



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Λαζαρίδη Θεόφилου

Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην επιτυχή εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Αρχικά, πρέπει να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή ΕΜΠ κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, για την επίβλεψη της παρούσας διπλωματικής εργασίας, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του ώστε να διευρύνω τις γνώσεις και την εμπειρία μου τόσο ως προς τη συμπεριφορά των μαγνητικών νανοκόνεων, όσο και σε άλλα επιστημονικά θέματα.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Φίλιππο Τσερωτά, για την άρτια και ουσιαστική συνεργασία που είχαμε. Σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν πάντα διαθέσιμος να ακούσει αλλά και να λύσει όλες τις απορίες μου. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά, για τις προτάσεις και τις ιδέες του για να προκύψει το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα κατά την συγγραφή τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πειραματικό μέρος.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν ώστε να πραγματοποιηθούν οι αναγκαίες πειραματικές μετρήσεις και να εξαχθούν τα ασφαλέστερα δυνατά συμπεράσματα. Συγκεκριμένα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ, κ. Νικόλαο Μπούκο, την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Μαρία Περράκη και την Υποψήφια Διδάκτωρ κα Πολυξένη Βουρνά.

Σε αυτό το σημείο είναι σκόπιμο να ευχαριστήσω τη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και όλο το επιστημονικό προσωπικό που μου παρείχε γνώσεις υψηλού επιπέδου, οι οποίες θα μου είναι χρήσιμες σε όλη τη διάρκεια της επαγγελματικής μου σταδιοδρομίας.

Κλείνοντας, δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τους κοντινούς μου ανθρώπους. Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου την οικογένεια μου, τους στενούς μου συγγενείς και φίλους που μου παρείχαν την υλική και ηθική στήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώνεται σε τρεις επιμέρους κατηγορίες: τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και τη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων των μαγνητικών νανοσκόνων.

Η σύνθεση των μαγνητικών νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της θερμικής αποικοδόμησης, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση σιδήρου το τρισθενές σύμπλοκο σιδήρου με ακετυλακετόνη $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ παρουσία διαφορετικών επιφανειοδραστικών ενώσεων (ελαϊκό οξύ ή ολεϋλαμίνη). Ο σχηματισμός συμπλόκου ελαϊκού οξέως με το σίδηρο, ως ενδιάμεσο προϊόν, αποτελεί ένα κρίσιμο στάδιο της αντίδρασης με το οποίο καθορίζεται το τελικό μέγεθος των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Αυτό επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης ως προς την επιφανειοδραστική ένωση και επιλέγοντας κατάλληλους οργανικούς διαλύτες με διαφορετικά υψηλά σημεία ζέσεως όπως ήταν η ολεϋλαμίνη.

Η μέθοδος αυτή παρείχε ομοιόμορφα και υψηλής ποιότητας νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου ($\text{FeO} / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 και $\alpha\text{-Fe} / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) με καλά καθορισμένο μέγεθος της τάξης των 10 - 20 nm. Στη συνέχεια, με περαιτέρω θερμική κατεργασία του συστήματος στους 120 °C για μία ώρα, η μη-μαγνητική φάση του βουσίτη μετασχηματίστηκε στη μαγνητική φάση του μαγνητικού ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$).

Ο χαρακτηρισμός των υλικών συνολικά έγινε με πληθώρα τεχνικών όπως η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM) και σάρωσης (SEM) καθώς και η θερμοβαρυμετρική (TGA) - διαφορική θερμική (DTA) ανάλυση.

Για τη βελτίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων των προϊόντων της τεχνική της θερμικής αποικοδόμησης, τα οξείδια του σιδήρου θερμάνθηκαν για μία ώρα, σε αναγωγικό φούρνο στους 500 °C, παρουσία ατμόσφαιρας υδρογόνου. Το νανοςύνθετο σύστημα $\alpha\text{-Fe} / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 φέρεται να έχει εξαιρετικές μαγνητικές ιδιότητες.

Το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων ρυθμίζεται από τον έλεγχο της θερμοκρασίας και το σχήμα των νανοσωματιδίων εξαρτάται από την αναλογία της ολεϋλαμίνης με ελαϊκό οξύ. Συγκεκριμένα, σχεδόν σφαιρικά νανοσωματίδια δημιουργήθηκαν από την ανάμιξη ακετυλακετόνης σιδήρου με 8 mL ελαϊκού οξέος και 12 mL ελαϊκής αμίνης, με

το σύστημα να παραμένει, αρχικά, στους 120 °C για δύο ώρες, έπειτα στους 220 °C για μισή ώρα και στη συνέχεια στους 300 °C, σε διάταξη επαναρροής, πάλι για μισή ώρα.

