

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Peep Uudeküll

**METALLOKSIIDSETE NANOOSAKESTE SÜNTEES JA
KARAKTERISEERIMINE**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: Tanel Tätte, PhD

Aile Tamm, PhD

Kaitsmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2014

SISUKORD

1. Sissejuhatus	3
1.1 Nanomaailm.....	3
1.1.1 Nanotehnoloogia ajaloost.....	4
1.1.2 Nanoosakeste kasutamine	5
1.1.3 Metalloksiidsed nanoosakesed	6
2. Töö eesmärk ja hüpoteesi püstitus	8
3. Metalloksiidsete nanoosakeste süntees	8
3.1 Vesikeskkonnas ja veevabas keskkonnas toimuvad reaktsioonid	8
3.2 Veevaba sünteesimeetod.....	9
3.3 Pindaktiivse aine meetod <i>versus</i> lahusti meetod	11
3.4 Bensüülalkoholi meetod	12
3.5 Bensüülalkoholi meetod antud töös.....	13
4. Eksperimendi metoodika.....	14
4.1 Eksperimendi läbiviimine.....	14
5. Analüüs ja tulemused	21
5.1 Mangaan ja Raud	22
5.1.1 Koobalt, Nikkel ja Vask.....	22
5.2 Saaduste karakteriseerimine	22
5.2.1 Rauda sisaldav ühend.....	22
5.2.2 Mangaani sisaldav ühend	24
5.2.3 Koobaltit sisaldav ühend.....	26
5.2.4 Niklit sisaldav ühend.....	27
5.2.5 Vaske sisaldav ühend	29
5.3 Tulemused	30
6. Tuleviku väljakutsed	31
7. Kokkuvõte	32
SUMMARY	33
7.1 Tänuavaldused	34
KASUTATUD KIRJANDUS	35
Lisad	39
Lisa 1 – Kasutatud Reagendid	39
Lisa 2 – Pildid.....	40

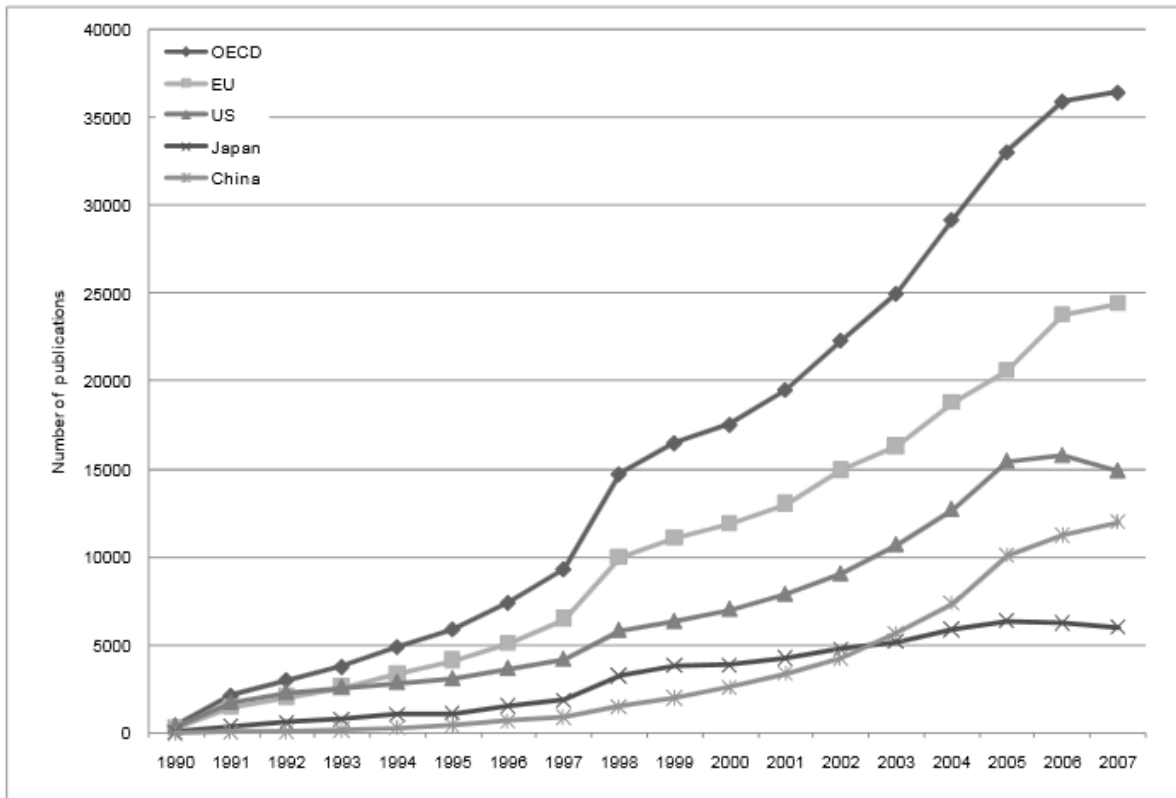
1. Sissejuhatus

1.1 Nanomaailm

1959. aasta detsembrikuu lõpul astus maailmakuulus USA füüsik Richard Feynman California Tehnoloogia Instituudis publiku ette ning ennustas oma kõnega „Allpool on ruumi veel küllalt“ („*There's Plenty of Room at the Bottom*“) suurt progressi nanotehnoloogiatele. Seda kõnet peetakse üheks tähtsaimaks suunanäitajaks nanotehnoloogiate ajaloos, kusjuures terminid „nanotehnoloogiad“ tollal veel ei kasutatud. Oma kõnes kirjeldas Feynman suundumust, mille käigus inimkond õpib tehnoloogilistel eesmärkidel kasutama üha väiksemaid osakesi kuni üksikute aatomite ja molekulideni välja [1]. Mõõdus rohkem kui kümme aastat, enne kui Tokyo Ülikooli professor Norio Taniguchi pakkus välja termini „nanotehnoloogiad“. Kõige suuremaks tõukeks nanotehnoloogiate arengule loetakse skaneeriva tunnelmikroskoobi leiutamist 1981. aastal, mis avas võimaluse „näha“ ja liigutada süsteeme, mille suurusjärg jäi alla mikromeetri ehk teisisõnu jõudis nanoskaalasse. Leiutise autoreid pärjati juba viis aastat hiljem Nobeli füüsikapreemiaga. [2]

Üks nanomeeter on miljardik (10^{-9}) meetrit. [3] Definitsiooni järgi on osake nanomõõdus siis, kui tema ühe mõõtme suurus jääb vahemikku 1 nm - 100 nm. Nanotehnoloogia ja nanoteadus on seotud materjalide ja süsteemidega, mille struktuurid ja komponendid omavad uudseid ja täiustatud füüsikalisi, keemilisi või bioloogilisi omadusi ja protsesse just tänu nende väikestele mõõtmetele ehk ilmnema hakkavad kvantomadused. [4]

Nanoskaalat ja nanoosakesi võib pidada revolutsioonilisteks – nad avavad täiesti uue maailma. Kui praeguseks on suudetud väga suurt osa makromõõdus materjale ja aineid uurida, proovida ning defineerida, siis nanoskaalal ei pruugi need tõdemused enam paika pidada. Nanoosakeste omadused erinevad paljuski oma suuremamõõduliste kaaslaste omadest. Näiteks hõbeda nanoosakesed, millel on desinfitseeriv toime, või nanokuld, mis ei ole keemiliselt inertne [5] See tähendab, et nanoosakeste maailm baseerub täiesti uutel seaduspärasustel. Just seetõttu on nanotehnoloogiad ning nende arendus viimastel aastatel teadusmaailma haripunktis. Seda illustreerib joonisel 1 nanotehnoloogia alaste publikatsioonide arvu suurenemine alates 1990. aastast.



Joonis 1. Nanotehnoloogia alaste publikatsioonide arv ja selle muutus regioonide lõikes aastatel 1990-2007. [6]

1.1.1 Nanotehnoloogia ajaloost

Kuigi nanoosakesi peetakse moodsa teaduse avastuseks, on neil tegelikult väga pikk ajalugu. Juba 9. sajandil kasutasid neid Mesopotaamia kunstnikud, kes tegid nende abil savipottidele sädelevat tekstuuri. Isegi keskajal valmistatud keraamikal on selgelt eristatav kuldne sädelus siiani püsinud. Selle läike põhjustajaks on üliõhuke metallikiht, mis tekitati savipoti glasuuritud pinnale hõbeda ja vase nanoosakeste abil. Need nanoosakesed olid dispergeeritud homogeenselt keraamilise maatriksi sisse. [7]

Näiteid võib veel leida 4. sajandi Rooma klaaskarikatest, mille klaasis peitusid kulla ja hõbeda nanoosakesed. [8] Samuti on teada vitraažid Euroopa suurtest katedraalidest. Vitraažide erksad värvid pärinesid erinevate metalloksiidide ja -kloriidide nanoosakestest. [9]

Areng tänapäevaste avastuste suunal baseerub eelkõige üha keerulisemal teadustööl, aparatuuri tundmisel ning eksperimenteerimisel. Erinevus peitub selles, et tänapäeval toimub nanoosakestega manipuleerimine teadlikult ja seda kuni nanotasemeni välja – eksisteerib nn nanoteadlikkus.

1857. aastal avastas inglise füüsik Michael Faraday kolloidse rubiinivärvi kulla ning demonstreeris seeläbi, et teatud valgustingimustes on nanostruktuursel kullal mitmevärvilised

lahused. 1936. aastal leiutas Erwin Müller mikroskoobi, mis tegi temast esimese inimese, kes „nägi“ aatomit oma silmaga. 1947. aastal leiutasid John Bardeen, William Shockley ja Walter Brattain pooljuht-transistori, millega nad panid aluse elektroonilistele seadmetele ja infoajastule. 1965. aastal kirjeldas Inteli kaasasutaja Gordon Moore omanimelist seaduspära, ta ennustas, et iga kahe aasta järel mahutatakse mikrokiibile kaks korda rohkem transistore. Siiani on see teooria kinnitust leidnud, demonstreerides ilmekalt inimkonna nanovõimekuse kasvu.

Esimesed nanotehnoloogiaalased ettevõtted loodi 1990. aastate alguses. 1991 avastati täielikult süsinikust koosnevad ülitugevad ja head soojus- ning elektrijuhid süsiniknanotorud. Kõik need avastused ja leiutised põhinesid ühel või teisel moel nanotehnoloogiail ning viisid selleni, et 2000. aastate alguses tulid turule esimesed tavatarbijale mõeldud nanoteadlikult valmistatud tooted, sealhulgas jäigemad tennisereketid, nanohõbedaga sokid, läbipaistvad päikesekreemid, mittekortsubad ja plekikindlad riided jne. [10]

Seega nähtub, et nanotehnoloogia pole seotud mitte ainult dekoratiivklaasi värvimisega või metallide tugevdamisega, vaid see mängib üliolulist rolli meie igapäevase elu paremaks muutmisel. Kuid tuleb silmas pidada, et igal asjal on ka oma varjukülg. Kui teatud nanoosakesed on loodusesse sattunud loomulikult moel, siis inimese poolt fabritseeritud osakeste mõju loodusele ja tervisele on küsitav. Selle probleemi lahendamiseks on tekkinud täiesti uus teadusharu – nanotoksikoloogia, mille eesmärk on uurida nanoosakeste võimalikku kahjulikku mõju elusorganismidele. Nanoosadest tulenevad terviseriskid loomadele ja inimestele eelkõige sissehingamise teel. Kuna osakestel on suur eripind, võivad nad kergesti siduda raskmetalle ning seejärel käituda nende kandjatena organismi. Kuna osakesed on nii väikesed, on võimalik, et elusorganismide loomulikud kaitsemehhanismid ei suuda neid takistada. Seetõttu on mõistlik olla ettevaatlik igasuguste uudsete nanotoodete suhtes, sest potentsiaalsed kõrvalmõjud võivad olla interaktsioonid molekulaarbioloogiliste süsteemidega ning toksilisus. Nende mõjude tagajärjed on suuresti teadmata. [11]

1.1.2 Nanoosakeste kasutamine

Erinevad nanotehnoloogiad aitavad pidevalt täiendada paljusid tehnoloogia- ja tööstussektoreid, sealhulgas infotehnoloogia, energia, keskkonnateaduste, meditsiini, toiduainete, transpordi jm tööstusi. Nanoosakesi sisaldavaid tarbekaupu on juba tuhandeid ja neid lisandub pidevalt juurde. Niisugustest toodetest peetakse ka veebipõhist andmebaasi, iseasi kuivõrd kõikehõlmav see tänapäevases tarbimisühiskonnas on.

Nanotehnoloogiate rakendusi on palju. Järgnev loetelu ei ole ammendav vaid annab läbilõike

nanotehnoloogia potentsiaalset ning aimu sellest, kuidas suuri muutusi võib see meie igapäevaellu tuua:

1. Reketites, kiivrites, autode plastdetailides kasutatavatele polümeerkomposiitmaterjalidele lisatakse nanoskaalas lisandeid, et muuta need materjalid kergeteks, jäikadeks, tugevateks ja vastupidavateks.
2. Nanoskaalas lisandite ning pinnatöötuse abil on võimalik muuta kangad kortsumise- ning määrdumiskindlateks ja antibakteriaalseteks. Samuti pakuvad need kangad asendust kevlarile kuulikindlate riiete valmistamisel.
3. Õhukesed nanokiled võivad olla isepesevad, peegeldusvastased, vetthülgavad, uduvastased, antibakteriaalsed, kriimustuskindlad ning elektrit juhtivad.
4. Nanostruktuursed keraamilised määrded on oluliselt vastupidavamad kui tavalised masinate määrded. Nende abil on võimalik oluliselt pikendada liikuvate osade eluiga. Teadus, mis tegeleb detailide hõõrdumise, määrimise ja kulumisega on triboloogia. Tänu nanoteaduse arengule on sellele tekkinud haru – nanotriboloogia.
5. Nanoosakesi kasutatakse keemilistes reaktsioonides katalüsaatoritena. See aitab oluliselt vähendada vajaminevate katalüsaatorite kogust, säästes raha ja keskkonda.
6. OLED displeid, mida kasutatakse telerites, arvutites, telefonides, kaamerates, kasutavad nanostruktuurseid polümeerkihtideid.
7. Kvanttäpid, kui nanoosakesed, on kasutusel QLED displeides. [12]
8. Efektivsemad ja taskukohasemad päikesepaneelid, mis on painduvad ja kerged.
9. Nanoosakesed ravimite kandjatena organismis.
10. Nanosuures titaandioksiidi kasutatakse päikesekreemides ning kosmeetikatoodetes UV-kiirguse eest kaitsjana. [13]

1.1.3 Metalloksiidsed nanoosakesed

Erinevate materjaliklasside seas on metalloksiidid ühed levinuimad, mitmekesisemad ja ilmselt erinevate füüsikaliste, keemiliste ja struktuuriliste omaduste poolest rikkaim aineklass, mistõttu on neil väga lai diapsoon erinevaid rakendusi. Seega polegi imestada, et metalloksiidsete nanoosakeste sünteesi on uuritud põhjalikult ning leidub mitmeid meetodeid, kuidas sünteesida soovitava struktuuri ning suurusega osakesi - osakeste kondensatsioon gaasifaasist, leektöötus, laser-ablatsioon, mikrolaine plasmataotlus, hüdrotermiline süntees, elektrilise dispersiooni meetod, pürolüüs, mikroemulsiooni meetod ja sool-geel meetod on

kõigest mõned näited. [14]

Käesolevas töös käsitletakse vedela keskkonna põhist bensüülalkoholi meetodit, mis kuulub sool-geel meetodite perekonda. Teda ei saa käsitleda otseselt sool-geel meetodina, sest reaktsiooniprotsessi käigus tekib ainult sool ning geelistumist ei lasta veel toimuda.

