDF na adres e-mail prowadzącego najdalej w dniu poprzedzającym kolejne zajęcia.

Za każde ćwiczenie można zdobyć 25 pkt. (15 pkt. wejściówka i 10 pkt. sprawozdanie). Łącznie jest więc do zdobycia 100 pkt. Aby otrzymać zaliczenie trzeba zdobyć min. 60 pkt. Progi punktowe dla poszczególnych ocen podane są w karcie przedmiotu na stronie:

[chem.pg.edu.pl/kchn/tch-nanotechnologia](http://chem.pg.edu.pl/kchn/tch-nanotechnologia)

# Ćwiczenie 1

## Kropki kwantowe selenku kadmu

### Wstęp

Kropki kwantowe (ang. *QD*, *quantum dots*) to nanokryształy wykonane z materiałów półprzewodnikowych. Rozmiar nanocząstki porównywalny jest z długością fali de Broglie'a elektronów, które mogą w odpowiednich warunkach delokalizować się w całej objętości półprzewodnika. Ponieważ ruch elektronu jest znacząco ograniczony we wszystkich kierunkach, to do jego opisu należy wykorzystać mechanikę kwantową.

W wyniku dostarczenia energii większej od przerwy energetycznej elektron zostaje wzbudzony ze stanu podstawowego (pasmo walencyjne) do jednego ze stanów wzbudzonych (pasmo przewodnictwa) pozostawiając po sobie dziurę elektronową. Tak wygenerowana para elektron-dziura nazywany jest ekscytonem. Nadmiarowa energia elektronu jest wytracana zwykle w procesach bezpromienistych, aż do momentu, gdy elektron, by obniżyć swoją energię, będzie musiał pokonać przerwę energetyczną i rekombinować z dziurą. Jest to proces promienisty, a długość fali emitowanego promieniowania jest ściśle określona  $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ . W przypadku selenku kadmu przerwa ma budowę prostą, zatem do rekombinacji wystarczy odpowiednie ułożenie przestrzenne ekscytonu (nie jest wymagana absorpcja fononu).

W związku z powyższym kropki kwantowe mogą absorbować promieniowanie w szerokim zakresie widma, przy czym ich molowy współczynnik absorpcji wzrasta w kierunku promieniowania UV. Dzięki temu wzbudzenia różnych nanocząstek można dokonać promieniowaniem o jednakowej długości fali (energii). Długość fali emitowanego promieniowania jest natomiast ściśle określona (pik o małej szerokości połówkowej) i zależy od rodzaju materiału nanocząstki oraz jej wielkości. Im cząstka jest większa, tym długość fali emitowanego promieniowania jest większa.

### Wykonanie ćwiczenia

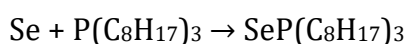
#### Sprzęt

- kolba kulista dwuszyjna 50 ml
- płaszcz grzejny do kolby 50 ml
- transformator
- termometr ze skalą do min. 250°C
- chłodnica zwrotna
- szklana pipeta Pasteura
- plastikowe pipety Pasteura
- strzykawką 1 ml
- 12 małych probówek
- naczynie z lodem
- stoper