Οκταεδρικά νανοσωματίδια δημιουργούνται με τις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες όπως και τα σφαιρικά νανοσωματίδια, αλλά με χρήση ισομοριακής ποσότητας ελαϊκού οξέος και ολεϋλαμίνης(10mL:10mL).

ABSTRACT

In the course of this work, two iron oxide nano-powder samples (a mixture of FeO/ γ -Fe₂O₃-Fe₃O₄) were composed, implementing the methodology used by Sun et al [1]. The synthesis used is a simple thermal decomposition route of organometallic precursors. The organometallic precursor used was the iron acetylacetonate (Fe(acac)₃) which underwent reductive thermal degradation. The shape of the nanoparticles was examined and determined by the reaction time and the ratio of the used surfactants, oleic acid (OA) and oleylamine (OA_m). The first sample underwent controlled oxidation in the air to transform the non-magnetic FeO phase to a mixture of magnetic phases, while the second sample underwent thermal reduction in a hydrogen atmosphere to produce a composite nano-material, with α -Fe, Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃ being the dominant phases. The examination of the samples was done using X-Ray Diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM) and differential thermogravimetric analysis (DTA).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	III
ABSTRACT	V
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	VI
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	IX
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	XII
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1 Νανοτεχνολογία.....	13
1.2 Ιδιότητες νανοσωματιδίων.....	16
1.3 Δομή πυρήνα- φλοιού (core-shell) νανοσωματιδίων.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	24
2.1 Μαγνητισμός.....	24
2.2 Συμπεριφορά της ύλης σε μαγνητικό πεδίο.....	25
2.2.1 Διαμαγνητισμός.....	26
2.2.2 Παραμαγνητισμός.....	26
2.2.3 Σιδηρομαγνητισμός:	27
2.2.4 Αντισιδηρομαγνητισμός.....	28
2.2.5 Σιδηριμαγνητισμός.....	28
2.2.6 Υπερπαραμαγνητισμός.....	28
2.3 Καμπύλες μαγνήτισης.....	31
2.4 Μαγνητικά νανοσωματίδια.....	32

2.4.1	Εισαγωγή	32
2.4.2	Μέθοδοι σύνθεσης μαγνητικών νανοσωματιδίων.....	33
2.4.3	Πλεονεκτήματα της χημικής σύνθεσης.....	33
2.4.4	Εφαρμογές μαγνητικών νανοσωματιδίων	33
2.4.5	Φαινόμενα που σχετίζονται με τα μαγνητικά νανοσωματίδια	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ		36
3.1	Σίδηρος.....	36
3.2	Οξείδια του σιδήρου (Fe).....	37
3.2.1	Βουσίτης (FeO):.....	38
3.2.2	Αιματίτης (α -Fe ₂ O ₃)	38
3.2.3	Μαγνητίτης (Fe ₃ O ₄).....	38
3.2.4	Μαγκεμίτης (γ -Fe ₂ O ₃)	40
3.3	Τεχνικές παρασκευής νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου	41
3.3.1	Συγκαταβύθιση (co-precipitation)	41
3.3.2	Θερμική αποικοδόμηση (thermal decomposition)	43
3.4	Μαγνητική συμπεριφορά νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου	46
3.5	Εφαρμογές νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ		50
4.1	Σύνθεση και επιμέρους θερμική κατεργασία των νανοσωματιδίων.....	50
4.1.1	Εισαγωγή	50
4.1.2	Παράμετροι σύνθεσης νανοσωματιδίων μέσω θερμικής αποικοδόμησης	50
4.1.3	Βελτιστοποίηση ιδιοτήτων των τελικών δειγμάτων.....	51
4.2	Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων.....	52
4.2.1	Περίθλαση ακτινών X (X-ray Diffraction, XRD)	52
4.2.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	54

4.2.3	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA) / Διαφορική Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTG).....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	57
5.1	Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίκων Χ.....	57
5.2	Εικόνες φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης 60	
5.3	Θερμοβαρυμετρική (TGA) και Διαφορική Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (DTG) 65	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:	ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	71