Bensüülalkoholi meetod on veevabas orgaanilises keskkonnas läbi viidav süntees. Kuigi tihti peale eelistatakse vee baasil toimuvaid reaktsioone kasvõi selle tõttu, et need on ökoloogiliselt puhtamad, siis metalloksiidsete nanoosakeste sünteesil omab orgaaniliste solventide kasutamine mitmeid eeliseid. On ka teisi analoogsed veevaba sünteesi meetodeid, kus solvendina on kasutusel näiteks amiinid või nitrilid. [15]

Samas on just bensüülalkoholi meetod oluline viis metalloksiidsete nanoosakeste sünteesiks oma lihtsuse, puhtuse ning rohkete ja mitmekesiste saaduste tõttu. Lisaks iseloomustab seda protseduuri kiirus, skaleeritavus ning energiasäästlikkus ja osakeste suuruse täpse kontrolli võimalus mikrolaineahjude kasutamisel. Just nende perspektiivikate faktorite tõttu on bensüülalkoholi meetod aktuaalne võimalus metalloksiidsete nanoosakeste sünteesiks. Kusjuures mõned uurimisgrupid väidavad, et sel meetodil on võimalik sünteesida ka oksüdeerumata metalli nanoosakesi. [16] See võiks olla seletatav bensüülalkoholi kergelt redutseerivate omadustega.

Peab tõdema, et paljude nanoskaalas paiknevate funktsionaalsete materjalide seas on metalloksiidid väga atraktiivsed kandidaadid, seda nii teaduslikust kui ka tehnoloogilisest vaatenurgast. Nende kristallstruktuurid varieeruvad lihtsatest väga keerukateni. Nendes ühendites võib metalli ja hapniku vaheline side olla nii metalliline, kovalentne kui ka iooniline. [17] Selliste omaduste tõttu on oksiididel huvitavad ja rakenduslikud elektrilised ning magnetilised omadused. Viimastest leidub nii ferro-, ferri-, kui ka antiferromagnetilist käitumist. Mõned oksiidid võivad olla ka ülijuhivad, samas kui teised näitavad ülikõrget magnettakistust. Unikaalsete magnetiliste omaduste tulemusena on mitmetel metalloksiidsetel nanoosakestel (nt spinellstruktuursel Fe_3O_4) potentsiaalseid rakendusi paljudes valdkondades, sh ferrovedelikes, andmesalvestuses, biosensoorikas, biomeditsiinis (sh ravimite toimetamisel patsiendi kehas, vähirakkude hüpertermilise seisundi indutseerimisel, magnetilisel märgistamisel jne). [18]

Selline erakordselt laiade omaduste hulk teeb metalloksiidsetest nanoosakestest potentsiaalirikka aineklassi ka mitmete teiste rakenduste tarbeks, sh nanofotoonika, gaaside seire, meditsiin, elektroonika, keraamika, energia salvestus ja ülekanne, pindade katmine jpm. [15]

2. Töö eesmärk ja hüpoteesi püstitus

Käesoleva uurimustöö eesmärgiks on sünteesida bensüülalkoholi meetodil erinevaid metalloksiidseid nanoosakesi, iseloomustada sünteesitud saadusi ning kirjeldada lähemalt praktilist sünteesiprotsessi ja selle olulisemaid aspekte.

Käesoleva uurimuse tööhüpoteesiks on, et raud(III)atsetüülatssetonaati, mangaan(III)atsetüülatssetonaati, nikkel(II)atsetüülatssetonaati, koobalt(II)atsetüülatssetonaati ja vask(II)atsetaati veevabas bensüülalkoholis kuumutades on võimalik sünteesida vastavate metallide oksiidseid nanoosakesi.

3. Metalloksiidsete nanoosakeste süntees

3.1 Vesikeskkonnas ja veevabas keskkonnas toimuvad reaktsioonid

Ühed laialdasemalt kasutatavad meetodid suures koguses metalloksiidide sünteesiks on olnud pulbermeetodid, mis baseeruvad otseselt oksiidsete pulbermaterjalide vahelisel kõrgtemperatuurisel reaktsioonil. [19] Oluliselt paremat kontrolli saadusosakeste suuruse ning kuju üle pakuvad aga vedelal faasil põhinevad meetodid. Vastupidiselt tahkes faasis toimuvatele reaktsioonidele pakuvad vedela faasi põhised reaktsioonid võimalust kontrollida reaktsioonide käiku molekulaarsel tasandil, võimaldades seetõttu sünteesida väga kindla kristallstruktuuriga ning keemiliselt puhtaid ja homogeenseid osakesi. [20]

Vedelfaasil põhinevad meetodid baseeruvad molekulaarsete lähteainete keemilisel muundumisel laiendatud anorgaaniliseks võrgustikuks. Need meetodid võivad toimuda vesikeskkonnas või veevabas keskkonnas.

Vesikeskkonnas toimuvate reaktsioonide puhul on metalloksiidide lähteained kahetises rollis – nii ligandi, kui ka solvendi omas. Lisaks on nad väga reaktiivsed vee suhtes, mis teeb selle meetodi keemilise iseloomustamise keerukaks. Täpselt peavad olema kontrollitud reaktsiooniparameetrid: pH, temperatuur, segamine, oksüdeerumisaste, anioonide kontsentratsioon ja nende iseloom jne. Teinegi fundamentaalne probleem peitub osakeste suuruse ja kuju kontrollimise keerukuses, mis seab nanoosakeste sünteesile tugevad piirid. [21] Vesikeskkonna reaktsioonide puhul on enimkasutatavateks lähteaineteks metallalkoksiidid.

Veevabad meetodid on paljudest eelpool mainitud piirangutest piirid ning seetõttu mitmekülgsemad. Nende eelised peituvad otseselt reaktsionisüsteemis olevate orgaaniliste komponentide (nt. solvent, lähteaine molekuli orgaaniline ligand, pindaktiivne aine)

omadustes. Teisest küljest aga käituvad need komponendid kui hapnikuga varustajad oksiidi loomisel ning määravad osakeste suuruse, kuju ja pinnaomadused. Lisaks põhjustab süsinik-hapnik sideme keskpärane reaktiivsus reaktsiooniaegade pikenemise. Kokkuvõtlikult viivad need omadused olukorrani, kus veevabas keskkonnas läbiviidavate sünteesimeetodite tulemuseks on ühtse, kuid keeruka kristallilise morfoloogiaga metalloksiidide nanoosakesed, mille suurused jäävad nanoskaalasse ning mis on hästi dispergeeritavad orgaanilistes solventides. Samuti on oluline fakt, et süsinik-hapnik sideme keemia on orgaanilises keemias hästi tuntud. See on väga tähtis aspekt, sest see võimaldab mõista orgaanilise reaktsiooni käiku nanoosakeste sünteesil. [22] Puudusena on aga vaja kasutada veevabu solvente, mis võib olla üsna kulukas, kuna mitmeid solvente on keeruline kuivatada. Samuti võivad kasutatavad solvendid olla mürgised, kujutades endast ohtu keskkonnale.

3.2 Veevaba sünteesimeetod

Veevabas keskkonnas toimuvad sünteesimeetodid võimaldavad sünteesida anorgaanilisi tahkiseid orgaanilises solventkeskkonnas lahustatud molekulaarsest lähteainest. Kui sünteesiprotsessi käigus ei teki hüdroksüülrühma sisaldavaid vaheprodukte, siis võib seda protsessi käsitleda ka mitte-hüdroolüütilisena.

Võrreldes vesikeskkonnas toimuvate reaktsioonidega on veevabas keskkonnas võimalike lähteainete nimekiri oluliselt pikem ning sisaldab lisaks anorgaanilistele metallisooladele ja metallide alkoksiididele ka metallide atsetaate ja atsetüülatssetonaate. Need on metallorgaanilised ühendid, kus eksisteerib metalli tsentri ja orgaanilise ligandi vahel heteroaatom, milleks on tavaliselt hapnik. Keerulisematel juhtudel, kui eesmärgiks on sünteesida mitmemetallilisi hübriide, on kasutusel lähteainete segud.

Kasutatavaid solvente on kolme liiki:

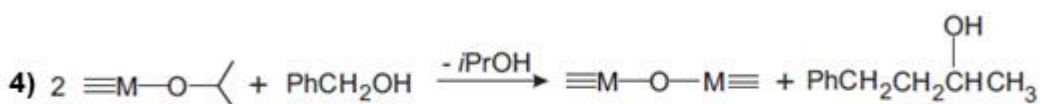
1. Hapnikku sisaldavad solvendid - alkoholid, ketoonid, aldehüüdid, eetrid.
2. Hapnikuvabad solvendid, millel on muu reaktiivne funktsionaalne grupp – amiinid, nitrilid.
3. Inertsed või mitte-reaktiivsed solvendid – toluen, mesitüleen.

Õige solvendi valik on väga oluline, sest see mõjutab nanoosakeste kujunemise mehhanismi. Vesikeskkonnas toimuva reaktsiooni puhul on hapniku päritolu ilmne, veevabas keskkonnas

tõstatub aga küsimus hapniku päritolu üle. See hapnik pärineb solvendilt või lähteainelt, mis tähendab, et see sünteesimeetod põhineb süsinik-hapnik sideme keemial, mis annab võimaluse reguleerida lõppsaaduse struktuuralseid ning morfoloogilisi omadusi, muutes reaktsioonisegus oleva orgaanika reaktiivsust. [23]

Hoolimata väga paljudest veevabas keskkonnas toimuvatest reaktsioonimeetoditest, mida osakeste sünteesiks võiks põhimõtteliselt kasutada, on enim kasutust leidnud seitse all toodud mehhanismi:

- 1) Alkühlaliidi elimineerimisreaktsioon
- 2) Eetri elimineerimisreaktsioon
- 3) Karboksülaatgrupi kondensatsioon (estri ning amiidi elimineerimisreaktsioonid)
- 4) C-C sideme moodustumine
- 5) Aldool või ketimiin kondensatsioon
- 6) Nanometallide oksüdeerumine
- 7) Termiline lagunemine



Joonis 2. Erinevad reaktsioonimehhanismid. [24] [25]

Nende reaktsioonimehhanismide täpsem uurimine ja klassifitseerimine on tähtis etapp metalloksiidsete nanoosakeste sünteesil. See annab informatsiooni hapniku allika kohta ning kirjeldab hapniku ülekannet allikast metallitsentri juurde. Lisaks saame infot võimalike orgaaniliste ühendite kohta, mis võivad käituda suurust ning kuju kontrollivate ainetena.

Kuigi veevabas keskkonnas toimuvat sünteesimeetodid kasutatakse peamiselt metalloksiidide sünteesiks, on võimalik samadel põhimõtetel sünteesida ka muid anorgaanilisi nanomaterjale, näiteks metallkarbiide [26], fosfaate [27], nitriide ja sulfiide [28].

3.3 Pindaktiivse aine meetod *versus* lahusti meetod

Veevabas keskkonnas toimuvad protsessid saab jaotada pindaktiivse aine (surfaktant) ja lahusti (solvent) poolt kontrollitavateks meetoditeks.

Pindaktiivse aine poolt kontrollitavad sünteesimeetodid hõlmavad lähteaine muutmist oksiidseks ühendiks stabiliseerivate ligandide juuresolekul, üldjuhul temperatuurivahemikus 250 °C kuni 350 °C.

Pindaktiivse aine kasutamise alternatiiviks on kasutada sellised orgaanilisi solvente (nt 1-heksanool [16], bensüülamiin [29]) mis käituvad nii reagentina kui ka osakeste kasvu reguleeriva ainenä. Selline lähenemine on hea võimalus sünteesida nanomaterjale kõrge puhtusastmega ja nii, et nende pind ei oleks pärast pindaktiivse ainega kaetud. [30] Tuleb tõdeda, et solvendi selline roll on suhteliselt keeruline. Ta peab andma hapniku metalloksiidi moodustamiseks ning teisalt klammerduma osakese pinnale ning piirama tema kasvu. Keerulisus seisneb selles, et reaktsiooni käigus võivad moodustuda ka muud mittevajalikud orgaanilised ühendid – näiteks võib lähteaine metalliioon katalüüsida täiesti soovimatu ühendi. [25] Küll aga on lahusti meetod kokkuvõttes lihtsam ja tööstuslikult huvipakkuvam, sest lähteaineid on kõigest kaks – metalloksiidi lähteaine(d) ja orgaaniline solvent. Väike reagentide arv lihtsustab ka reaktsioonisaaduse iseloomustamist ning mehhanismi kirjeldamist. Sünteesitemperatuur on reeglina samuti madalam, jäädes 50 °C – 200 °C vahemikku. Tööstusliku tootmise korral annab selline eelis olulise energiasäästu. Hoolimata sellest, et lahusti meetodi tulemusel saadakse tihti mõningal määral aglomereerunud osakesed, siis dispergeeritavust saab parendada osakeste pinna sünteesijärgse keemilise funktsionaliseerimisega. Sellegipoolest peitub kõige suurem eelis lõpp-produkti puhtuses, mis on mitmete potentsiaalsete rakenduste võtmeteguriks.

Pindaktiivseid aineid tarvitavaid meetodeid iseloomustab suurepärane metalloksiidsete nanoosakeste suuruse kontroll. Eeliseid on teisi: kontroll kuju üle, hea dispergeeritavus orgaanilistes lahustes, vähene kalduvus aglomerisatsioonile, sobivate pinnaomaduste loomine. Aspekt, et osakese pind on kaetud mingi ainega, võib osutada suureks probleemiks rakendustes, kus osakese pinnale ligipääsetavus on väga oluline parameeter, näiteks

gaasisensorika ja katatalüsaatorrakendused. Lisaks tõuseb esile sünteesiprotsessi keskkonnaohtlikkus, sest pindaktiivsed ained (nt oleiinhape, oleüülamiin) on tihtipeale mürgised. [31] See omakorda pärsib rakendusi valdkondades, kus biosobivus on elutähtis, näiteks meditsiinitehnikas. [32]

Tabel 1 võtab kokku meetodite eelised ja puudused.

Tabel 1. Pindaktiivse aine meetodi ja lahusti meetodi eelised ja puudused veevaba keskkonna reaktsioonides. [15]

	Pindaktiivse aine meetod	Lahustimeetod
Eelised	<ul style="list-style-type: none"> • väga hea kontroll osakeste suuruse üle • kitsas suuruste jaotus • hea kontroll kristalli kuju üle • hea redispergeeritavus solventides • väike aglomerisatsiooni tõenäosus 	<ul style="list-style-type: none"> • väga vähe orgaanilisi lisandeid • mittemürgised solventid • lihtsalt ning laialdaselt kasutatavad sünteesimeetodid • hea ligipääs nanoosakese pinnale
Puudused	<ul style="list-style-type: none"> • suur hulk orgaanilisi lisandeid • pindaktiivsete ainete toksilisus • piiratud juurdepääs nanoosakese pinnale • keerukas reaktsioonisegu 	<ul style="list-style-type: none"> • väiksem kontroll nanoosakese suuruse ja kuju üle • laiem suuruste jaotus • mõningane aglomerisatsioon • piiratum redispergeeritavus solventides

3.4 Bensüülalkoholi meetod

Kui uurida lähemalt erinevaid solvente, lähteaineid ning nende kombinatsioone, siis on selgelt näha, et enamus sünteesimeetodeid on küllaltki spetsiifilised kasutatavate lähteainete valiku osas ning neid ei ole võimalik rakendada paljude erinevate metalloksiidsete ühendite sünteesiks. Üheks erandiks on siinkohal bensüülalkoholi meetod. Bensüülalkohol reageerib teadaolevalt nelja erineva aineklassiga ning ka nende kombinatsioonidega (vt. tabel 2).