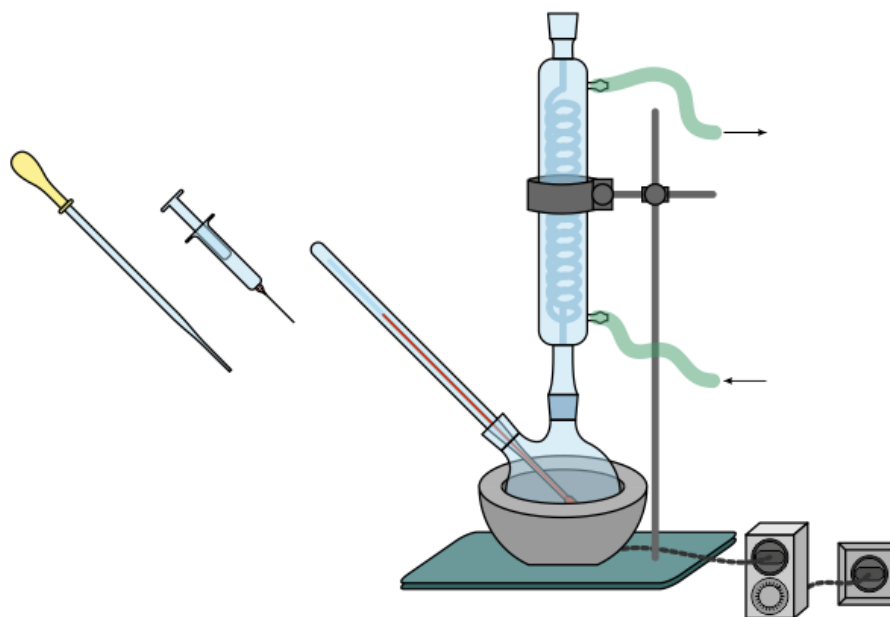
#### Odczynniki

- selenek trioktylofosfiny
- tlenek kadmu
- kwas oleinowy
- 1-oktadeken
- chloroform lub toluen

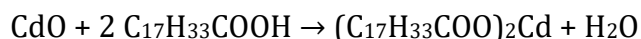
W celu usprawnienia zajęć selenek trioktylofosfiny jest uprzednio przygotowywany przez obsługę laboratorium poprzez umieszczenie w 10 ml okrągłodennej kolbie 30 mg selenu czerwonego, ml 1-oktadekenu 90% i 0,4 ml trioktylofosfiny. Całość jest następnie ogrzewana i mieszana do czasu roztworzenia selenu (taka ilość wystarcza na 5 preparatów):



W celu otrzymania nanocząstek wykorzystana zostanie zmodyfikowana metoda opisana w poniższej pracy<sup>1</sup>. Przygotuj zestaw do syntezy kropek kwantowych jak na następującym rysunku:



W kolbie umieść 13 mg tlenku kadmu, 0,6 ml kwasu oleinowego oraz 10 ml 1-oktadekenu. Zawartość kolby ogrzewaj do rozтворzenia tlenku kadmu, a następnie do 225°C:



Gdy mieszanina osiągnie 225°C włącz stoper i jednocześnie wstrzyknij 1 ml roztworu selenku trioktylofosfiny. W wyniku reakcji zacznie powstawać CdSe modyfikowany na powierzchni grupami alkilowymi. Z mieszaniny reakcyjnej przy użyciu szklanej pipety Pasteura niezwłocznie rozpocznij pobieranie próbek o objętości 1 ml. Próbkę przenoś do ponumerowanych probówek, które jak najszybciej umieszczaj w lodzie celem zahamowania wzrostu nanokryształów. Notuj czasy pobrania. Pierwsze próbki należy pobierać możliwie szybko (co ok. 10 sekund), gdyż kryształy na początku rosną najszybciej. Później pobieraj próbki gdy zauważysz zmianę barwy mieszaniny reakcyjnej. Łącznie pobierz 12 próbek.

Po zakończeniu pobierania wyłącz grzanie, a ew. pozostałości mieszaniny pozostaw do wystygnięcia i wylej do odpadów niebezpiecznych.

Próbki wyjmij z lodu i odczekaj, aż ogrzeją się do temperatury pokojowej.

Wykonaj fotografie otrzymanych próbek w świetle widzialnym oraz pod lampą UV z filtrem Wooda ( $\lambda = 320 - 400 \text{ nm}$ ).

Z pomocą obsługi laboratorium wykonaj widma UV-Vis na spektrometrze Genesis 10S Vis (Thermo Scientific). Pełną instrukcję obsługi spektrometru znajdziesz w internecie. Sposób obliczenia wielkości nanocząstek na podstawie uzyskanych widm znajdziesz w dodatku A.

## Zagadnienia do kolokwium

- pasmowa teoria przewodnictwa, poziom Fermiego, rodzaje półprzewodników
- kropki kwantowe, model jednowymiarowej nieskończonej studni potencjału
- spektroskopia UV-Vis, równanie Brusa

<sup>1</sup> K. J. Nordell, E. M. Boatman G. C. Lisensky: *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 1697.