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1-1:** Μικροσκοπικοί νανοσωλήνες άνθρακα, εκατοντάδες χιλιάδες φορές πιο λεπτοί από μία ανθρώπινη τρίχα μπορεί να είναι ταχύτεροι αγωγοί του ηλεκτρισμού και για μεγαλύτερες αποστάσεις, με ελάχιστη απώλεια ενέργειας. 13
- Εικόνα 1-2:** Η νανοτεχνολογία στην Ιατρική. Νανορομποτ καθαρίζουν την μασητική επιφάνεια. 14
- Εικόνα 1-3:** Νανοσωματίδια εισέρχονται στον οργανισμό και βοηθάνε στην καταπολέμηση του διαβήτη. 15
- Εικόνα 1-4:** Χρυσά νανοσωματίδια σε συνδυασμό με χημικές ουσίες που περιέχονται στο τσάι και μπορούν να αντιμετωπίσουν τον καρκίνο καλύτερα από ότι η χημειοθεραπεία, συρρικνώνοντας ακόμα και κατά 80% τους καρκινικούς όγκους και μάλιστα με λιγότερες παρενέργειες. 16
- Εικόνα 1-5:** (α) Συνήθης μορφή νανοσωματιδίων πυρήνα φλοιού (core-shell) και (β) η αντίστοιχη εικόνα από το TEM. 20
- Εικόνα 1-6:** Διάφορες δομές νανοσωματιδίων της μορφής πυρήνα-φλοιού (α) σφαιρική, (b) εξαγωνική, (c) μικροί πυρήνες τους οποίους περιβάλλει φλοιός, (d) και (e) κινητός πυρήνας εντός του κοίλου φλοιού. 20
- Εικόνα 1-7:** Νανοσωματίδια πυρήνα - φλοιού ανόργανης/ανόργανης δομής, με (α) μαγνητίτη ως πυρήνα και χρυσό ως φλοιό και (β) βουστίτη ως πυρήνα και μαγνητίτη ως φλοιό. 21
- Εικόνα 1-8:** Νανοσωματίδια πυρήνα - φλοιού ανόργανης/ οργανικής δομής. Ο πυρήνας αποτελείται από μαγνητίτη και ο φλοιός από πολυμερές. 22
- Εικόνα 1-9:** Νανοσωματίδια πυρήνα - φλοιού οργανικής/ανόργανης δομής. Ο πυρήνας αποτελείται από άνθρακα και ο φλοιός από σωματίδια λευκόχρυσου διαμέτρου 1-5 nm. 22
- Εικόνα 2-1:** Κατηγορίες μαγνητικών υλικών και η μεταβολή της μαγνήτισης M , συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H 30
- Εικόνα 2-2:** Σχηματική αναπαράσταση ενός βρόγχου υστέρησης για ένα σκληρό μαγνητικό υλικό όπου αναγράφονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του. 31

<i>Εικόνα 2-3: Ιδεατές καμπύλες μαγνήτισης – πεδίου για (α) σιδηρομαγνητικό και (β) υπερπαραμαγνητικό υλικό. Τυπικές καμπύλες μαγνήτισης - θερμοκρασίας υπό ασθενές μαγνητικό πεδίο ενός υπερπαραμαγνητικού υλικού που καταγράφονται μετά από ψύξη απουσία μαγνητικού πεδίου και μετά από ψύξη στο πεδίο της μέτρησης (γ).</i>	32
<i>Εικόνα 2-4: Πολυλειτουργικό μαγνητικό νανοσωματίδιο για MRI.</i>	32
<i>Εικόνα 2-5: Απώλειες μαγνητικής ροής σε σωματίδια μονοπεριοχής (α,γ) και πολλαπλών περιοχών (β,δ) πολυγωνικού και καμπύλου σχήματος.</i>	35
<i>Εικόνα 3-1: Η κατανομή των ηλεκτρονίων στις στοιβάδες του Fe.</i>	36
<i>Εικόνα 3-2: Κρυσταλλική δομή αιματίτη.</i>	38
<i>Εικόνα 3-3: Κρυσταλλική δομή μαγνητίτη.</i>	39
<i>Εικόνα 3-4: Κρυσταλλική δομή μαγκεμίτη</i>	40
<i>Εικόνα 3-5: Μηχανισμός αποσύνθεσης του πεντακαρβονυλικούσίδηρου$Fe(CO)_5$. Αυτές οι αντιδράσεις είναι αντιπροσωπευτικές για τα πρώτα στάδια και παρουσιάζουν την πολυπλοκότητα της αντίδρασης.</i>	45
<i>Εικόνα 3-6: Σχηματισμός νανοκρυστάλλων Fe_3O_4. Φωτογραφίες από TEM σε διάφορα στάδια της θερμικής αποικοδόμησης.</i>	46
<i>Εικόνα 3-7: Συσχέτιση της μαγνητικής συμπεριφοράς ως προς τη θερμοκρασία.</i>	48
<i>Εικόνα 3-8: Νανοσωματίδιο μαγνητίτη έχει σκεπαστεί από ουδέτερο λιπόσωμα προορισμένο για βιοϊατρικές εφαρμογές.</i>	49
<i>Εικόνα 4-1: Σχηματισμός αναπαράστασης της διάταξης της θερμικής αποικοδόμησης.</i> ..	51
<i>Εικόνα 4-2: Περιθλασίμετρο ακτίνων X και αρχή λειτουργίας του.</i>	53
<i>Εικόνα 4-3: Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και αρχή λειτουργίας του.</i>	54
<i>Εικόνα 4-4: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης</i>	55
<i>Εικόνα 5-1: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, των δειγμάτων 1 και 2, μετά την σύνθεση τους.</i>	58
<i>Εικόνα 5-2: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, των δειγμάτων 1 και 2, μετά τη θερμική ανόπτηση τους, στους $120\text{ }^\circ\text{C}$.</i>	59