Kirjandusest on teada, et sel meetodil on võimalik sünteesida rohkem kui 50 erinevat

metalloksiidi või mitmemetallilist hübriidoksiidi nanoosakest. [23] [33] Suure tõenäosusega ei ole ühtegi teist lahustit, mis annaks võimaluse metoodika niivõrd paindlikuks rakendamiseks.

Tabel 2. Ülevaade erinevatest lähteainetest ning neist bensüülalkoholi meetodil sünteesitud metalloksiidsetest nanoosakestest. (ülevaateartikli põhjal) [23]

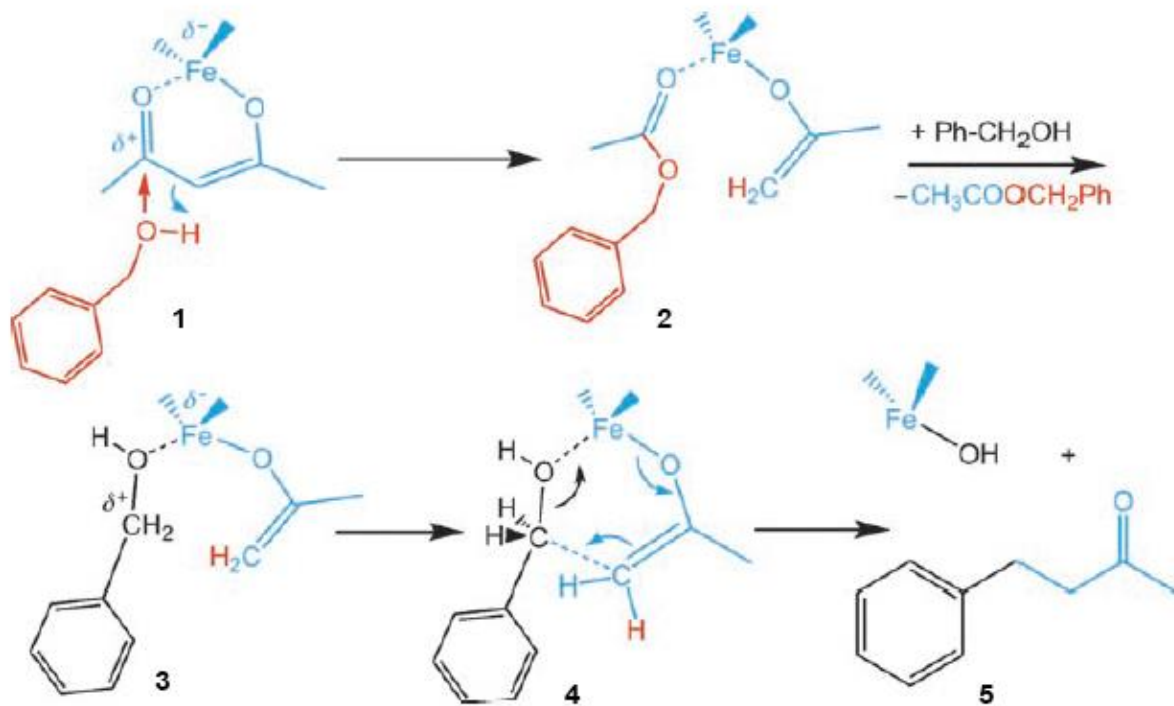
Lähteaine	Valik saadusi – metalli oksiid
metalli alkoksiid	TiO ₂ , V ₂ O ₃ , W ₁₈ O ₄₉ , SnO ₂ , HfO ₂ , ZnO, BaTiO ₃
metalli kloriid	TiO ₂ , HfO ₂ , SnO ₂ , Nb ₂ O ₅
metalli atsetaat	CoO, Fe ₃ O ₄ , MnO, ZnO
metalli atsetüülatssetonaat	Fe ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , ZnO
metalli atsetüülatssetonaat + metalli kloriid	InNbO ₄ , MnNb ₂ O ₆ , YNbO ₄
metalli alkoksiid + metalli atsetüülatssetonaat	ITO, Mn-dopeeritud ZrO ₂ , Co/Fe-dopeeritud TiO ₂
metalli atsetaat + metalli atsetüülatssetonaat	MnFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄

3.5 Bensüülalkoholi meetod antud töös

Antud töös sünteesiti nanoosakesed bensüülalkoholi meetodil, kasutades lähteainena ühte enimkasutatud metalloksiidsete materjalide sünteesi lähteainet – metallatsetüülatssetonaati. Vastav reaktsioon põhineb kirjandusele tuginedes aldoolreaktsioonil ehk nn. aldool-kondensatsioonil. [25] Reaktsioon algab atsetüülatssetonaadi solvolüüsiga, millele järgneb aldool-kondensatsiooni reaktsioon. Reaktsioonikäik raud(III)atsetüülatssetonaadi ja bensüülalkoholi vahel on kujutatud joonisel 3.

Bensüülalkohol ründab e. atakeerib nukleofiilselt (elektronpaari doonor) atsetüülatssetonaadi ligandi ühte karbonüülrühma (1). Alkoholüüsi tulemusena tekib bensüülatssetaat ja enolaadi ligand (2). Järgmisena liigub bensüülalkohol Fe tsentrisse, vabastades bensüülatssetaadi ligandi vahetusreaktsioonil. Seejärel nukleofiilne enolaadi ligand atakeerib bensüülalkoksiidi (3,4) ning vabaneb 4-fenüül-2-butanoon (5). Fe-ga seotud hüdroksüülgrupp kinnitub teise Fe tsentri külge ja see esindabki nanoosakese tekke alguspunkti. Reaktsiooni käigus tekib ka kõrvalsaadusi – 4-fenüül-3-buteen-2-oon, mis vastutab Fe^{III} redutseerimise eest Fe^{II} –ks ning

on eelpool mainitud 4-fenüül-2-butanooni oksüdatsiooni tulemus. Saaduseks on Fe_3O_4 ehk magnetiit ehk raud(II)raud(III)oksiid, mis on ühend, mis sisaldab nii Fe^{II} kui Fe^{III} ioone. [25]



Joonis 3. Bensüülalkoholi ja raud(III)atsetüülatssetonaadi vaheline reaktsioon, sealhulgas atsetüülatssetonaadi solvolüüs, millele järgneb kondensatsioonireaktsioon. [25]

4. Eksperimendi meetodika

4.1 Eksperimendi läbiviimine

1. Eesmärgiks oli valmistada puhtaid metalloksiidseid nanoosakesi etteantud reagentides. Reagendid on välja toodud tabelis 3.

Tabel 3. Kasutatavad reagendid. Vt. täpsemalt Lisa 1

Kasutatavad reagendid	Keemiline valem ($\text{acac} = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)
raud(III)atsetüülatssetonaat	$\text{Fe}(\text{acac})_3$
mangaan(III)atsetüülatssetonaat	$\text{Mn}(\text{acac})_3$
nikkel(II)atsetüülatssetonaat	$\text{Ni}(\text{acac})_2$

koobalt(II)atsetüülatssetonaat	Co(acac) ₂
vask(II)atsetaat	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂
bensüülalkohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH

2. Reagentide ettevalmistus:

2.1. Bensüülalkoholi „kuivatamine“ lihtdestillatsioonil.

Kuna tegu on veevaba sünteesiga, on äärmiselt oluline, et kasutatavad reagentid oleksid kuivad. Lihtdestillatsiooni protsess on energia- ning ajakulukas, sest bensüülalkoholi keemistemperatuur on 203 °C.

2.2. Reagentide omavaheline kokkusegamine ja nende lahustumise kindlustamine.

Vastastikusele lahustuvusele aitab kaasa mehaaniline segamine ning lahuste kerge soojendamine.

2.3. Kasutatavad lähteained ja nende kontsentratsioon solvendis.

Kasutatud metalliatsetüülatssetonaadid (või –atsetaadid) bensüülalkoholis ca 1% kontsentratsiooniga. Kontsentratsiooni valik põhines kirjanduses leiduval infol. [23] [29]

3. Reaktsiooniprotseduuri ettevalmistamine.

Veevaba sünteesi korral peab protsess esiteks olema isoleeritud niiskusest ning teiseks peab olema valitud sobiv keskkond, mis kannatab temperatuuri tõusu kuni 250 °C-ni ning peaks seejuures vastu võimalike gaasiliste ainete eraldumisele. mis võivad tõsta süsteemi rõhku. Üldjuhul peetakse siiski ennekõike silmas reaktsioonitemperatuuri. Kui see temperatuur jääb oluliselt madalamale solvendi aurustumistemperatuurist, siis on kuumutamiseks sobilik tavapärane pliit, millel on magnetsegajaga õlivann. Kui aga reaktsioonitemperatuurid on kõrgemad ning ulatuvad solvendi keemistemperatuuri lähedale, on kindlaim valik kasutada ahju ning autoklaavi. Autoklaavil on ka teine eelis – see on hermeetiliselt suletud ning seetõttu ei puutu kokku ümbritseva atmosfääriga. Lisaks on suurte, vähemalt 1 L mahuga autoklaavides võimalik sünteesida korraga 20-50 g osakesi, mis ilmestab sünteesi skaleeritavust. Küll aga peab tõdema, et autoklaavide sisemuses kasutatavad korrosioonivastased teflonkatted on pärast sünteesi reagentidega saastunud, mistõttu peab iga erineva sünteesiprotsessi tarbeks olema uus kate. Seega, kui

on võimalik, siis on mitmete varieeruvate väikeste kogustega katsete puhul otstarbekam kasutada klaasnõusid – see on mugavam, odavam, säästlikum ning lihtsam.

3.1. Esialgsed katsetused viidi läbi 0.8L mahuga roostevabast terasest valmistatud autoklaavis (*Parr Instrument Company*). Autoklaav pandi ahju ning kuumutati 4 h temperatuuril 250 °C. Autoklaavi külge oli ühendatud manomeeter. Katse tulemusena selgus, et süsteemis ei teki lisarõhku, mida manomeeter (mõõtepiirkond 0-30 atm) suudaks indikeerida. Seega sai oletatud, et reaktsioone peaks olema võimalik läbi viia ka kinni joodetud klaasnõudes, mis muudaks kogu protsessi oluliselt lihtsamaks ja kergemini jälgitavaks. Samuti väheneb mõnevõrra temperatuurigradiendi mõju.

3.2. Klaasnõudest valiti katseteks ühekordseks kasutuseks mõeldud klaasampullid, mis mahutavad ca 4-5 ml reaktsioonisegu.

Reaktsioonisegu ampullidesse kandmise protsess oli järgnev: esmalt süstiti reaktsioonisegu ampulli, seejärel asetati ampull ultrahelivanni 15 minutiks, kusjuures ultrahelivann töötas funktsioonil *degas* (degaseerimine); ampullid võeti ükshaaval ultrahelivannist, ühendati vaakumpumbaga, rõhk ampullis viidi 1 mbar-ni ning ampulli kael sulatati vaakumi all kinni. Seega oli võimalik olla kindel, et ampullis on atmosfäärivaba keskkond.

Sellest tegevust hoolimata purunesid eksperimendi käigus mõned ampullid (u 10% ampullide koguarvust). Ilmselt oli mõnedes ampullides kinni sulatatud ots liiga õhuke või paiknes klaasis mõni defekt. Seega pole klaasampullide kasutamise meetod perfektne, kuid väikesekoguselisteks eksperimentideks on siiski tegu sobiva lahendusega. Lisaks pakub see võimalust viia lihtsalt ja odavalt läbi mitmeid paralleelkatseid.

3.2.1. Alternatiivsed meetodid kuumutamiseks.

Tänapäevaste sünteesimeetodite välja töötamise juures on oluliseks läbivaks teemaks energia kasutamise efektiivsus ja energiasäästlikkus. Lisaks ahjule on võimalik kasutada kuumutamiseks ka teisi meetodeid. Üks võimalus on kuumutada reaktsioonisegu õlivannis ning teine, viimasel ajal üha populaarsemaks muutuv, on kasutada mikrolaineahju. Mikrolaineahju kasutades on võimalik oluliselt vähendada reaktsioonile kuluvat aega tundidest minutiteks. [34] Tavalistel kuumutamismeetoditel kandub energia läbi reaktsiooninõu soojusjuhtivuse ning konvektsiooni teel. See tähendab, et see osa

reaktsioonisegust, mis on vastu nõu kuumutatavat seinat, kuumeneb esimesena, mistõttu on segu segamine selles protsessis väga suure tähtsusega.

Mikrolaineahjude puhul kuumutatakse aga otseselt reaktsioonisegu – toimub polaarsete ainete kiire ja intensiivne kuumutamine, muudes mittepolaarsetes ainetes (nt reaktsiooninõud) see kiirus ei neeldu ning need ei kuumene. Samuti on temperatuuri tõus reaktsioonisegus ühtlane – puudub temperatuurigradient. Mikrolaineahjul ongi kolm suurt eelist – esiteks ei eksisteeri temperatuuri gradienti ehk energia saame suunata otse soovitud ainele (bensüülalkohol); teiseks annavad reaktsioonisegu kontsentratsioon ja mikrolainetega „kuumutamise“ aeg võimaluse väga täpselt kontrollida osakeste suurust; kolmandaks on reaktsiooni ajakulu keskmiselt poolest minutist kuni 20 minutini. [34] [35] [36]

4. Sobivate temperatuurivahemike ning reaktsiooniaegade välja selgitamine.

4.1. Sobiva reaktsioonitemperatuuri leidmine.

Reaktsiooniks sobivate temperatuurivahemike välja selgitamiseks valmistati viis komplekti reaktsioonisegusid, igasse komplekti kuulus seitse ampulli. Kokku 35 ampulli, mida kuumutati ahjus erinevatel temperatuuridel 30 minuti jooksul.

Tulemused on esitatud tabelis 4.

Katsete tulemusena oli võimalik välja selgitada temperatuurivahemikud, kus reaktsioonid olid täielikult aset leidnud. Selgus, et reaktsioonid olid täielikult toimunud temperatuuridel alates 200 °C-st. See vastab ka kirjanduses viidatule. [29] [33] [35]

4.2. Sobivate reaktsioonikestvuste välja selgitamine.

Pärast sobivate temperatuurivahemike leidmist oli oluline teada kuidas mõjutab reaktsiooni selle toimumise kestvus. Siinkohal kerkis aga esile lihtne probleem. Oli küll võimalik katsetada erinevate ajaperioodidega, kuid paraku ei olnud enam võimalik visuaalselt hinnata tulemust – nanoosakesed on väga väikesed ning nende uurimiseks on tarvis spetsiaalset aparatuuri (nt. skaneerivat elektronmikroskoopi). Seetõttu toetuti antud küsimuses kirjandusele, kust selgus, et optimaalseim ning enim kasutatud ajaperiood on 48 tundi, välja arvatud mikrolaineahjude puhul, kus on võimalik reaktsioon läbi viia mõne minutiga.

Tabel 4. Reaktsioonide toimumise temperatuuripiirkondade välja selgitamine. *BA-Bensüülalkohol.