## Karta ćwiczenia

Wpisz imiona i nazwiska osób w grupie:

Poniżej wstaw fotografie otrzymanych próbek w świetle widzialnym oraz świetle UV:

Wykonaj odpowiednie obliczenia i uzupełnij poniższą tabelę:

Nr próbki	$t, s$	$\lambda_{abs}, nm$	$\lambda_{em}, nm$	$D, nm$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				

Poniżej wpisz wnioski:

## Ćwiczenie 2

### Nanocząstki siarczku cynku domieszkowane jonami manganu(II)

#### Wstęp

Aktywowany siarczek cynku znany jest od stuleci jako materiał luminescencyjny. Już w XIX w. był on stosowany np. jako materiał pozwalający na badanie toru promieniowania katodowego (Rura Crookesa, eksperyment Thomsona). Do aktywacji wykorzystuje się zwykle jony metali bloku d. W zależności od użytych jonów otrzymuje się luminescencję (fluorescencję lub fosforescencję) o różnej barwie, np.:

Jony domieszkujące	Barwa luminescencji
Cr <sup>3+</sup>	podczerwień
Mn <sup>2+</sup>	pomarańczowa
Fe <sup>2+</sup>	czerwona
Co <sup>2+</sup>	niebieska (intensywna)
Co <sup>3+</sup>	niebieska (słaba)
Ni <sup>2+</sup>	zielononiebieska
Cu <sup>2+</sup>	zielona
Ag <sup>+</sup>	niebieska

Często stosuje się też domieszkowanie mieszane (ang. *co-doping*). Przykładowo zastosowanie zmiennych proporcji domieszek Mn<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> pozwala uzyskać fluorescencję w zakresie od niebieskiego do czerwonego krańca widma światła widzialnego.

Domieszkowany siarczek cynku można otrzymywać różnymi metodami strąceniowymi, termochemicznymi, mikrofalowymi i sonochemicznymi, metodą zol-żel, poprzez mechanosyntezę, pirolizę związków kompleksowych, czy technikami CVD, ALD, PVD, MBE.

W zależności od użytej techniki i sposobu postępowania można uzyskać krystality różnej wielkości. W miarę zmniejszania się wielkości domieszkowanych cząstek ZnS, ze względu na kwantowe efekty rozmiarowe, wydajność kwantowa oraz przerwa energetyczna wzrasta. Ponadto następuje przesunięcie maksimum absorpcji w stronę fal krótszych (ang. *blue-shift*), a emisji w stronę fal dłuższych (ang. *red-shift*).

W ramach niniejszego ćwiczenia wykonasz nanocząstki siarczku cynku modyfikowane jonami manganu(II) ZnS:Mn<sup>2+</sup> przy pomocy metody strąceniowej opisanej w poniższej pracy<sup>2</sup>. W zależności od stężenia domieszki uzyskuje się różną intensywność fluorescencji tego materiału. Każda z grup laboratoryjnych wykona domieszkowanie o innym stężeniu, aby ustalić, jaka zawartość domieszki umożliwia uzyskanie najlepszej wydajności kwantowej otrzymanego materiału luminescencyjnego.

<sup>2</sup> R. Kripal, A. K. Gupta, S. K. Mishra, R. K. Srivastava, A. C. Pandey, S.G. Prakash: *Spechtrochim. Acta A* **76** (2010) 523.

## Wykonanie ćwiczenia

### Sprzęt

- mieszadło i dipol magnetyczny
- zlewka 150 ml, 2 szt.
- wkraplacz 25 ml
- statyw, łapa do wkraplacza i łącznik
- cylinder miarowy 100 ml
- zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (kolba ssawkowa, lejek Buchnera, uszczelka, wąż gumowy, pompka wodna)
- sączek twardy
- szalka Petriego
- lampa UV z filtrem Wooda
- fiolka

### Odczynniki

- dwuwodny octan cynku
- czterowodny octan manganu(II)
- siarczek sodu
- woda destylowana
- 2-propanol

Odważ 10 mmol dwuwodnego octanu cynku i 5-20%<sub>mol</sub> czterowodnego octanu manganu(II) (wg zaleceń prowadzącego). Odważone substancje umieść w zlewce i dodaj 90 ml wody. Umieść w zlewce dipol magnetyczny, ustaw na mieszadle i włącz mieszanie. Zaczekaj do czasu aż sole rozpuszczą się w wodzie.

W międzyczasie odważ 10 mmol siarczku sodu i umieść w drugiej zlewce. Dodaj 10 ml wody i mieszaj do rozpuszczenia. Przygotowany roztwór umieść we wkraplaczu.