Εικόνα 5-3: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, των δειγμάτων 1 και 2, μετά από θερμική αναγωγή τους, στους 500 °C.....	60
Εικόνα 5-3: Εικόνες φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το 1 ^ο δείγμα.	61
Εικόνα 5-5: Εικόνες φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το 2 ^ο δείγμα.	62
Εικόνα 5-6: Προσδιορισμός της διαμέτρου των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το (α) 1 ^ο και (β) 2 ^ο δείγμα.	62
Εικόνα 5-7: Προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων για το 1 ^ο και 2 ^ο δείγμα, μέσω των εικόνων φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης.	63
Εικόνα 5-8: Κατανομές του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων.	64
Εικόνα 5-9: Θερμογράφημα των δειγμάτων (α) 1 και (β) 2.....	67

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1: Διάκριση μεθόδων σύνθεσης των μαγνητικών νανοσωματιδίων. 33

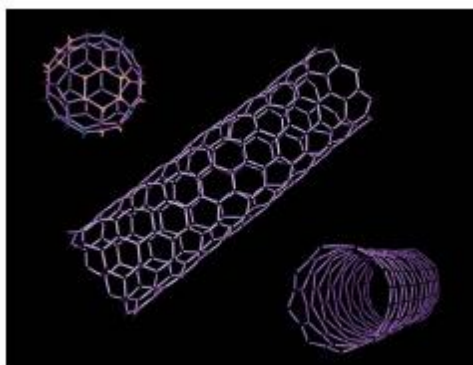
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Νανοτεχνολογία

Την τελευταία δεκαετία, η νανοτεχνολογία αποτελεί έναν από τους ταχέως αναπτυσσόμενους βιομηχανικούς τομείς του 21^{ου} αιώνα με ποικιλία καινοτόμων προϊόντων και εφαρμογών τόσο σε επίπεδο έρευνας και υψηλής τεχνολογίας, αλλά και καθημερινής ζωής. Η νανοτεχνολογία εξ' ορισμού ασχολείται με την μελέτη διατάξεων σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο με διαστάσεις που βρίσκονται στη νανοκλίμακα δηλαδή μικρότερες των 100 nm (10^{-9} του μέτρου) [1].

Η νανοκλίμακα αποτελεί το μεταβατικό όριο και την περιοχή συνύπαρξης ανάμεσα στην κλασσική και την κβαντική φυσική, καθώς τα νανοϋλικά παρουσιάζουν εξειδικευμένα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και κβαντικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα υλικά από σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους ή χύδην ουσίας.

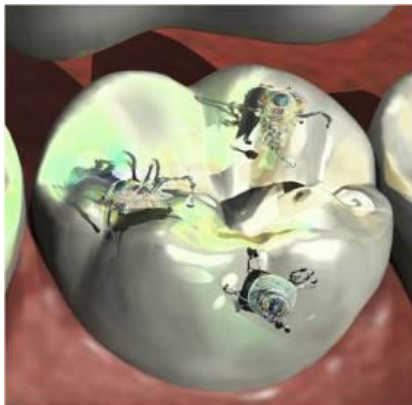
Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων επιδρά σημαντικά στις ιδιότητές τους, με αποτέλεσμα η κατανόηση των ιδιοτήτων σε αυτή την κλίμακα να αποτελεί μια πρόκληση για επιστημονική έρευνα ώστε να ερμηνευτούν φαινόμενα που δεν μπορούν να εξηγηθούν ούτε από τις υπάρχουσες ατομικές θεωρίες.