Proovi nr	Temperatuur	Fe(acac) ₃ +BA*	Mn(acac) ₃ +BA	Co(acac) ₂ +BA	Ni(acac) ₂ +BA	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ +BA
#	Toatemp.	erkpunane lahus	helepruun lahus	tumeroheline lahus	heleroheline lahus	helesinine lahus
1	100 °C	erkpunane lahus	helepruun lahus	tumeroheline lahus	heleroheline lahus	helesinine lahus
2	120 °C	erkpunane lahus	kergelt tumedam pruun lahus	tumeroheline lahus	heleroheline lahus	helesinine lahus
3	140 °C	erkpunane lahus	pruun lahus	helepruun lahus	heleroheline lahus, jahtumisel tekib sade	helesinine lahus
4	160 °C	üleminek tumepunasele värvusele	pruun lahus	helepruun lahus	ampull purunes katse käigus	Helesinine lahus, tekkinud on punakas sade
5	180 °C	tumepunane lahus	pruun lahus	helepruun lahus jahtub tahkiseks	tumeroheline lahus, jahtumisel tekib sade	punane kolloid
6	200 °C	üleminek mustaks kolloidiks	helepruun kolloid	helepruun lahus jahtub tahkiseks	heleroheline lahus, must sade põhjas	punane kolloid
7	220 °C	must kolloid	helepruun kolloid	rohekas lahus, sade põhjas	läbipaistev lahus, must sade lahuse	läbipaistev vedelik, punane sade põhjas
Huvipakkuv temperatuuripiirkond		200+ °C	200+ °C	220+ °C	220+ °C	180-200 °C
Joonis	(vt. Lisa 2)	Joonis 14	Joonis 15	Joonis 16	Joonis 17	Joonis 18

5. Reaktsioonisaaduse eraldamine ja kirjeldamine.

5.1. Reaktsioonisaaduste ehk nanoosakeste eraldamine.

Tabel 4-s väljatoodu kohaselt esines kahte sorti juhtumeid. Saaduseks oli kas kolloidne lahus või oli reaktsiooni tulemusena toimunud metalli nanoosakeste välja sadenemine. Mõlemal juhul oli võimalik reaktsioonisaadusi eraldada tsentrifuugimisel. [31] [29] [37] [38]

Tsentrifuugimine on meetod, mis võimaldab mittehomoogeenseid süsteeme, milleks antud juhul on vedelik-tahkis, lahutada komponentideks. See protsess toimub tsentrifuugis, mille keskne osa on reguleeritava kiirusega rootor. Proovid asetati rootorisse ning pöörlemise käigus suurema tihedusega komponendid liikusid tsentrifuugi teljest eemale. Antud katsete käigus kasutati vedelikust tahkise eemaldamiseks tsentrifuugi pöörlemiskiirust 10000 pööret minutis (11627 G) ning seda 10 minutit ja kaks korda järjest. Korduste vahel eemaldati proovilt vedeliku osa, see asendati destilleeritud oktaaniga. Pärast teist tsentrifuugimist eemaldati taaskord vedelik ning proovid pandi ahju kuivama temperatuurile 60 °C. Proovide kuivatamise tulemusena saadi pulbrid.

6. Reaktsiooniproductide uurimine.

Saaduste karakteriseerimiseks kasutatakse kolme meetodit:

6.1. Skaneeriv elektronmikroskoop.

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on seade, mis skaneerib uuritavat proovi elektronkiirte abil. Need elektronkiired läbivad proovi pinda ning on vastasmõjus aatomitega. Seade kogub peegeldunud või hajunud elektronid. Selle tulemusena saadakse signaalid, mis iseloomustavad uuritava nanopulbri proovi suurust, reljeefsust ja kuju. Lisaks on võimalik saada infot proovi koostise kohta. SEM'i abil on võimalik näha kuni 100 nm suuruseid objekte.

SEM on väga väärtuslik meetod, sest see võimaldab anda nanomõõdus proovile visuaalse hinnangu. Mõõta saab tahkeid aineid.

SEM uuringu mõõtmised viidi läbi kõigi proovidega (välja arvatud Co proov).

Proovide ettevalmistuse meetodid olid erinevad. Spetsiaalsele kleepuva pinnaga grafiitalusele kanti Ni ja Cu pulbrite proovid. Fe ja Mn proovide ettevalmistamiseks kasutati räni aluseid, millele kanti tilk kolloidset proovi ja jäeti see õhu kätte kuivama. Kuivanud proovid viidi SEM uuringule.

Uuringuteks kasutati Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis asuvat *FEI Helios Nanolab 600* skaneerivat elektronmikroskoopi (vt. Lisa 2, Joonis 21), mille resolutsioon ulatub 0,9 nm-ni. SEM uuringu viis läbi TÜ FI Kiletehnoloogia labori insener Jekaterina Kozlova.

6.2. Röntgenhajumine väikeste nurkade all.

Röntgenhajumine väikeste nurkade all (*Small-Angle X-Ray Scattering, SAXS*) on meetod, mille abil on võimalik kindlaks määrata mikro- või nanoskaalal olevate osakeste süsteemide erinevaid parameetreid lahuses – keskmine osakeste suurus, osakeste suuruste jaotus, osakeste kuju ning pinna-ruumala suhe. SAXS meetod põhineb aine kiiritamisel röntgenkiirtega. Osa kiirtest hajub ainelt ning need püütakse kinni ja analüüsitakse. SAXS-i üheks eeliseks on see, et mõõtmiseks ei ole vaja tahket kristallilist ainet eraldada solvendist, teisisõnu saab mõõtmiseks kasutada näiteks kolloidseid lahuseid.

SAXS meetodil uuriti kahte proovi – need olid kolloidse kujul Fe ning Mn proovid. Uuringuteks kasutati Tartu Ülikooli Füüsikahoones asuvat röntgendifraktsiooni süsteemi *Rigaku Smartlab X-Ray Diffractometer* (vt. Lisa 2, Joonis 22). Proovide uurimiseks suleti lahused ning „0-lahus“ bensüülalkohol spetsiaalsetesse 0,7 mm läbimõõduga Mark kapillaaridesse, millede otsad sulatati kinni. SAXS uuringu viis läbi TÜ FI vanemteadur Hugo Mändar, PhD.

6.3. Raman spektroskoopia.

Mikro-Raman spektroskoopiat kasutati, et teha kindlaks tekkinud kolloidlahusest eraldatud nanoosakeste koostis. Meetod põhineb mitteelastsel ehk Ramani hajumisel. Kui ainele lasta peale kindla lainepikkusega valgust, siis võib eeldada, et hajuv valgus on sama lainepikkusega. Elastse ehk Rayleigh hajumise puhul see ongi nii, kuid hajunud valguses on ka üks väga nõrk komponent – Raman-hajunud valgus, mille lainepikkus on igale ainele iseloomulik. Raman spektroskoopia põhinebki selle valguse mõõtmisel. Vastavalt võre võnkumise teooriale (*lattice vibration theory*) on aine kristallstruktuuri ja võre võnkumiste vahel suur seos. Seda seost Raman spektroskoopia kasutabki. Uuritav proov võib olla nii tahkel kui ka vedelal kujul. Kõigi proovide uurimisel kasutati Raman hajumise spektrite mõõtmiseks Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis asuvat mikro-Raman spektromeetrit *Renishaw inVia micro-Raman* (vt. Lisa 2, Joonis 20). Spektromeetri spektraalne lahutusvõime on 1,5 cm^{-1} . Kasutati argoon-ioon laserit lainepikkusega 514 nm, mõõtmisi sooritati laseri

100% võimsuse astmel 30 sekundi jooksul läbi 20x suurendusega objektiiv. Raman-hajumise spektrite kasutamise eesmärk antud töös oli identifitseerida sünteesiprodukt ehk teha kindlaks, kas tegu oli metalloksiidsete nanoosakestega või mitte, ja kui oli, siis millistega. Kõik Raman-hajumise mõõtmised viidi läbi pulbermaterjalidel, neist Co, Mn ja Fe proovid olid paigutatud räni alusele ning Ni ja Cu proovid grafiitalusele.

5. Analüüs ja tulemused

Vastavalt eelmises peatükis kirjeldatud meetodikale ning saadud tulemuste analüüsile viidi läbi viis sünteesireaktsiooni. Läbiviidud reaktsiooniprotsessid võtab kokku tabel 5. Kõigi sünteesireaktsioonide temperatuuriks valiti 200 °C, sest vastavalt tabelis 4 välja toodud reaktsioonitulemustele jäid kõigi reaktsioonide huvipakkuvad temperatuurivahemikud sellesse piirkonda. See on temperatuuripiirkond, kus oli selgelt näha reaktsioonide toimumist. Protsessi täpsem ja põhjalikum kirjeldus on järgnevates paragrahvides, mis on tinglikult jaotatud mangaani ja raua ning koobalti, nikli ja vase vahel.

Tabel 5. Tekkivate nanoosakeste kirjeldamiseks valitud sünteesireaktsioonid. vt. täpsemalt Lisa 2, Joonis 19

Proovi nr	Reaktsioon	Temperatuur	Reaktsiooni kestvus	Saaduse visuaalne hinnang	Uurimismeetodid		
					SEM	SAXS	RAMAN
1	Mn(acac) ₃ +BA*	200 °C	48 h	tumepruun kolloid	X	X	X
2	Fe(acac) ₃ +BA	200 °C	48 h	must kolloid	X	X	X
3	Co(acac) ₂ +BA	200 °C	48 h	hall-rohekas lahus, sade põhjas			X
4	Ni(acac) ₂ +BA	200 °C	48 h	heleroheline lahus, must sade põhjas	X		X
5	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ +BA	200 °C	48 h	läbipaistev vedelik, punane sade on aglomereerunud ning vajunud põhja	X		X

*BA – bensüülalkohol

5.1 Mangaan ja Raud

Nii mangaan(III)atsetüülatssetonaadi kui ka raud(III)atsetüülatssetonaadi ja bensüülalkoholi vahelise reaktsiooni tulemusena tekkis kolloidne lahus. Kolloidsed lahused on antud juhul rohkem soovitatavad kui mittekoloidsed. Põhjus on lihtne – kui nanoosakesed on tekkinud, siis ei ole võimalik neid silmaga hinnata, mistõttu silmaga eristatavad välja sadenenud saadused ei ole suure tõenäosusega nanomõõtmets, vaid tegu on ilmselt suurusjärkude võrra suuremate osakestega. Mangaani ja raua proove uuriti nii koloidsel kui ka pulbrilisel kujul. Kolloidide uurimiseks kasutati SAXS meetodit, pulbreid uuriti Raman-spektromeetriga ja SEMiga. Mõlemaid aineid oli lihtsam uurida koloidsel kujul, sest sellisel juhul ei olnud tarvis läbi viia materjalikulukat tsentrifuugimise protsessi.

5.1.1 Koobalt, Nikkel ja Vask

Koobalt(II)atsetüülatssetonaadi, nikkel(II)atsetüülatssetonaadi, vask(II)atsetaadi ja bensüülalkoholi vaheliste reaktsioonide tulemustena tekkisid hägused lahused, milles oli välja sadenenud identifitseeritav aine. Oletatavasti oli tegu kas puhta metalliga või metalloksiidiga. Sademe esmane visuaalne hinnang ei viidanud nanoosakeste tekkele. Kõiki lahuseid tsentrifuugiti ptk. 4.1 alajaotuses 5.1 väljatoodud meetodil, mille tulemusena oli võimalik sade eraldada lahusest ning kuivatada see pulbriks. Saadud pulbreid uuriti SEM meetodil ning Raman-spektroskoobiga.

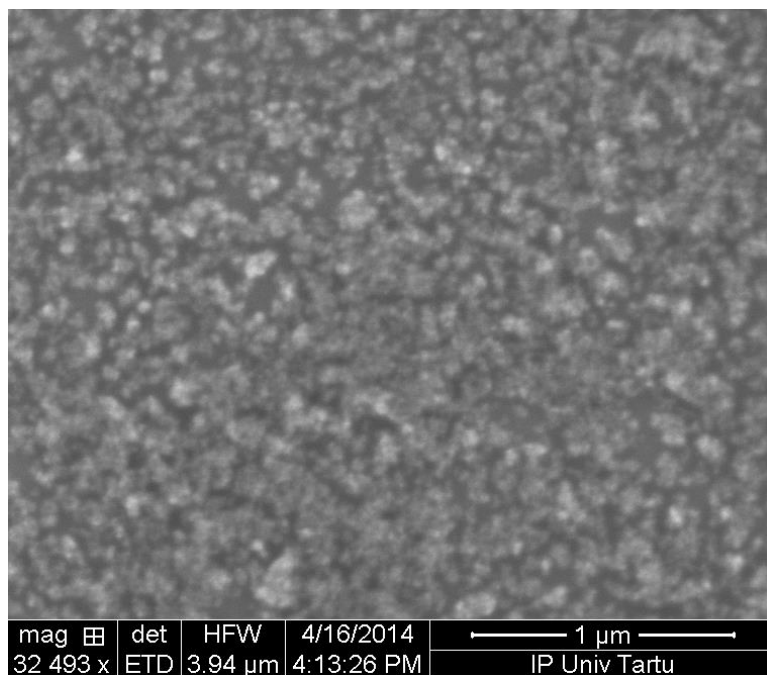
5.2 Saaduste karakteriseerimine

5.2.1 Rauda sisaldav ühend

Nagu ka mitmetel teistel VIII B rühma elementidel võib raual olla samuti palju erinevaid oksüdatsiooniastmeid – need varieeruvad -2-st kuni +6-ni. Levinumad on siiski +2 ja +3. Tuntumad raua oksiidid on FeO (raud(II)oksiid, vüstiit), Fe₃O₄ (raud(III)oksiid, magnetiit) ja Fe₂O₃ (raud(III)oksiid, α-Fe₂O₃ – hematit, γ-Fe₂O₃ – maghemiit).

Joonisel 4 toodud SEM kujutisel on näha, et kolloidlahuse kuivamise tagajärjel tekkinud pulbri osakesed on oma mõõtmetelt nanomeetrilises skaalas. SAXS uuringust on teada, et lahuses olevate osakeste keskmine suurus on 16 nm.

SEM'i kasutati ka proovi elementanalüüsiks. Antud proovi elementanalüüsi tulemused on esitatud tabelis 6.



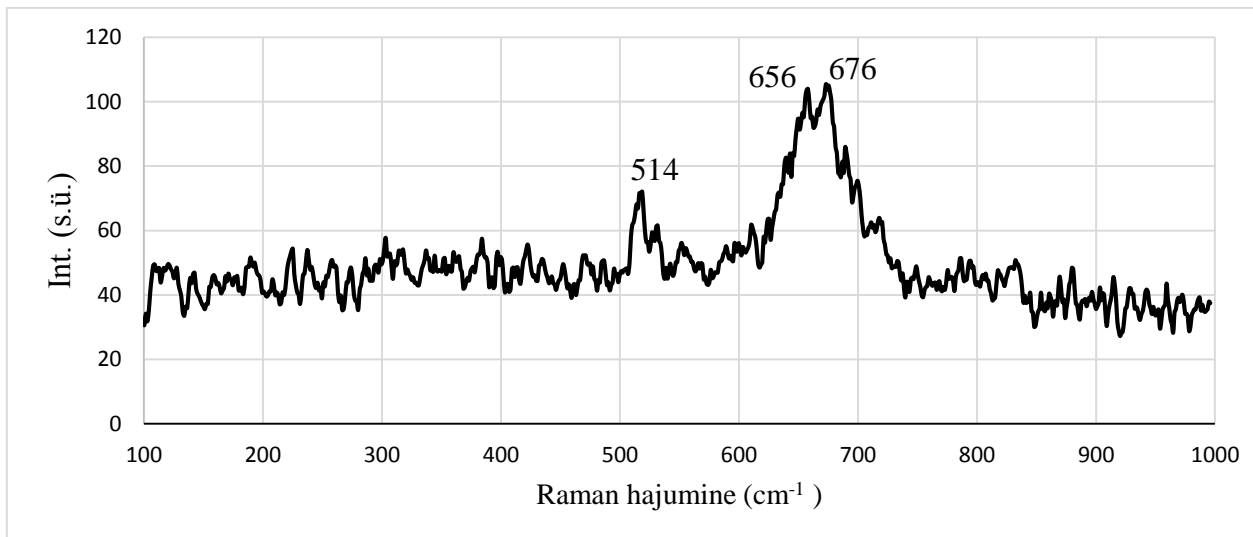
Joonis 4. Uuritava rauda sisaldava pulbri SEM pilt.