Mieszanie ustaw na możliwie wysokie obroty, a wkraplacz ustaw tak, aby do roztworu wpadała 1 kropla na ok. 10 sekund. Po wkropleniu całej zawartości wkraplacza powstałą zawiesinę pozostaw na mieszadle do całkowitego czasu mieszania 60 minut.

W międzyczasie przygotuj zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Przed jego uruchomieniem poproś prowadzącego o sprawdzenie połączeń. Pamiętaj o dokładnym wycięciu sączka, tak by jego brzegi nie były zawinięte, a wszystkie otwory w lejku były zasłonięte.

Odsącz zawiesinę nanocząstek. Nie przejmuj się, jeśli pierwsza porcja osadu przejdzie przez sączek. Gdy tylko utworzy się placek filtracyjny rozpocznie się właściwy proces sączenia. Po przesączeniu przepłucz jednokrotnie osad 50 ml wody destylowanej, a następnie 20 ml 2-propanolu. Sączek wraz z osadem przenieś na szalkę Petriego i pozostaw na 30 minut do wyschnięcia w ciepłym miejscu. Po tym czasie sprawdź właściwości luminescencyjne z wykorzystaniem lampy UV z filtrem Wooda ( $\lambda = 320 - 400$  nm). Wykonaj zdjęcia osadu nanocząstek w świetle widzialnym i w świetle UV.

Wysuszony preparat przenieś do fiolki, podpisz jako ZnS:Mn<sup>2+</sup> x% (gdzie x to procentowa zawartość molowa jonów manganu) i oddaj prowadzącemu.

Od prowadzącego otrzymasz dyfraktogram proszkowy. Na jego podstawie z wykorzystaniem równania Scherrera oszacuj wielkość otrzymanych nanocząstek ZnS:Mn<sup>2+</sup>. Opis metody znajduje się w załączniku B.

### Zagadnienia do kolokwium

- metody otrzymywania domieszkowanego siarczku cynku, domieszkowanie (ang. *doping*)
- defekty sieci krystalicznej (rodzaje, przykłady)
- dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na proszkach, równanie Scherrera



## Karta ćwiczenia

Wpisz imiona i nazwiska osób w grupie:

Poniżej wstaw fotografie otrzymanej próbki w świetle widzialnym oraz świetle UV:

Poniżej wstaw fragment dyfraktogramu i na jego podstawie oszacuj wielkość kryształitów. Zaznacz linie pozwalające na wyznaczenie szerokości połówkowej i zapisz odpowiednie obliczenia. Podpisz używane oznaczenia.

Poniżej wpisz wnioski:

## Ćwiczenie 3

### Nanocząstki węglowe z mleka kokosowego

#### Wstęp

Mleko kokosowe jest doskonałym prekursorem nanocząstek węglowych. Zawiera ono substancje organiczne, które w temperaturze 120-150°C ulegają zwęgleniu tworząc nanostruktury węglowe otaczane przez odporne na tą temperaturę długołańcuchowe tłuszcze (również zawarte w mleku kokosowym). Powstałe nanocząstki węglowe cechują się niebieską luminescencją w świetle UV.

W ramach laboratorium wykonasz nanocząstki węglowe metodą analogiczną do opisaną w pracy<sup>3</sup>.

#### Wykonanie ćwiczenia

##### Sprzęt

- zlewka 250 ml i 25 ml
- palnik, trójnóg i siatka
- bagietka szklana
- cylinder miarowy
- lejek analityczny i sączek
- statyw i łapa na zlewkę wraz z łącznikiem
- łaźnia ultradźwiękowa
- lampa UV z filtrem Wooda
- plastikowa pipeta Pasteura

##### Odczynniki

- mleko kokosowe
- woda destylowana
- azotan(V) rtęci(II), 1 mol/dm<sup>3</sup>

Do zlewki 250 ml wlej 50 ml mleka kokosowego i całość umieść na siatce trójnożu. Podpal palnik i ogrzewaj zawartość zlewki do czasu, aż woda odparuje. Po tym czasie obserwuj zachodzący proces zwęglania. Olej kokosowy powinien się oddzielić (przezroczysta ciecz), a pozostała masa powinna stopniowo czernieć. Ogrzewanie prowadź do czasu, aż kokosowy zapach zmieni się w lekki zapach spalenizny, a na dnie zlewki będzie widoczny czarny osad.