Εικόνα 1-1: Μικροσκοπικοί νανοσωλήνες άνθρακα, εκατοντάδες χιλιάδες φορές πιο λεπτοί από μία ανθρώπινη τρίχα μπορεί να είναι ταχύτεροι αγωγοί του ηλεκτρισμού και για μεγαλύτερες αποστάσεις, με ελάχιστη απώλεια ενέργειας.

Τα νανοσωματίδια μεταβάλλουν τις ιδιότητες του υλικού, π.χ. τα μέταλλα γίνονται σκληρότερα, τα κεραμικά υλικά μαλακότερα, με αποτέλεσμα να βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στην αεροδιαστημική και αυτοκινητοβιομηχανία, στη συσκευασία τροφίμων, ενώ βραχυπρόθεσμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συλλογή της ηλιακής ενέργειας

(φωτοβολταϊκά), σε ιατρικά όργανα και αισθητήρες διάγνωσης, καθώς και νέου τύπου μνήμες ηλεκτρονικών υπολογιστών.



Εικόνα 1-2: Η νανοτεχνολογία στην Ιατρική. Νανορομποτ καθαρίζουν την μαστική επιφάνεια.

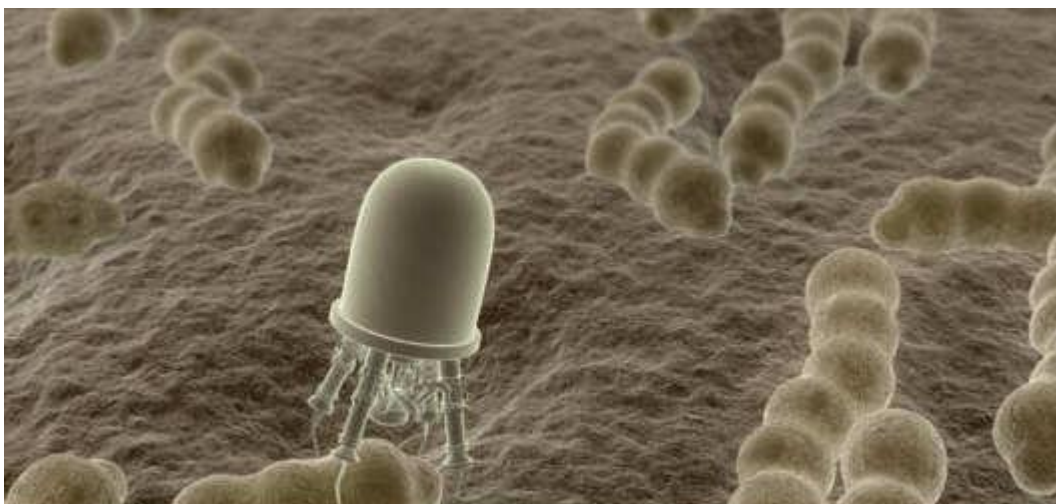
Επίσης έχουν αναπτυχθεί «έξυπνα» υφάσματα με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας που έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν τις φυσικές τους ιδιότητες ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος ή ακόμα να ρυθμίζουν ζωτικές λειτουργίες του οργανισμού. Τα υφάσματα μπορούν να καταστούν υδρόφοβα με την εισαγωγή των νανοσωματιδίων, ενώ παράλληλα μπορούν να είναι ανθεκτικά στους λεκέδες και το τσαλάκωμα.

Στην ιατρική η ανάπτυξη νανοϋλικών σε συνδυασμό με τη βιοτεχνολογία είναι πιθανό να δημιουργηθούν τεχνητά όργανα και εμφυτεύματα, τα οποία μέσω της κυτταρικής ανάπτυξης θα μπορούν να αντικαταστήσουν καταστρεμμένα νευρικά κύτταρα ή ακόμα και οστά. Μια ακόμα εφαρμογή στην ιατρική είναι η μεταφορά φαρμάκων μέσω των νανοσωματιδίων, καθώς αυτά παρουσιάζουν καλύτερη διαλυτότητα και απορροφητικότητα σε σχέση με μεγαλύτερα σωματίδια. Τα νανοσωματίδια μπορούν να μεταφέρουν και να ελευθερώσουν το φάρμακο σε επιθυμητές δόσεις, πάνω από μια επιλεγόμενη περιοχή, μειώνοντας έτσι τη διάχυση του φαρμάκου σε γειτονικές περιοχές που ίσως προκαλέσει βλάβες.