Tabel 6. Uuritava rauda sisaldava kolloidlahuse elementanalüüsi tulemused. Rakendatud pinge 3 kV.

Element	C	O	Si	Fe	Kokku
Massi%	20,29%	7,26%	36,77%	35,69%	100%

Meie poolt sünteesitud rauda sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter on esitatud joonisel 5.

Spektrogrammil tõstatuvad esile kolm peamist piiki, mis asuvad vastavalt 514 cm^{-1} , 656 cm^{-1} ja 676 cm^{-1} nihetel. Neist viimased kaks moodustavad kaksikpiigi magnetiidi ehk Fe_3O_4 põhiriiba (A_{1g}) asukohas. [39] [40] 514 cm^{-1} asuv piik kuulub alusmaterjalile – ränile, millele pulber oli asetatud.



Joonis 5. Uuritava rauda sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter.

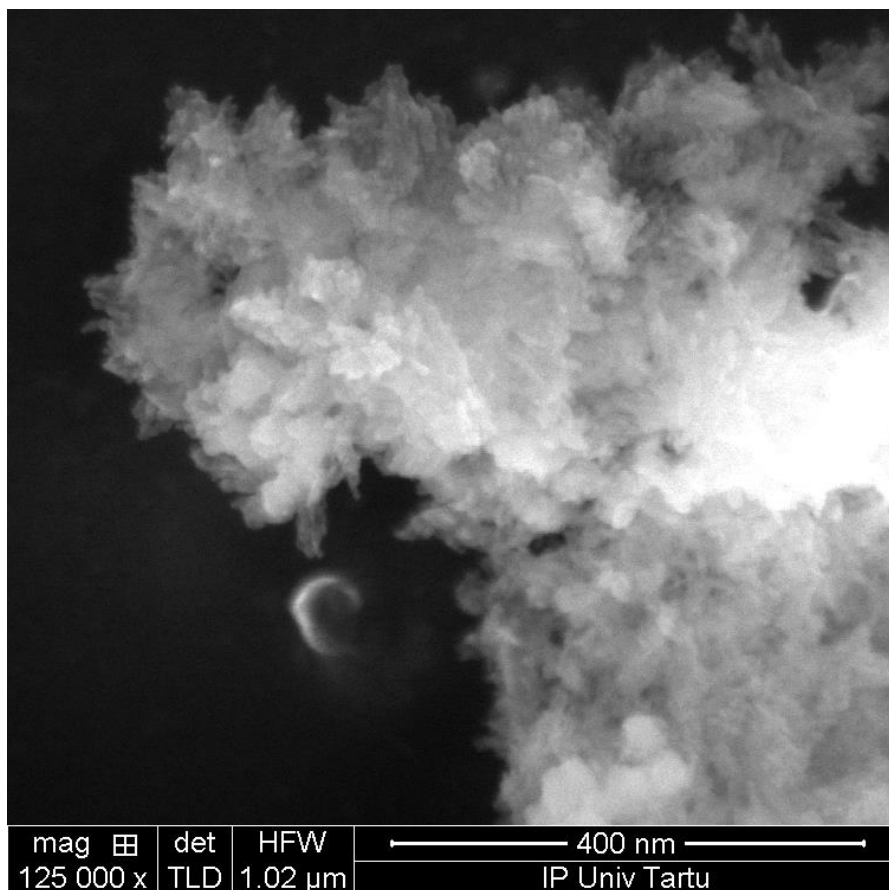
SEM uuring kinnitas, et kolloidlahuses olevate osakeste mõõtmed jäävad nanomeetrite suurusjärku, kuid on liiga ja väikesed ja laaduvad, et nende suurust saaks mõõta. SAXS andis osakeste keskmiseks suuruseks lahuses 16 nm. Raman spektroskoopia järgi on lahusest eraldatud pulbri puhul tegu magnetiidiga. Rauda suurele osakaalule pulbris viitab ka SEM'i elementanalüüs.

5.2.2 Mangaani sisaldav ühend

Mangaanil võib olla erinevates ühendites ligi 10 erinevat oksüdatsiooniastet, levinumaid okside on 5 – MnO (manganosiit), MnO₂ (pürolusiit), Mn₃O₄ (hausmanniit), Mn₂O₃, Mn₂O₇.

Jooniselt 6 on näha SEM pilt, kus pulber on lehekeste kujuline ning aglomereerunud. Suurus jääb nanomeetri skaalasse, kuid osakeste suurus pole mõõdetav. SAXS uuringust on teada, et lahuses olevate osakeste keskmine suurus on 33 nm.

SEM'i kasutati ka proovi elementanalüüsiks. Antud proovi elementanalüüsi tulemused on esitatud tabelis 7.

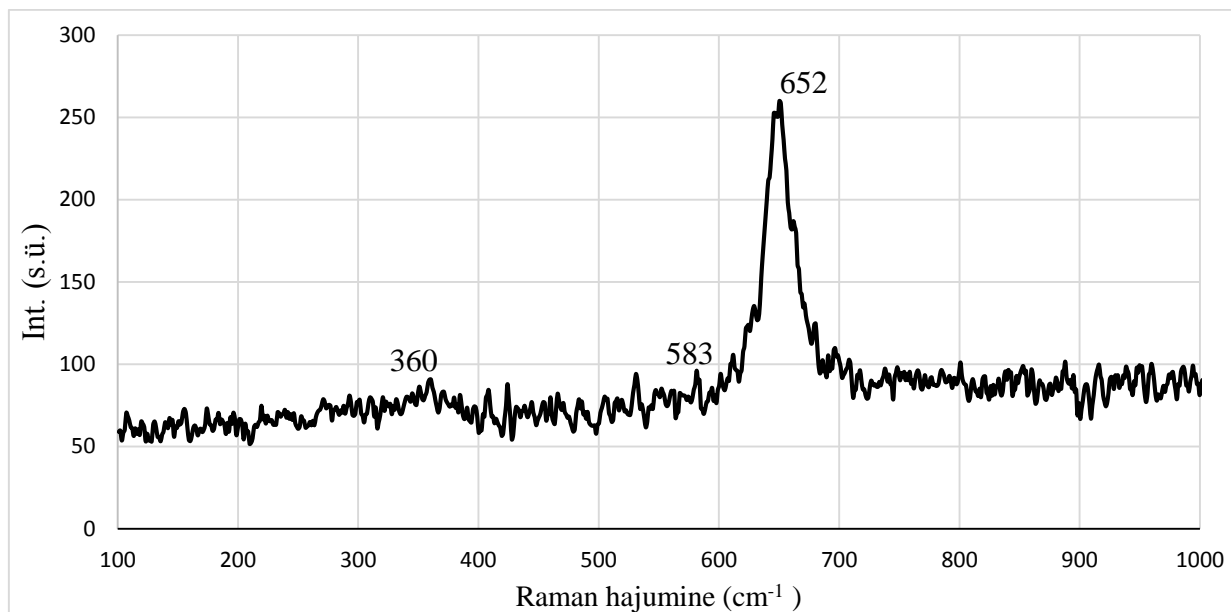


Joonis 6. Uuritava mangaani sisaldava pulbri SEM pilt.

Tabel 7. Uuritava mangaani sisaldava pulbri elementanalüüsi tulemused. Rakendatud pinge 3 kV.

Element	C	O	Mn	Kokku
Massi%	11,02%	21,34%	67,64%	100%

Meie poolt sünteesitud mangaani sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter on esitatud joonisel 7. Mangaani spektrogrammilt saab välja tuua kolm piiki – kaks väiksema intensiivsusega 360 cm^{-1} ja 583 cm^{-1} ning 652 cm^{-1} , mis on iseloomulikud spinellstruktuursele Mn_3O_4 -le. [41]



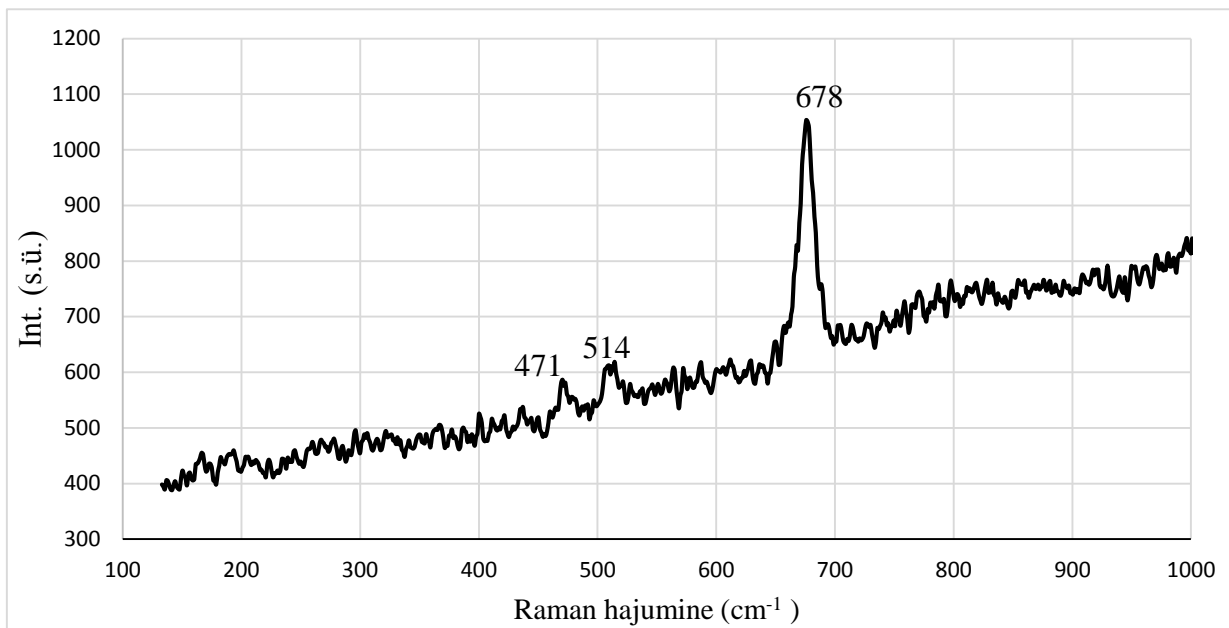
Joonis 7. Uuritava mangaani sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter.

SEM uuring kinnitas, et pulbri mõõtmed jäävad nanomeetrite suurusjärku, kuid on liiga väikesed ja laaduvad, et neid saaks täpsemalt mõõta. SAXS meetodi andmetel on osakeste keskmiseks suuruseks lahuses 33 nm. Raman spektroskoopia järgi on lahusest eraldatud pulbri puhul tegu Mn_3O_4 ehk hausmanniidiga. Mangaani suurele osakaalule pulbris viitab ka SEM'i elementanalüüs.

5.2.3 Koobaltit sisaldav ühend

Koobalti tuntumad oksiidid on CoO (koobalt(II)oksiid), Co_2O_3 (koobalt(III)oksiid) ja Co_3O_4 (koobalt(II,III)oksiid).

Sünteesitud koobaltit sisaldavat pulbrit uuriti Raman-hajumise meetodil, spekter on esitatud joonisel 8. Koobalti pulbri spektrogrammilt on näha kolm piiki – 471, 514 ja 678 cm^{-1} . Esimene ning kolmas on omased Co_3O_4 tüüpi võre võnkumisele. [42] Uuritav pulber oli asetatud ränialusele, mille piik on 514 cm^{-1} . Kuna pulbrit oli alusel väga vähe, siis on ka aluse piiki spektrogrammil näha.



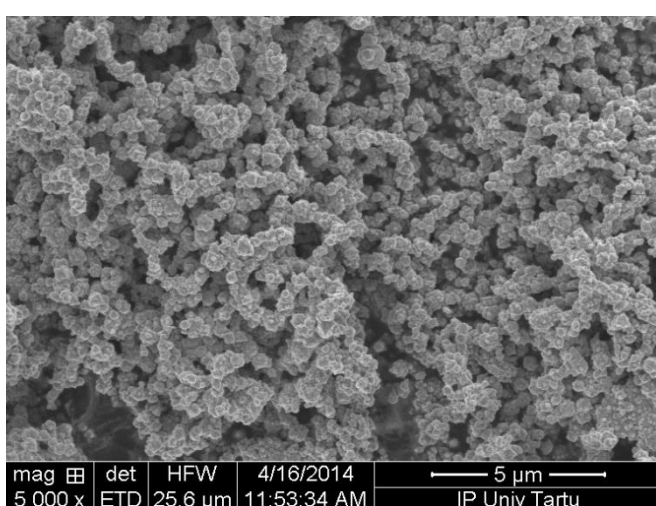
Joonis 8. Uuritava koobaltit sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter.

5.2.4 Niklit sisaldav ühend

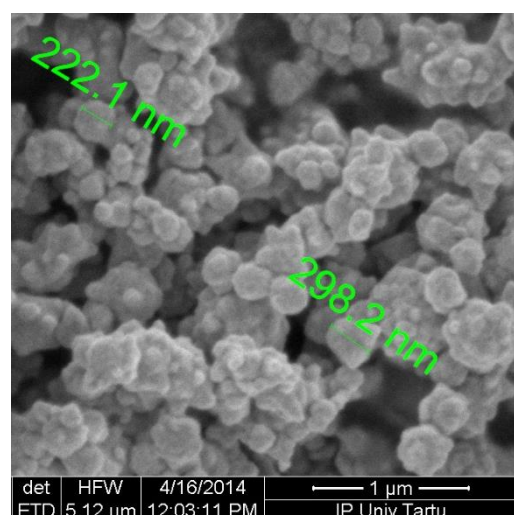
Nikli enim levinud oksiidid on NiO (nikkel(II)oksiid) ja Ni₂O₃ (nikkel(III)oksiid).

Meie poolt sünteesitud niklit sisaldavat pulber asetati spetsiaalsele kleepuva pinnaga grafiitalusele ja uuriti Raman-hajumise ning SEM meetoditel.

Joonistel 9 ja 10 on näha SEM'i meetodil uuritavast pulbrist tehtud pilte. Osakeste suurus pulbris jääb sadade nanomeetrite skaalasse ja on näha, et nanoosakesed on kokku kleepunud.



Joonis 9. Uuritava niklit sisaldava pulbri SEM pilt.



Joonis 10. Uuritava niklit sisaldava pulbri SEM pilt. Lisatud on kahe osakese läbimõõt.