Wyłącz palnik, a zlewkę z zawartością odstaw do wystygnięcia. Po ok 15 minutach wlej do zlewki 50 ml wody destylowanej i wszystko wymieszaj możliwie dokładnie przy pomocy bagietki. Zlewkę umieść w łapie statywu, a następnie w łaźni ultradźwiękowej na 30 minut.

Po zakończeniu sonifikacji przesącz mieszaninę do zlewki 25 ml. Sączenie prowadź do uzyskania 5 ml przesączu. Następnie do przesączu dodaj 15 ml wody destylowanej. Sprawdź właściwości luminescencyjne z wykorzystaniem lampy UV z filtrem Wooda ( $\lambda = 320 - 400$  nm). Wykonaj zdjęcia w świetle widzialnym oraz w świetle UV.

#### Zagadnienia do kolokwium

- sposoby i surowce do otrzymywania nanocząstek węglowych
- nanostruktury węglowe (fulereny, nanorurki, grafen...)
- typy luminescencji, fluorescencja, fosforescencja, diagram Jabłońskiego

<sup>3</sup> V. Roshni, D. Ottoor: *J. Lumin.* **161** (2015) 117.



## Karta ćwiczenia

Wpisz imiona i nazwiska osób w grupie:

Poniżej opisz przebieg procesu pirolizy:

Poniżej wstaw fotografie otrzymanej próbki w świetle widzialnym, w świetle UV:

Poniżej wpisz wnioski:

## Ćwiczenie 4

### Magnetyczne nanocząstki tlenku żelaza(II) i żelaza(III)

#### Wstęp

Poruszające się ładunki elektryczne wytwarzają pole magnetyczne, dzięki któremu mogą one ze sobą oddziaływać. W przypadku atomów i cząsteczek związków chemicznych poruszającymi się ładunkami są elektrony. Największy przyczynik do powstającego pola magnetycznego wnosi ruch wirowy elektronu (tzw. spin). Większość (czasem wszystkie) elektronów w atomach jest sparowana i obsadza jeden orbital. Zgodnie z zakazem Pauliego spiny tych elektronów muszą być skierowane przeciwnie, co powoduje, że ich przyczynki do wypadkowego momentu magnetycznego znoszą się. Co więcej, atomy łącząc się i tworząc związki chemiczne również dążą do tego, aby posiadać jak najmniej niesparowanych elektronów.

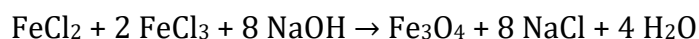
Jeśli wszystkie elektrony są sparowane, to mówimy o materiale diamagnetycznym, który nie oddziałuje z zewnętrznym polem magnetycznym. W przeciwnym wypadku mamy do czynienia z materiałami paramagnetycznymi, które jednak nie wykazują trwałego momentu magnetycznego, gdyż cząstkowe momenty magnetyczne drobin, z których są one zbudowane zwrócone są w losowych kierunkach (porządkują się dopiero w zewnętrznym polu magnetycznym).

Jeśli ciało wykazuje własne spontaniczne namagnesowanie, to mówimy o ferromagnetykach. W takich materiałach drobin magnetyczne są uporządkowane bez obecności zewnętrznego pola do określonej temperatury, która nazywa się punktem Curie. Przykładowe wartości zestawiono w poniższej tabeli:

Material	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni	Gd	Dy
$T_C, K$	1043	858	627	292	88

W ramach niniejszego laboratorium otrzymasz nanocząstki mieszanego tlenku żelaza na +2 i +3 stopniu utlenienia. Związek ten występuje również naturalnie jako minerał o nazwie magnetyt. Jest on ferromagnetykiem aż do 585°C. Nanocząstki magnetyczne są doskonałym podłożem np. dla katalizatorów, które po reakcji można oddzielić od mieszaniny przy pomocy magnesu. Znane jest też wiele innych zastosowań<sup>4</sup>.