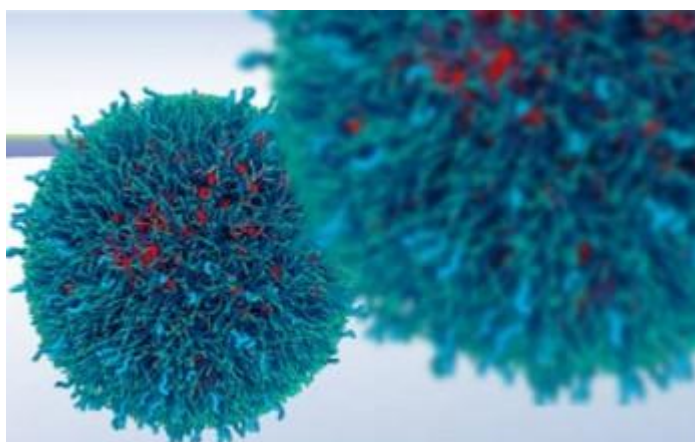
Υπάρχουν επίσης μελλοντικές περιβαλλοντικές εφαρμογές στηριζόμενες στην νανοτεχνολογία. Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες μπορούν να γίνουν αποθηκευτικό μέσο για το υδρογόνο δίνοντας νέες δυνατότητες στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τα νανοσωματίδια επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον καθαρισμό αποβλήτων, εξασφαλίζοντας την βιωσιμότητα τους σε αυτά, διότι οι μέχρι σήμερα καθαριστικοί μηχανισμοί δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε όλους τους τύπους μόλυνσης.

Τα περισσότερα νανοσωματίδια έχουν μέγεθος της τάξης μερικών δεκάδων nm, ενώ σε κάποιες συγκεκριμένες εφαρμογές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερα της τάξης των 400 nm και άνω. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν τελείως καινούριες ή βελτιωμένες ιδιότητες βασισμένες σε συγκεκριμένα χαρακτηριστικά (μέγεθος, κατανομή, μορφολογία φάσης κ.τ.λ.) σε σύγκριση με μεγαλύτερα σωματίδια των υλικών από τα οποία προέρχονται.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να αναπτυχθούν από μια ποικιλία υλικών, με πιο κοινά τα μεταλλικά οξείδια των κεραμικών, τα μέταλλα, τα πυριτικά άλατα και τα μη οξείδια των κεραμικών. Υπάρχουν επίσης και νανοσωματίδια από υλικά βασισμένα σε πολυμερή ή ημιαγωγικές ενώσεις. Η μορφή των νανοσωματιδίων ποικίλει και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η διαδικασία σύνθεσης, το είδος του υλικού, ενώ κάποιες χαρακτηριστικές μορφολογίες είναι σφαίρες, κύβοι, ράβδοι και σύρματα.



Εικόνα 1-3: Νανοσωματίδια εισέρχονται στον οργανισμό και βοηθάνε στην καταπολέμηση του διαβήτη.



Εικόνα 1-4: Χρυσά νανοσωματίδια σε συνδυασμό με χημικές ουσίες που περιέχονται στο τσάι και μπορούν να αντιμετωπίσουν τον καρκίνο καλύτερα από ότι η χημειοθεραπεία, συρρικνώνοντας ακόμα και κατά 80% τους καρκινικούς όγκους και μάλιστα με λιγότερες παρενέργειες.

1.2 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Οι πιο σημαντικές και αξιοποιήσιμες ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι οι εξής:

Ειδική επιφάνεια (specific surface area): Καθώς το μέγεθος των νανοσωματιδίων μειώνεται, ο λόγος επιφάνειας προς όγκος του αυξάνεται. Η ειδική επιφάνεια σχετίζεται με την καταλυτική δραστηριότητα και άλλες σχετικές ιδιότητες (π.χ. σε αισθητήρες), παρ' όλο που η σταθεροποίηση της επιφάνειας, η τοπολογία των νανοσωματιδίων (τραχύτητα) και η αλληλεπίδραση με το υλικό στο οποίο βρίσκονται είναι θέματα αλληλένδετα.