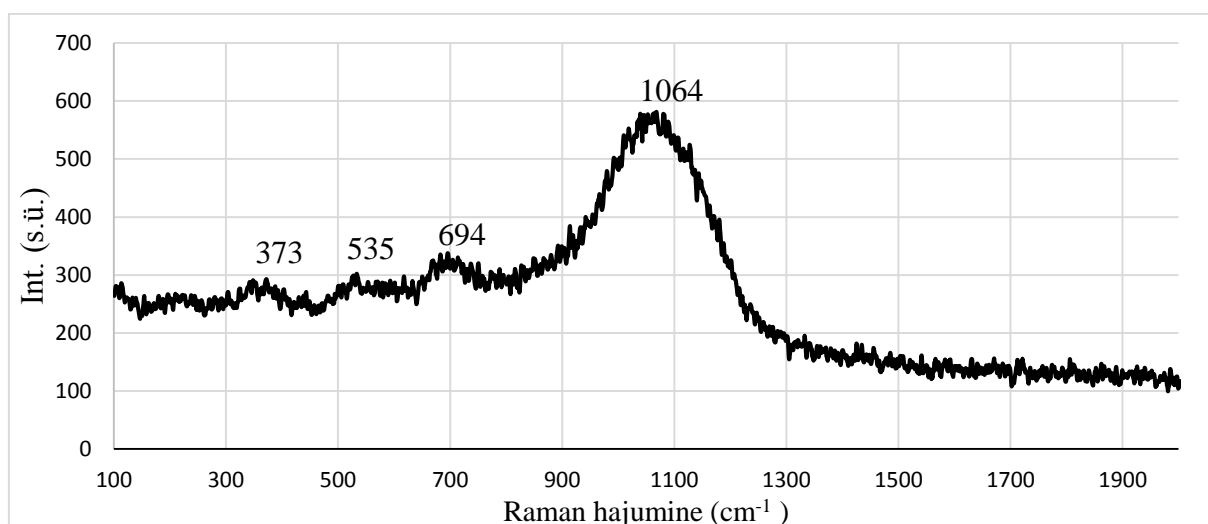
Tabel 8. Uuritava niklit sisaldava pulbri elementanalüüsi tulemused. Rakendatud pinge 3 kV.

Element	C	O	Ni	Kokku
Massi%	2,28%	2,25%	95,47%	100%

Seega on tegu mikrostruktuurse pulbriga. Tabelis 8 on esitatud SEM'i abil teostatud elementanalüüsi tulemused, mis näitavad, et pulber on suures osas puhas nikkel (95,47%). See viitab asjaolule, et reaktsiooniprotsessi käigus on suure tõenäosusega niklist koosnevad nanoosakesed välja sadenenud. Hapnik pääses reaktsioonisaadustele ligi kuivamisprotsessi käigus – toimus nikli nanoosakeste pinna oksüdeerumine. Seega viitab elementanalüüs, et pulbris on suur osa puhast niklit, mis on kaetud õhukese oksiidikihihiga.

Niklit sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter on esitatud joonisel 11.

Spektrogrammil on kõige intensiivsem piik 1064 cm^{-1} . Kirjanduses leitud nikli oksiidide Raman-uuringute tulemused suures enamuses ei vasta sellele piigile. [43] [44] Ainukene meie poolt leitud vaste on Mironova-Ulmane et. al poolt teostatud Raman-hajumise uuring 100 nm suurusega NiO pulbrile, kus ergastamiseks kasutati laserit lainepikkusega 442 nm [45], kuid meie uuringus kasutatava laseri lainepikkus oli 514 nm.



Joonis 11. Uuritava niklit sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter.

SEM uuring kinnitas, et pulbris olevad osakesed on aglomereerunud mikrostruktuurseks pulbriks, samas üksikute osakeste mõõtmed jäävad sadade nanomeetrite suurusjärku

(mõõdetud osakesed olid 200-300 nm suurused). Raman spektroskoopia järgi on tegu nikkel(II)oksiidiga (bunсениит). Küll aga viitab SEM'i elementanalüüs, et nanoosakestes on tegu 95,47% ulatuses puhta nikliga, mis on kaetud õhukese oksiidkihiga, sest hapniku osakaal on kõigest 2,25%.

5.2.5 Vaske sisaldav ühend

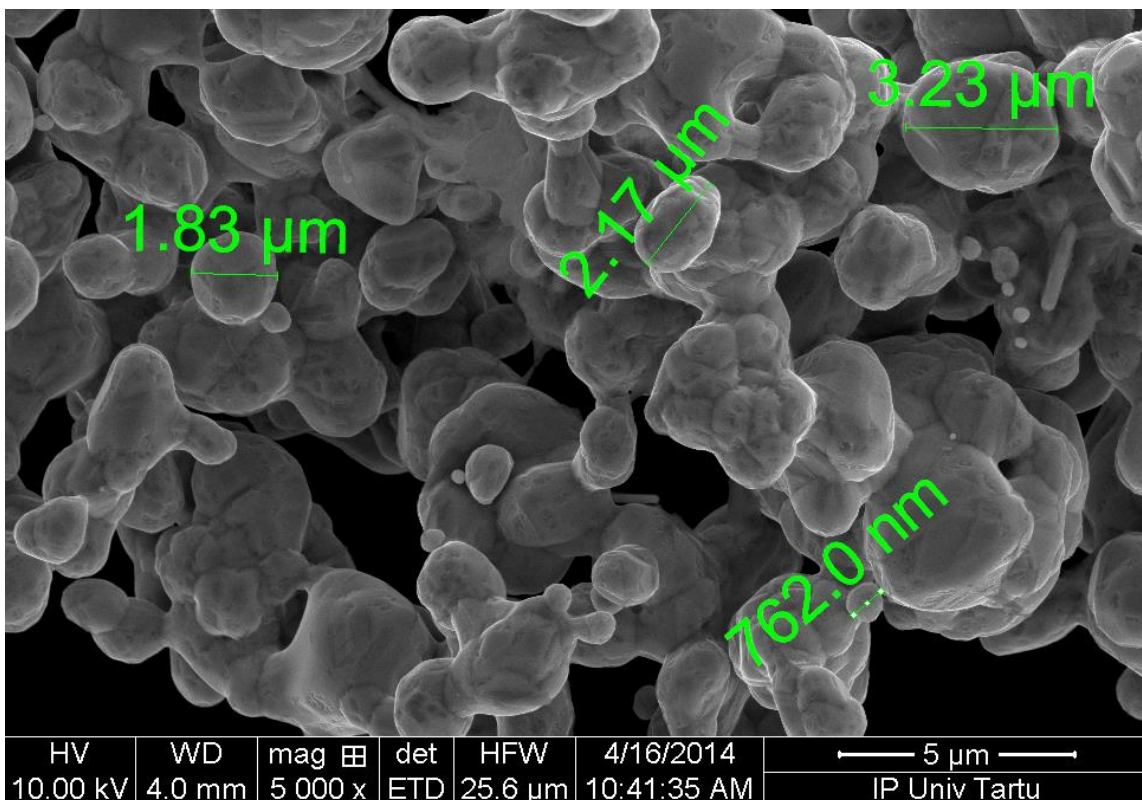
Tuntumad vase oksiidid on CuO (vask(II)oksiid) ja Cu₂O (vask(I)oksiid).

Meie poolt sünteesitud vaske sisaldavat pulbrit uuriti Raman-hajumise ning SEM meetoditel.

Mõlemal juhul oli pulber asetatud spetsiaalsele kleepuva pinnaga grafiitalusele.

Joonisel 12 on esitatud SEM'i meetodil tehtud pildid uuritavast pulbrist. Piltidelt on näha, et pulbris olevad osakesed on enamjaolt mõne mikromeetri suurusjärgus. Seega on tegu mikrostruktuurse pulbriga.

Tabelis 9 on esitatud vaske sisaldava pulbri elementanalüüs.

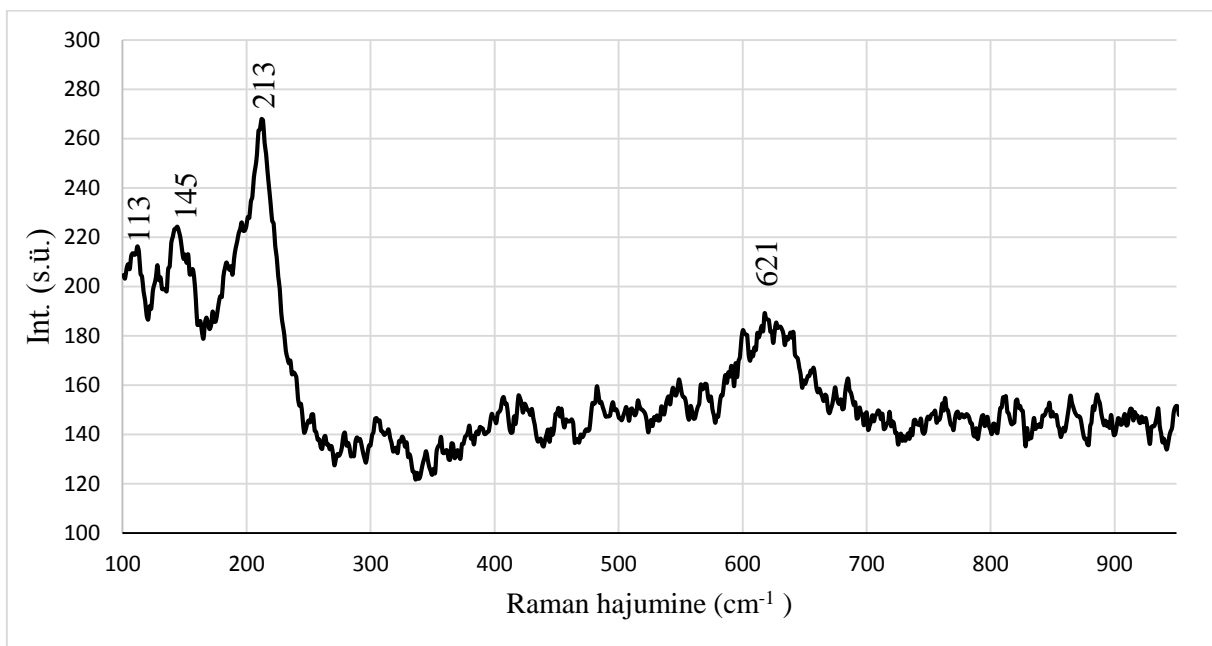


Joonis 12. Uuritava vaske sisaldava pulbri SEM pilt. Lisatud on valitud osakeste läbimõõdud.

Vaske sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter on esitatud joonisel 13.

Tabel 9. Uuritava vaske sisaldava pulbri elementanalüüsi tulemused. Rakendatud pinge 3 kV.

Element	C	O	Cu	Kokku
Massi%	0,66%	1,29%	98,05%	100%



Joonis 13. Uuritava vaske sisaldava pulbri Raman-hajumise spekter.

Vase pulbrilt mõõdetud spektrogrammilt on näha nelja peamist piiki - 113, 145, 213 ja 621 cm^{-1} , mis on iseloomulikud Cu_2O -le. [46]

SEM uuring näitas, et pulbris olevate osakeste mõõtmed jäävad mõne mikromeetri suurusjärku. Elementanalüüs viitab, et tegu on analoogselt nikli pulbrile küllaltki puhta Cu metalliga (98%), mis on reaktsiooniprotsessi käigus vase osakestena välja sadenenud. Väike hapniku sisaldus (1,29%) võib viidata metalli katvale õhukesele oksiidkihile. Raman spektroskoopia järgi on tegu Cu_2O -ga, pinnakihil võib see tõesti nii olla.

5.3 Tulemused

Viidi läbi viis erinevat sünteesireaktsiooni solvendi (bensüülalkohol) ning viie lähteaine (metallatsetüülsetonaadid ja –atsetaat) vahel. Saadustena tekkis kaks kolloidset lahust (Fe ja

Mn sisaldavad ühendid) ning kolm lahust, kus oli tekkinud sade (Co/Ni/Cu sisaldavad ühendid). Tulemused võtab kokku tabel 10.

Tabel 10. Eksperimendi tulemused.

Reaktsioon	Saadus (Raman analüüs)	Suurus	SEM elementanalüüs			
			C	O	Si	Metall
Mn(acac) ₃ +BA*	Mn ₃ O ₄	33 nm**	11,02%	21,34%	-	Mn 67,64%
Fe(acac) ₃ +BA	Fe ₃ O ₄	16 nm**	20,29%	7,26%	36,77%	Fe 35,69%
Co(acac) ₂ +BA	Co ₃ O ₄	-	-	-	-	-
Ni(acac) ₂ +BA	NiO	200-300 nm***	2,28%	2,25%	-	Ni 95,47%
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ +BA	Cu ₂ O	762 – 3230 nm***	0,66%	1,29%	-	Cu 98,05%

*BA – bensüülalkohol; **– SAXS mõõtetulemus, keskmine osakeste suurus kolloidses lahuses; ***– SEM mõõtmise suuruste hinnang

6. Tuleviku väljakutsed

Autori hinnangul on edasise tegevuse peamised eesmärgid kolm:

1. Analüüsida ning viia uuesti läbi nikli, koobalti ja vase ühendite sünteesid eesmärgiga saada osakesed, mille suurus jäävad alla 100 nm piiri.
2. Muuta sünteesiprotsess energia- ning ajasäästlikumaks näiteks mikrolaineahju kasutamise teel.
3. Viia läbi täiendavaid karakteriseerivad uuringuid sünteesitud nanoosakestel kasutades selleks uude TÜ Füüsika Instituuti planeeritavat TEM seadet.

7. Kokkuvõte

Käesoleva uurimustöö eesmärgiks oli sünteesida bensüülalkoholi meetodil erinevaid metalloksiidseid nanoosakesi, iseloomustada sünteesitud saadusi ning kirjeldada lähemalt sünteesiprotsessi ja selle olulisemaid aspekte.

Bensüülalkoholi meetodi eripäraks on solventi (bensüülalkoholi) ainulaadsed omadused nanoosakeste sünteesil. See solvent reageerib teadaolevalt nelja erineva aineklassiga ning ka nende kombinatsioonidega, moodustades üle 50 erineva metalloksiidi või mitmemetallilise hübriidoksiidi nanoosakese. Meetodi olulisus peitub ka tema lihtsuses ja puhtuses – see on kiire pindaktiivsetest ainetest vaba viis, kuidas valmistada metalloksiidseid nanoosakesi. Tööprotsess algas metoodika välja töötamisega. Teada oli eesmärk ning olemas olid solvent ja lähteained- raud(III)atsetüülatssetonaat, mangaan(III)atsetüülatssetonaat, nikkel(II)atsetüülatssetonaat, koobalt(II)atsetüülatssetonaat ja vask(II)atsetaat. Metoodika välja töötamine lähtus ohutust silmas pidades ning algas sobivate reaktsioonimeediumite testimise ja valimisega. Järgnevalt selgitati välja erinevate lähteainete komplektide jaoks huvipakkuvad reaktsioonitemperatuuride piirkonnad ning seejärel reaktsioonide kestvused. Parameetrite valikul toetuti ka olemasolevale kirjandusele. Pärast sobivate tingimuste kindlaks tegemist viidi läbi viis reaktsiooni – üks iga lähteainega. Saadusi karakteriseeriti Raman-hajumise, SAXS ning SEM meetoditel.

Fe ja Mn sisaldavate ühendite kolloidsetes lahustes olevate osakeste keskmised suurused jäid SAXS meetodi hinnangul vastavalt 16 nm ja 33 nm juurde. SEM ja Raman uuringud, mis viidi läbi pulbritel viitasid, et tegu oli vastavalt Fe_3O_4 ja Mn_3O_4 pulbritega.

Co sisaldava ühendi kohta teostati ainult Raman analüüs, mis osutas, et tegu on Co_3O_4 -ga.