Jak większość nanocząstek, również i magnetyt w tej postaci można otrzymywać wieloma metodami. Na laboratorium wykorzystamy prostą metodę zaproponowaną przez Massarta<sup>5</sup>. Polega ona na współstrącaniu wodorotlenku żelaza(II) i żelaza(III) w odpowiednich proporcjach (1:2), które w podwyższonej temperaturze (ok. 80°C) ulega kalcynacji z utworzeniem magnetytu. Sumarycznie reakcja zachodzi w następujący sposób:



W zależności od warunków prowadzenia procesu (szybkość wkraplania, czas i szybkość mieszania, temperatura) można uzyskać nanocząstki o zróżnicowanych rozmiarach. Nanocząstki magnetytu, jak wiele innych, mają tendencję do agregacji z upływem czasu. Aby zapobiec temu procesowi można w trakcie wytrącania dodać do mieszaniny rozpuszczalne polimery lub surfaktanty. Jako stabilizatory sprawdziły się też np. kwas oleinowy i cytrynian sodu<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller: *Chem. Rev.* **108** (2008) 2064.

<sup>5</sup> R. Massart: *IEEE Trans Magn.* **17** (1981) 1247.

<sup>6</sup> Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, X. Deng: *Procedia Engineering* **27** (2012) 632.

## Wykonanie ćwiczenia

### Sprzęt

- mieszadło magnetyczne z grzaniem i dipol magnetyczny
- termometr ze skalą do min. 100°C
- zlewka 150 ml, 2 szt.
- plastikowa pipeta Pasteura
- bagietka szklana
- papierki wskaźnikowe
- magnes neodymowy
- cylinder miarowy
- fiolka

### Odczynniki

- sześciowodny chlorek żelaza(III)
- czterowodny chlorek żelaza(II)
- roztwór wodorotlenku sodu, 4 mol/dm<sup>3</sup>
- roztwór kwasu solnego, 2 mol/dm<sup>3</sup>
- woda destylowana

Odważ 2 mmol sześciowodnego chlorku żelaza(III) i 1 mmol czterowodnego chlorku żelaza(II). Obydwie sole umieść w jednej zlewce i rozpuść w 50 ml wody destylowanej z dodatkiem 1 ml kwasu solnego o stężeniu 2 mol/dm<sup>3</sup>. W zlewce umieść dipol magnetyczny i całość ustaw na mieszadle. Włącz mieszanie i ogrzewanie. Roztwór ogrzej do 80°C kontrolując co pewien czas temperaturę termometrem (ostrożnie w przypadku termometru szklanego!).

W międzyczasie do drugiej zlewki odmierz 5 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 4 mol/dm<sup>3</sup> oraz 5 ml wody.

Gdy temperatura mieszaniny soli żelaza osiągnie 80°C przy pomocy plastikowej pipety dodawaj małymi porcjami (ok. 0,2 ml) roztwór wodorotlenku sodu stale mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 70-90°C. Po zakończeniu wkraplania pH roztworu powinno wynosić 10 lub więcej (sprawdź papierkiem wskaźnikowym). Wyłącz grzanie i otrzymaną zawiesinę mieszaj jeszcze przez 30 minut.

Oczyść otrzymane nanocząstki poprzez pięciokrotną dekantację wspomaganą magnesem i wraz z niewielką ilością wody przenieś do fiolki. Wykonaj zdjęcia zawartości fiolki w stanie rozproszonym oraz po przyłożeniu magnesu. Podpisz fiolkę Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a następnie oddaj prowadzącemu.

Od prowadzącego otrzymasz dyfraktogram proszkowy. Na jego podstawie z wykorzystaniem równania Scherrera oszacuj wielkość nanocząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Opis metody znajduje się w załączniku B.

### Zagadnienia do kolokwium

- otrzymywanie magnetytu metodą Massarta
- podstawy fizyczne magnetyzmu, równania Maxwella
- diamagnetyki, paramagnetyki, ferromagnetyki



## Karta ćwiczenia

Wpisz imiona i nazwiska osób w grupie:

Poniżej wstaw fotografie otrzymanej próbki przed i po przyłożeniu magnesu neodymowego:

Poniżej wstaw fragment dyfraktogramu i na jego podstawie oszacuj wielkość krystalitów. Zaznacz linie pozwalające na wyznaczenie szerokości połówkowej i zapisz odpowiednie obliczenia. Podpisz używane oznaczenia.