Για παράδειγμα, τα ευγενή μέταλλα, όπως και οι καταλύτες μεταλλικών οξειδίων, παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηριότητα, καθώς παρουσιάζουν μεγαλύτερη και πορώδη επιφάνεια σε σύγκριση με τους υπάρχοντες καταλύτες.

Καθώς η ειδική επιφάνεια των μεταλλικών νανοσωματιδίων αυξάνεται, αυξάνεται και η βιολογική τους επίδραση σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται για αντιμικροβιακές εφαρμογές.

Επιπροσθέτως, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας μειώνει τη θερμοκρασία τήξης των μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Μαγνητικές ιδιότητες: Η μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα βελτιωμένες μαγνητικές ιδιότητες (συγκεκριμένα με τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά). Για παράδειγμα, υπάρχουν εξαιρετικά μαλακά μαγνητικά υλικά (εφαρμόσιμα σε μετασχηματιστές, διάφορους αισθητήρες κ.τ.λ.) και επίσης σκληρά μαγνητικά υλικά τα οποία αποτελούνται από νανο-δομικές μονάδες.

Δύο σημαντικές εφαρμογές είναι τα μέσα εγγραφής υψηλής πυκνότητας και οι βιοϊατρικές εφαρμογές. Νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα εγγραφής αν διασκορπιστούν ομοιόμορφα σε μια μήτρα ή σε ένα υπόστρωμα. Διακριτά μαγνητικά νανοσωματίδια (συχνά δομής πυρήνα κελύφους) μπορούν να εμφανίσουν διαμορφούμενη και αξιοποιήσιμη μαγνητική συμπεριφορά και μπορούν έτσι να χρησιμοποιηθούν για διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως μεταφορά φαρμάκων, η υπερθερμία και η μαγνητική απεικόνιση.

Οπτικές ιδιότητες: Το μήκος κύματος απορρόφησης ή εκπομπής μπορεί να επιλεγεί ανάλογα το μέγεθος του σωματιδίου, την αλληλεπίδραση με επιφανειοδραστικές

ενώσεις και άλλες εξωτερικές επιδράσεις. Για παράδειγμα, η διαφορά μπορεί να επιτευχθεί αν το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι μικρότερο από το μήκος κύματος του φωτός.

Νανοσωματίδια, όπως τα μεταλλικά πυριτικά ή μεταλλικά οξείδια κεραμικών, είναι κατάλληλα για τη χρήση τους ως προστατευτικά φιλμ, για εφαρμογές επικαλύψεων συνδυάζοντας τη διαπερατότητα με άλλες ιδιότητες (UV/IR απορρόφηση, αγωγιμότητα, μηχανική αντοχή κ.α.). Επιπροσθέτως, ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες (απορρόφηση φωτός/φιλτράρισμα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε καλλυντικώα (αντηλιακά).

Ηλεκτρικές ιδιότητες: Η μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μπορεί να ελεγχθεί μέσω των ανεξάρτητων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα, το μέγεθος των νανοσωματιδίων ελέγχεται από το ιοντικό δυναμικό (Ionic Potential, IP) ή την ηλεκτρονιακή συγγένεια (Electron Affinity, EA). Όταν υπάρχει αυτό-συναρμογή (self-assembly), οι ιδιότητες καθορίζονται μέσω της τάξης μεγέθους των εσωτερικών συζεύξεων των σωματιδίων, της φύσης και του μεγέθους των επιφανειοδραστικών ή με εφαρμογή μηχανικής πίεσης η οποία είναι σχετική με ηλεκτρονικές και λογικές εφαρμογές.

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια, σε αντίθεση με τα μη μεταλλικά, έχουν συνήθως περισσότερα σημεία ηλεκτρικών επαφών διαθέσιμα, επιτρέποντας πιο αξιόπιστες ηλεκτρικές διαδρομές. Αυτό βρίσκει εφαρμογή σε ηλεκτρονικές και οπτο-ηλεκτρονικές χρήσεις. Επίσης, τα μεταλλικά οξείδια κεραμικών νανοσωματιδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ηλεκτρομαγνητική θωράκιση πρωτότυπων ηλεκτρονικών συσκευών.