Ni ja Cu sisaldavate ühendite kohta teostati hea kvaliteediga SEM pildid, mille abil oli võimalik iseloomustada suurust ning kuju. Ni pulbris olevate osakeste suurused jäid 200-300 nm vahele, Cu pulbris olevad osakesed olid ligi suurusjärgu võrra suuremad, jäädes mõne mikromeetri juurde, mõlemal juhul oli tegu mikrostruktuursete pulbritega. Mõlema ühendi elementanalüüsi iseloomustas väga suur puhta metalli ning väike hapniku osakaal, mis viitavad, et reaktsiooniprotsessi käigus on toimunud metalli välja sadenemine ning, et reaktsioonijärgse töötlemise käigus on toimunud selle metalli oksüdeerumine. Raman spektroskoopia osutas vastavalt NiO ja Cu_2O ühenditele. Arvestades analüüsitud tulemusi, võib väita, et soovitavaid tulemusi saadi Fe ja Mn sisaldavate ühenditega. Ni, Cu ja Co ühendite puhul toimus reaktsiooni käigus soovimatu metalli välja sadenemine, mis nõuab nende ühendite reaktsiooniprotsesside ümberhindamist ning taasteostamist.

SUMMARY

Synthesis and characterization of metal oxide nanoparticles.

Metal oxide nanoparticles were synthesized using the benzyl alcohol method and obtained products were described in order to understand the synthesis process and its important aspects.

The benzyl alcohol method's distinct feature is its solvent – benzyl alcohol, which bears unique properties in the synthesis process of metal oxide nanoparticles. This solvent is known to react with four different classes of substances, forming more than fifty different metal oxide or multimetal oxide nanoparticles. The method's importance lies in its simplicity and purity – it is a fast surfactant free method for synthesizing metal oxide nanoparticles.

The work process began with development of the methodology as the purpose had been set and the precursors - iron(III)acetylacetonate, manganese(III)acetylacetonate, nickel(II)acetylacetonate, cobalt(II)acetylacetonate and copper(II)acetate - had been selected. During our experiments we kept safety always in mind, which is why the first step was to choose the appropriate reaction medium. After that the suitable reaction temperatures and durations were found out for different sets of precursors. The choice of these parameters was also supported by existing literature. Following the identification of suitable conditions, five reactions (one with each precursor) were carried out. The results were characterized by SAXS, SEM and Raman studies.

In the iron and manganese containing colloidal solutions, the average size of the particles were estimated by SAXS studies at 16 nm and 33 nm respectively. SEM and Raman studies, which were carried out on powders, indicated that the substances were Fe_3O_4 and Mn_3O_4 respectively.

The compound containing cobalt was studied only by Raman studies, which indicated the presence of Co_3O_4 .

High quality images of the compounds, which contained nickel and copper, were produced with SEM, making it possible to visually evaluate the size and shape of the particles. The size of the particles in the nickel powder remained in the 200-300 nm region, however the ones in the copper powder, were nearly an order of magnitude larger, both of them are therefore microstructured powders. They were also characterized by elemental analysis, which indicated high presence of pure metals and low amount of oxygen. This suggests that during the reaction, the metal had precipitated out and oxidation had occurred during post-

processing. Raman spectroscopy indicated the presence of NiO and Cu₂O respectively. It can be concluded, that desired results – metal oxide nanocolloids - were achieved with the iron and manganese compounds. In the cases of nickel, copper and cobalt compounds, unwanted precipitation took place, which requires re-evaluation of these compounds and re-execution of the corresponding reactions.

7.1 Tänuavaldused

Autori suurim tänu kuulub juhendajatele praktiliste ja teoreetiliste juhiste eest töö teostamisel ja kirjaliku töö parendamisel; samuti soovib autor tänada kõiki TÜ FI K104-K106 ruumides liikunud abivalmeid inimesi, kes jagasid kasulikke näpunäiteid oma oskuste diapsoonist ning kursusekaaslaseid ja tuttavaid, kes nõustasid autorit keerulisel olelusvõitlusel vormistamisreeglitega.

KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] R. P. Feynman, "Plenty of Room at the Bottom," 29 Detsember 1959.
http://www.pa.msu.edu/~yang/RFeynman_plentySpace.pdf. [Kasutatud 27 Oktoober 2013].
- [2] "Press Release: The 1986 Nobel Prize in Physics," 15 Oktoober 1986.
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html. [Kasutatud 27 November 2013].
- [3] S. Chu, "Spectroscopy," Encyclopedia Britannica, 6 Mai 2013.
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/558901/spectroscopy#ref620045>. [Kasutatud 15 Mai 2014].
- [4] "The United States National Nanotechnology Initiative" 2013. <http://www.nano.gov/nanotech-101>. [Kasutatud 27 Oktoober 2013].
- [5] U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M. Arenz, "Factors in gold nanocatalysis: oxidation of CO in the non-scalable size regime.," *Topics in Catalysis Vol. 44, Nr. 1–2*, pp. 145-158, 2007.
- [6] C. Palmberg, H. Dernis, C. Miguet, "Nanotechnology: An Overview Based On Indicators And Statistics," 25 Juuni 2009. <http://www.oecd.org/sti/inno/43179651.pdf>.
- [7] F. Khan, "Biotechnology Fundamentals", Boca Raton, FL: CRC Press, 2012.
- [8] "British Museum - The Lycurgus Cup," 2013.
http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx. [Kasutatud 27 Oktoober 2013].
- [9] C. Chan, "From Nanotech to Nanoscience |Chemical Heritage Foundation," 2013.
<http://www.chemheritage.org/discover/media/magazine/articles/26-2-from-nanotech-to-nanoscience.aspx>. [Kasutatud 27 Oktoober 2013].
- [10] "Nanotechnology Timeline" 2013. <http://www.nano.gov/timeline>. [Kasutatud 27 Oktoober 2013].
- [11] C. Buzea, I.I.P. Blandino, K. Robbie, "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity," *Biointerphases* , vol. 2, no. 4, pp. MR17 - MR172, 2007.
- [12] D.V. Talapin, J. Steckel, "Quantum dot light-emitting devices.," *MRS Bulletin, Vol 38*, pp. 685-691, 2013.
- [13] "Benefits and Applications" 2013. <http://www.nano.gov/you/nanotechnology-benefits> [Kasutatud 27 Oktoober 2013].
- [14] K. P. Jayadevan, T. Y. Tseng, "Oxide Nanoparticles," in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology Vol 8*, American Scientific Publishers, 2004, pp. 333-376.

- [15] N. Pinna, M. Niederberger, "Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents.", B. Derby, Ed., Springer London, 2009.
- [16] Y.B. Mollamahaleh, D. Hosseini, M. Mazaheri, S.K. Sadrmezhaad, "Surfactant-Free Production of Ni-Based Nanostructure.," *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, pp. 444-452, 2011.
- [17] C. Rao "Transition metal oxides.," *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40, pp. 291-326, 1989.
- [18] N.P. Herring, A.B. Panda, K. Abouzeid, S.H. Almahoudi, C.R. Olson, A. Patel, M.S. El-Shall, "Microwave synthesis of metal oxide nanoparticles." in *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors.*, New York, Springer New York, 2013, pp. 245-284.
- [19] P. Möller, "Kõrgtemperatuurse kütuselemendi katoodi parameetrite määramine impedantspektroskoopia ja tsüklilise voltamperomeetria meetoditega. Magistritöö.," Tartu Ülikool, Tartu, 2004.
- [20] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles," *Ghem. Rev.* 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [21] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides.," *Solid State Chem.* 18, pp. 259-341, 1988.
- [22] M. Niederberger, M. Antonietti, "Chapter 3. Nonaqueous Sol-Gel Routes to Nanocrystalline Metal Oxides," in *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Wiley-VCH, 2007, p. 119-138.
- [23] I. Bilecka., M. Niederberger, "New developments in the nonaqueous and/or non-hydrolytic sol-gel synthesis of inorganic nanoparticles," *Electrochimica Acta* 55, p. 7717-7725, 2010.
- [24] M. Niederberger, "Nonaqueous Sol-Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles," *Acc. Chem. Res.* 40, pp. 793-800, 2007.
- [25] M. Niederberger, G. Garnweitner, "Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles.," *Chem. Eur. J.* 12, p. 7282-7302, 2006.
- [26] K.Z. Li, J. Wei, H.J. Li, Z.J. Li, D.S. Hou, Y.L. Zhang, "Photoluminescence of hexagonal-shaped SiC nanowires prepared by sol-gel process.," *Materials Science and Engineering: A* 460, p. 233, 2007.
- [27] W. Li, J. Lee, "Microwave-Assisted Sol-Gel Synthesis and Photoluminescence Characterization of LaPO₄:Eu³⁺,Li⁺ Nanophosphors," *J. Phys. Chem. C* 112, p. 11679, 2008.
- [28] X.F. Qian, X.M. Zhang, C. Wang, Y. Yie, W.Z. Wang, Y.T. Qian, "The preparation and phase transition of nanocrystalline iron sulfides via toluene-thermal process.," *aterials Science and Engineering B* 64, p. 170 - 173, 1999.
- [29] E. Rauwel, M. Karmaoui, P. Rauwel, "Metal nanoparticles". Euroopa Liit Patent EP2590765, 2012.
- [30] N. Pinna, M. Niederberger, "Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures.," *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, p. 5292-5304, 2008.

- [31] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberger, "Magnetite nanocrystals: Nonaqueous synthesis, characterization, and solubility.," *Chem. Mater.* 17, p. 3044–3049, 2005.
- [32] G. Garnweitner, M. Niederberger, "Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles.," *J. Am. Ceram. Soc.* 89, p. 1801–1808, 2006.
- [33] N. Pinna, M. Karmaoui, M. Willinger, "The ‘benzyl alcohol route’: An elegant approach towards doped and multimetal oxide nanocrystals.," *J Sol-Gel Sci Technol* 57, p. 323–329, 2011.
- [34] I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, "One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles.," *Chem. Commun*, pp. 886-888, 2008.
- [35] I. Djerdj, D. Arcon, Z. Jaglicic', M. Niederberger, "Nonaqueous Synthesis of Manganese Oxide Nanoparticles, Structural Characterization, and Magnetic Properties," *J. Phys. Chem. C* 111, pp. 3614-3623, 2007.
- [36] S. Horikoshi, N. Serpone, "General Features of Microwave Chemistry," in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 25-36.
- [37] Y. Ye, F. Yuan, S. Li, "Synthesis of CoO nanoparticles by esterification reaction under solvothermal conditions.," *Materials Letters* 60, p. 3175–3178, 2006.
- [38] M. Gotic, S. Music, "Synthesis of Nanocrystalline Iron Oxide Particles in the Iron(III) Acetate/Alcohol/Acetic Acid System," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 966-973, 2008.
- [39] O.N. Shebanova, P. Lazor, "Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum," *Journal of Solid State Chemistry* 174, pp. 424-430, 2003.
- [40] P.R. Graves, C. Johnston, J.J. Campaniello, "Raman scattering in spinel structure ferrites.," *Materials Research Bulletin Vol. 23* , pp. 1651-1660, 1988.
- [41] C.M. Julien, M. Massot, C. Poinignon, "Lattice vibrations of manganese oxides. Part I. Periodic structures.," *Spectrochimica Acta Part A* 60, pp. 689-700, 2004.
- [42] O. Bøckman, T. Østvold, G.A. Voyiatzis, G.N. Papatheodorou, "Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates," *Hydrometallurgy* 55, pp. 93-105, 2000.
- [43] N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C.H. Kim, J.H. Park, H.Y. Kim, "Synthesis of nickel oxide nanoparticles using nickel acetate and poly(vinyl acetate) precursor.," *Materials Science and Engineering B* 128, p. 111–114, 2006.
- [44] Marin Tadic, Matjaz Panjan, Dragana Markovic, Boban Stanojevic, Djordje Jovanovic, Irena Milosevic, Vojislav Spasojevic, "NiO core–shell nanostructure with ferromagnetic-like behavior at room temperature.," *Journal of Alloys and Compounds* 586, p. S322–S325, 2014.
- [45] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, "Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO.," *Journal of Physics: Conference Series* 93, 2007.

- [46] H. Gao, J. Zhang, M. Li, K. Liu, D. Guo, Y. Zhang, "Evaluating the electric property of different crystal faces and enhancing the Raman scattering of Cu₂O microcrystal by depositing Ag on the surface.," *Current Applied Physics* 13, pp. 935-939, 2013.

Lisad

Lisa 1 – Kasutatud Reagentid

Raud(III)atsetüülatssetonaat	
Keemiline valem	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 ; \text{Fe}(\text{acac})_3$
Molaarmass	353.17 g/mol
Välimus	Punane tahke pulber
Tihedus	1.348 g/cm ³
Sulamispunkt	180–181 °C

Mangaan(III)atsetüülatssetonaat	
Keemiline valem	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{MnO}_6 ; \text{Mn}(\text{acac})_3$
Molaarmass	352.3 g/mol
Välimus	Tumepruun-mustjas tahke pulber
Tihedus	1.6 g/cm ³
Sulamispunkt	159-161 °C

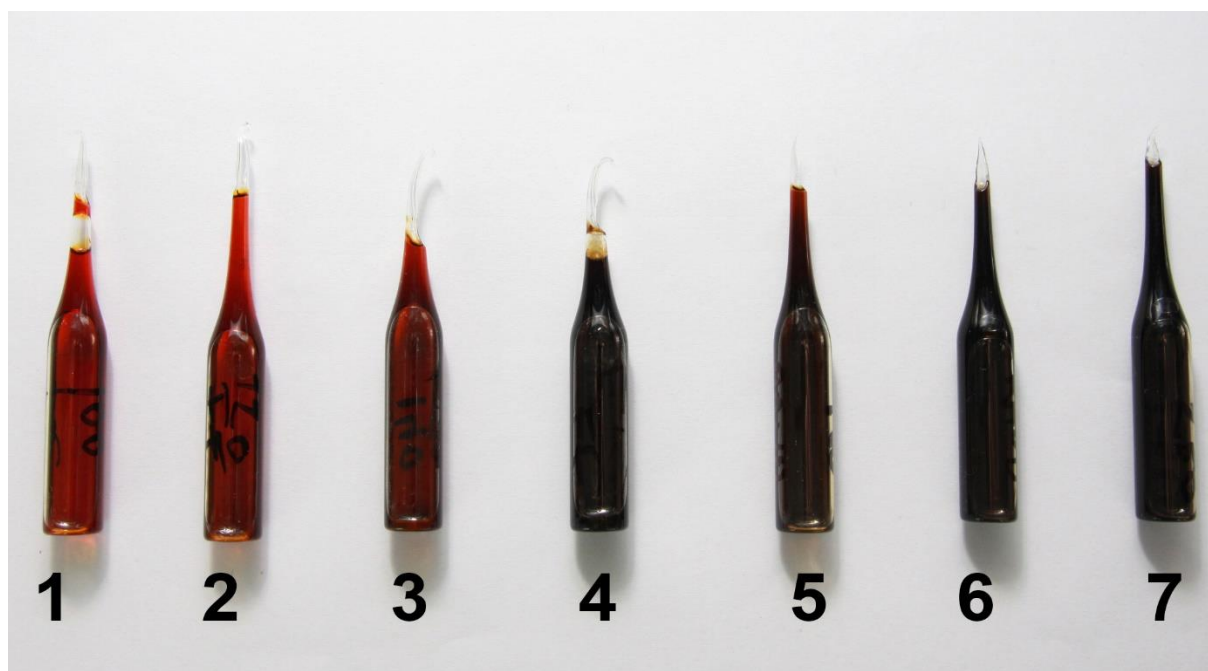
Nikkel(II)atsetüülatssetonaat	
Keemiline valem	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2, \text{Ni}(\text{acac})_2$
Molaarmass	256.91 g/mol
Välimus	Heleroheline tahke pulber
Tihedus	1.455 g/cm ³
Sulamispunkt	229.5 °C