Poniżej wpisz wnioski:

## Załącznik A

### Obliczanie wielkości nanocząstek na podstawie widma absorpcyjnego

Dzięki zastosowaniu równania Brusa można na podstawie widma emisyjnego nanocząstek oszacować ich wielkość. W laboratorium nie jest jednak dostępny spektrofluorometr. Szczęśliwie istnieje prosta korelacja pomiędzy położeniem maksimum absorpcji i emisji dla nanocząstek CdSe. Aby uzyskać wartości  $\lambda_{\text{abs}}$  należy widma UV-Vis poddać obróbce w programie Spectragryph ([www.ffmpeg2.de/spectragryph](http://www.ffmpeg2.de/spectragryph)).

Najpierw usuń tło:

- Wybierz opcję *File > Open/Import Data > Open...* (lub Ctrl + O)
- Odszukaj i zaimportuj wszystkie widma (pliki CSV)
- Wybierz *Process > Advanced Baseline > Baseline Options...* (lub Shift + Ctrl + B)
- Zaznacz opcje: *treat all spectra, remove originals, keep legend* i *individual baselines*
- Z zakładki wybierz: *adaptive* i parametr *coarseness* ustaw na 25%
- Kliknij *Apply*

Następnie wygładź krzywe:

- Wybierz *Process > Advanced Smoothing > Smoothing Options...* (lub Ctrl + Alt + G)
- Zaznacz wszystkie pola wyboru
- Wybierz metodę *Savitsky-Golay*, ustaw *interval* na 10 i *polynomial order* na 3

Dokonaj normalizacji widm:

- Powiększ obszar 460-660 nm (jeśli widma zostały wykonane w szerszym zakresie)
- Wybierz *Process > Normalize (Peak)* (lub Ctrl + N)

Odczytaj położenia maksimum absorpcji  $\lambda_{\text{abs}}$ :

- Wybierz *Plot/Views > Peak Labels* (lub F4)
- W pasku, który się pojawi zaznacz opcję *all spectra* oraz *type* ustaw na *x only*
- Jeśli któreś z pików nie są podpisane zmniejsz wartość parametru *prominence*

Oblicz położenia maksimum emisji. Na podstawie wyników przedstawionych w pracy<sup>7</sup> można stwierdzić, że z dobrym przybliżeniem:

$$\lambda_{\text{em}} = \lambda_{\text{abs}} + 17 \text{ nm}$$

Teraz wykorzystując równanie Brusa oszacuj wielkość nanocząstek ( $D$ ):

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{em}}} = E_{\text{gap}} + \frac{h^2}{8D^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

gdzie:  $h$  – stała Plancka,  $c$  – prędkość światła w próżni,  $E_{\text{gap}} = 1,74 \text{ eV}$  – przerwa energetyczna CdSe,  $m_e^* = 0,13 m_e$  – masa efektywna elektronu w CdSe,  $m_h^* = 0,45 m_e$  – masa efektywna dziury elektronowej w CdSe,  $m_e$  – masa spoczynkowa elektronu.

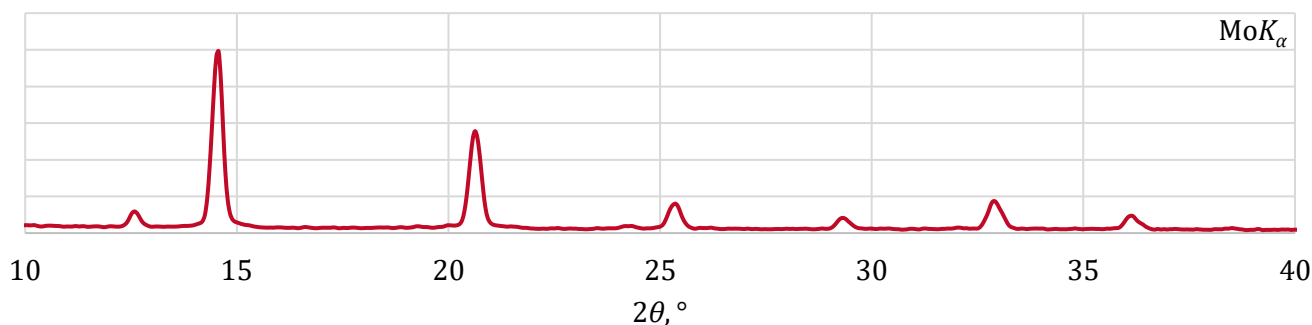
Niezbędne wartości stałych fizycznych odszukaj w literaturze. Pamiętaj o uzgodnieniu jednostek!