Koobalt(II)atsetüülatssetonaat	
Keemiline valem	$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$
Molaarmass	257.15g/mol
Välimus	Tumeroheline tahke pulber
Tihedus	1.43 g/cm ³
Sulamispunkt	165-170 °C

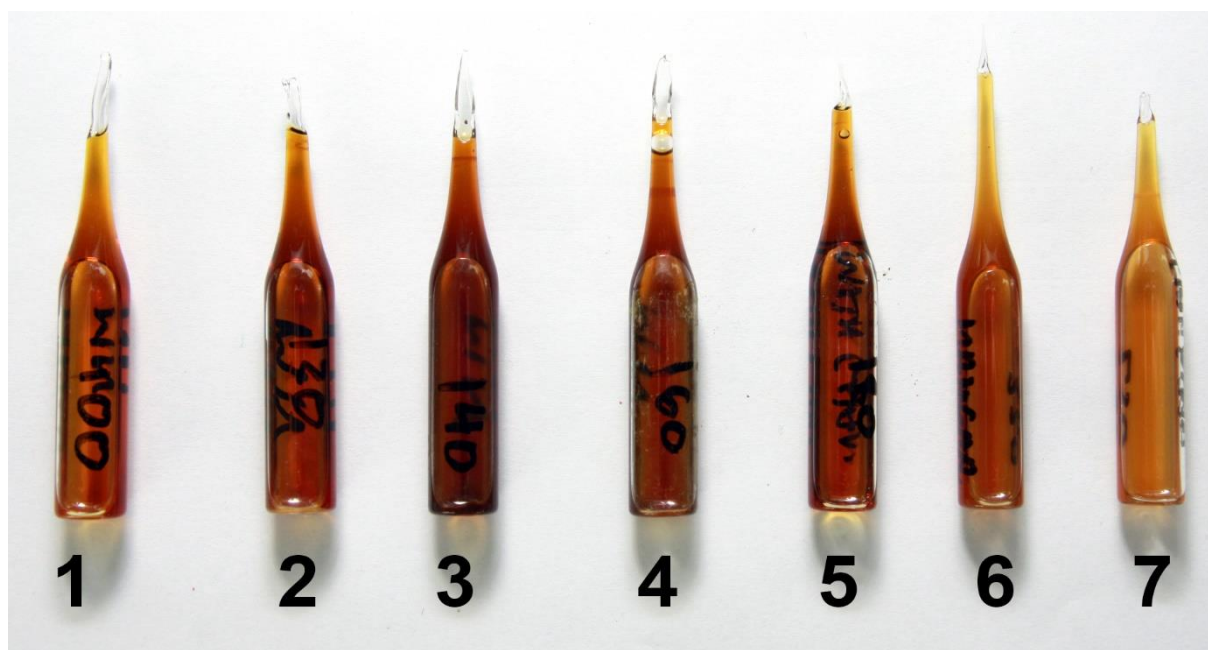
Vask(II)atsetaat	
Keemiline valem	$\text{Cu}(\text{OAc})_2, \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Molaarmass	257.15g/mol
Välimus	Sinine tahke pulber
Tihedus	1.882 g/cm ³
Sulamispunkt	115 °C

Bensüülalkohol	
Keemiline valem	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$
Molaarmass	108.14g /mol
Välimus	Värvitu vedelik
Tihedus	1.044 g/cm ³
Keemispunkt	205.3 °C

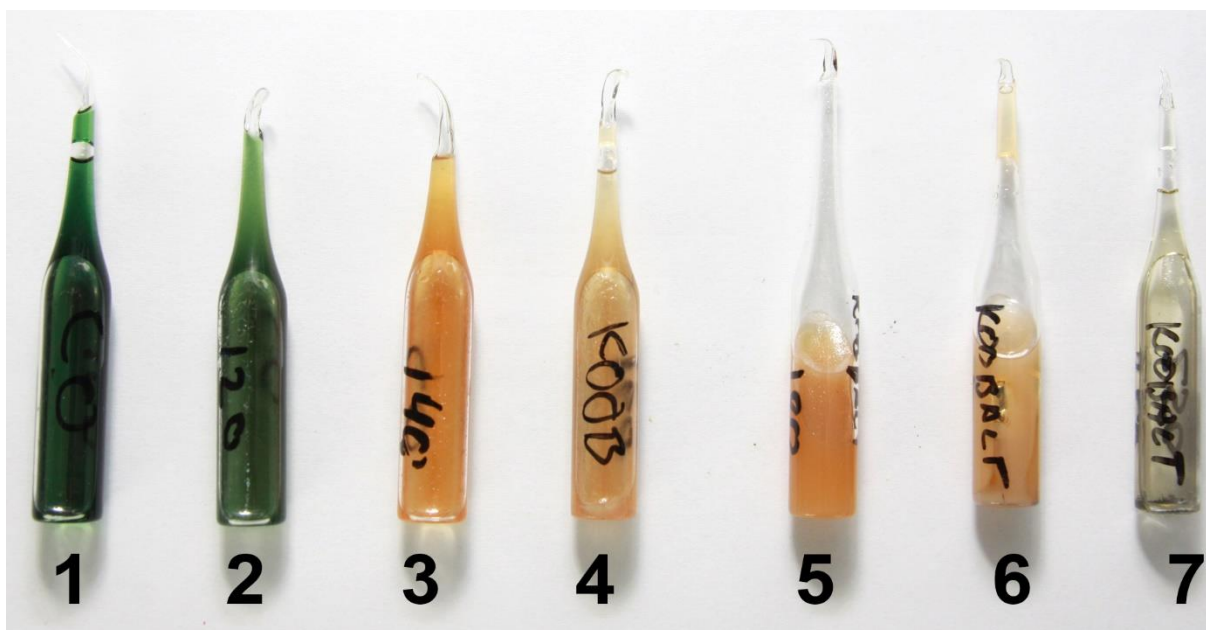
Lisa 2 – Pildid



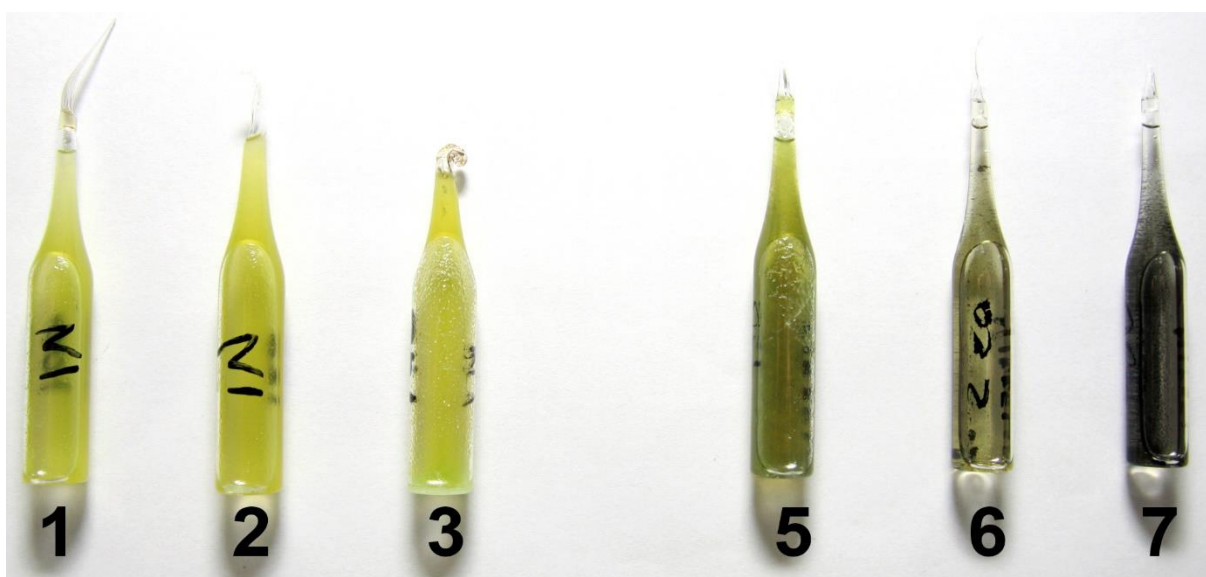
Joonis 14. Raud(III)atsetüülatssetonaat + bensüülalkohol, kuumutatud 30 min erinevatel temperatuuridel. (vt. proovi numbreid täpsemalt Tabelis 4).



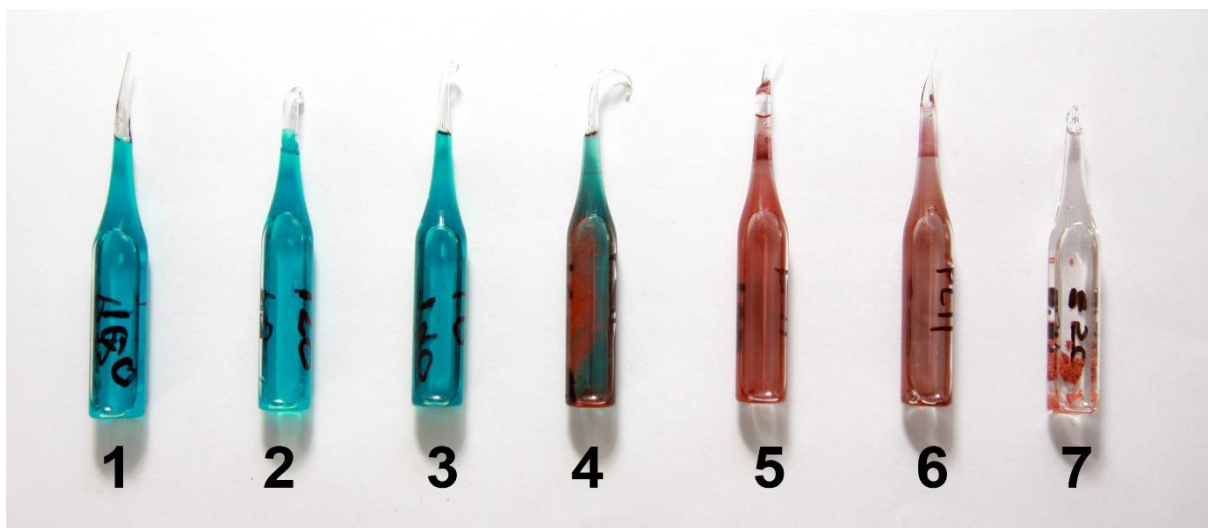
Joonis 15. Mangaan(III)atsetüülatssetonaat + bensüülalkohol, kuumutatud 30 min erinevatel temperatuuridel. (vt. proovi numbreid täpsemalt Tabelis 4).



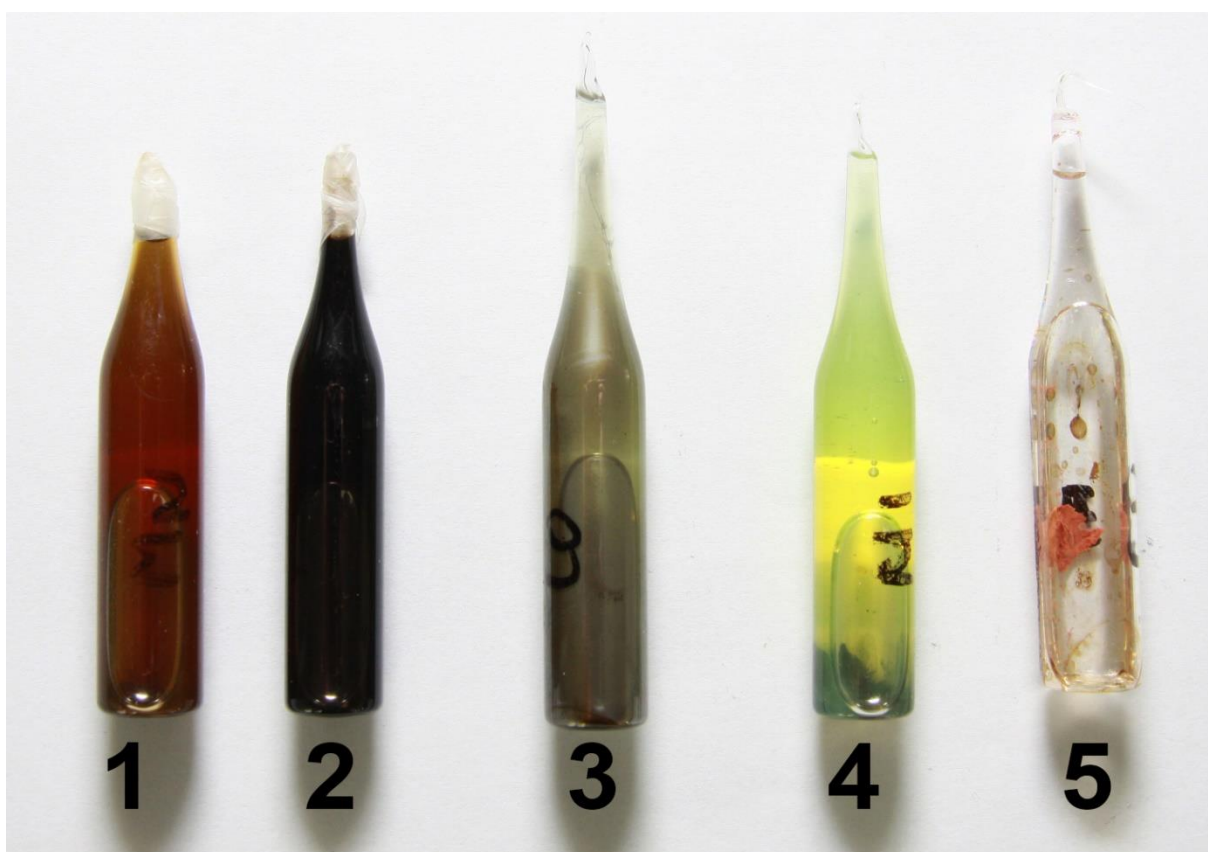
Joonis 16. Koobalt(II)atsetüülatssetonaat + bensüülalkohol, kuumutatud 30 min erinevatel temperatuuridel. (vt. proovi numbreid täpsemalt Tabelis 4).



Joonis 17. Nikkel(II)atsetüülatssetonaat + bensüülalkohol, kuumutatud 30 min erinevatel temperatuuridel. (vt. proovi numbreid täpsemalt Tabelis 4).



Joonis 18. Vask(II)atsetaat + bensüülalkohol, kuumutatud 30 min erinevatel temperatuuridel. (vt. proovi numbreid täpsemalt Tabelis 4).



Joonis 19. Metallatsetüülatssetonaatide (1-4) ja –atsetaadi (5) ja bensüülalkoholi vaheline reaktsioon, kestvus 48 h, temperatuur 200 °C. (vt. proovi numbreid täpsemalt Tabelis 5)



Joonis 20. Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis asuv Raman spektromeeter *Renishaw inVia Raman Microscope*. (Pildi allikas: õppeaine „Spektroskoopia alused“ praktikumijuhend)



Joonis 21. Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis asuv skaneeriv elektronmikroskoop *FEI Helios Nanolab 600*. (Pildi allikas: fei.com)



Joonis 22. Tartu Ülikooli Füüsikahoones asuv röntgendifraktsiooni süsteem *Rigaku Smartlab X-Ray Diffractometer*. (Pildi allikas: rigaku.com)

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.

Mina Peep Uudeküll

(sünnikuupäev: 1.10.1990)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„Metalloksiidsete nanoosakeste süntees ja karakteriseerimine.“

mille juhendajad on Tanel Tätte, PhD ja Aile Tamm, PhD

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

2. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 28.05.2014