<sup>7</sup> K. J. Nordell, E. M. Boatman, G. C. Lisensky: *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 1697

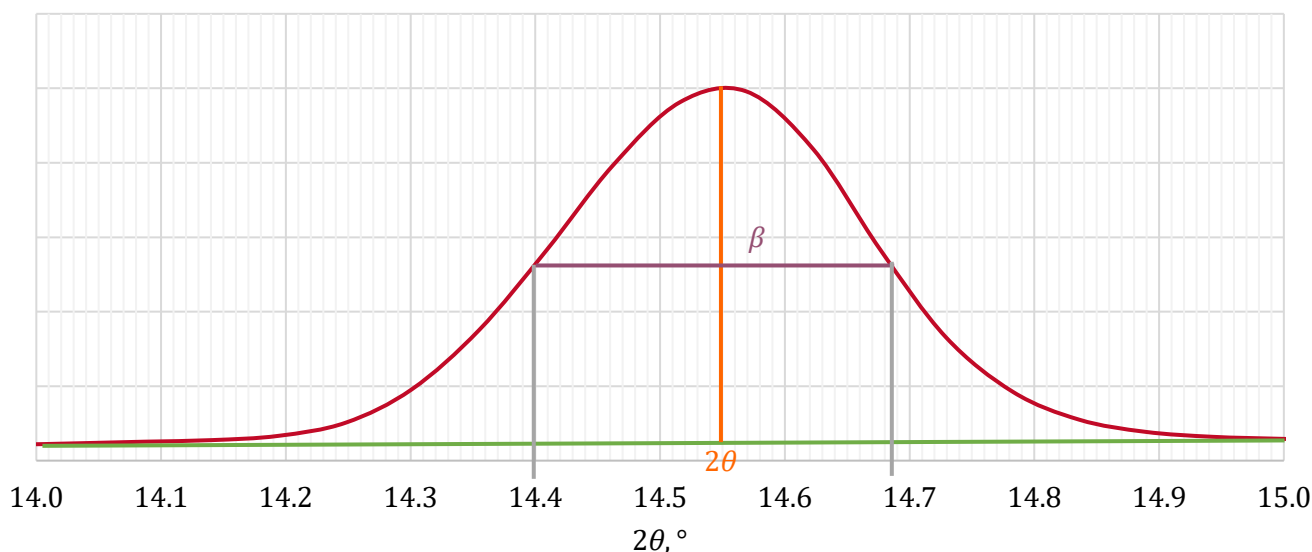
## Załącznik B

### Obliczanie wielkości nanocząstek na podstawie dyfraktogramu proszkowego

Od prowadzącego zajęcia otrzymasz plik XY. Jest to plik tekstowy, w którym w pierwszej kolumnie będą podane wartości  $2\theta$  w stopniach, natomiast w drugiej zliczenia detektora odpowiadające danemu kątowi dyfrakcji. W pierwszej kolejności wykonaj wykres tej zależności (dyfraktogram) np. w programie Excel.



Powiększ obszar, w którym znajduje się refleks o największej intensywności i dodaj pomocnicze linie siatki co  $0,01^\circ$ . Narysuj linię bazową (zieloną, nie musi być pozioma) oraz pionową linię przy maksimum refleksu (pomarańczowa). Następnie przesuń równolegle linię bazową do połowy wysokości linii żółtej (fioletowa). Odczytaj położenie punktów przecięcia linii fioletowej z krzywą refleksu dyfrakcyjnego (linie szare). Zmierzoną szerokość połówkową  $\beta$  zamień ze stopni na radiany.



Do oszacowania wielkości nanocząstek wykorzystaj równanie Scherrera:

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

gdzie:  $D$  – średnia wielkość krystalitów (nm),  $K$  – stała zależna od kształtu krystalitów (przyjąć  $K = 1$ ),  $\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego użytego w eksperymencie dyfrakcyjnym (w zależności od lampy przyjmując  $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,071$  nm lub  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,154$  nm),  $\beta$  – szerokość połówkowa refleksu (radiany),  $\theta$  – kąt odbłyску.

Pamiętaj, że na dyfraktogramie podane są wartości w skali  $2\theta$ , zatem  $\theta$  to położenie pomarańczowej linii podzielone przez 2.