Θερμικές ιδιότητες: Οι ομοιογενής κατανομή μεταλλικών νανοσωματιδίων σε μια επιφάνεια οδηγεί στη βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερικών συστημάτων. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι ανάλογο της θερμοκρασίας πυροσυσσώματωσης (sintering) και της τήξης. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια αργύρου διαμέτρου 20 nm παρουσιάζουν τη μικρότερη θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης στους 150 °C.

Σε περιπτώσεις όπου απαιτείται υψηλή θερμική αγωγιμότητα, νανοσωματίδια, μικρά σε μέγεθος, μπορούν να ενσωματωθούν σε μια μήτρα (χωρίς να μειωθεί η αντοχή) και να παρέχουν καλύτερη θερμική αγωγιμότητα.

Είναι ευρέως γνωστό ότι στρώσεις πυριτικών αλάτων σε ένα θερμοπλαστικό υλικό βελτιώνουν τη θερμοκρασία όπου ένα αντικείμενο καθορισμένων διαστάσεων ξεκινά να παραμορφώνεται υπό την επίδραση συγκεκριμένου φορτίου, μειώνοντας το κόστος των θερμοπλαστικών. Για παράδειγμα, τα ακριβά πολυαμίδια, στο εσωτερικό του καπό των οχημάτων, μπορούν να αντικατασταθούν από το φθινό προπυλένιο που συνδυάζεται με νανοσωματίδια.

Χημικές ιδιότητες: Ο βαθμός αντίδρασης μπορεί να θεωρηθεί ως ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την κατάλυση. Ο συνδυασμός του βαθμού αντίδρασης και της καταλυτικής δραστηριότητας μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε πεδία εφαρμογών όπως τα καύσιμα (προσθετικά καυσίμων), οι κυψέλες καυσίμων και τα εκρηκτικά. Η κατάλυση βελτιώνεται από τον μεγάλο λόγο εμβαδού επιφάνειας προς τον όγκο και την ομογενή διασπορά των νανοσωματιδίων. Συνεπώς, ακριβά μέταλλα όπως η πλατίνα μπορεί να αντικατασταθεί από το χρυσό, ο οποίος γίνεται ενεργός καταλύτης σε πολλές περιπτώσεις όταν βρίσκεται σε νανοσωματιδιακή μορφή.

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν αντιβακτηριδιακή δράση. Τα ευσταθή νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να παρασκευαστούν σε κατάλληλη μορφή για να ενεργήσουν ενάντια σε μικρόβια που αναπτύσσονται σε υδατικά πολυμερικά στρώματα. Ήδη νανοσωματίδια αργύρου έχουν ενσωματωθεί για αντιβακτηριδιακή δράση και την προστασία των κεραμικών επιφανειών σε μπάνια και επιδέσμους.

Βελτιωμένες προστατευτικές επιστρώσεις μπορούν επίσης να επιτευχθούν προσθέτοντας μεταλλικά νανοσωματίδια (π.χ. Zn, Pb, Mn). Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να γίνουν λειτουργικά (functionalized) δρώντας ως οδηγοί σε αυτό-συναρμογή.

Ντοπαρισμένα πολυμερή με σύνθετα νανοσωματίδια οξειδίων αυξάνουν δραστικά τις ιδιότητες λειτουργίας των πολυμερών κατά την έκθεση τους σε «επιθετικά» χημικά μέσα. Όπως συμβαίνει με τα μέταλλα, οι χημικές και ιδιαίτερα οι καταλυτικές ιδιότητες των μεταλλικών οξειδίων παρουσιάζουν τις πιο ενδιαφέρουσες δυνατότητες χρήσης. Η διαπερατότητα είναι συχνά ένα σημαντικό συν-προτέρημα όπως η φωτοκατάλυση των αυτοκαθαριζόμενων παραθύρων.

Μηχανικές ιδιότητες: Οι αλληλεπιδράσεις των νανοσωματιδίων με την πολυμερική μήτρα, ελεγχόμενες από την επιφανειακή επίστρωση και άλλους παράγοντες μέσα στο

σηματισμό του πολυμερούς, μπορούν να οδηγήσουν στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Τα νανοσωματίδια μεταλλικών κεραμικών οξειδίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν την μηχανική αντοχή σε ειδικά κράματα έχοντας το ίδιο αποτέλεσμα με ελαφρύτερα υλικά.

Η χημεία των μεταλλικών οξειδίων, η μορφολογία τους και οι ενδοεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις με τη μήτρα του πλέγματος επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος (π.χ. αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα κ.α.).

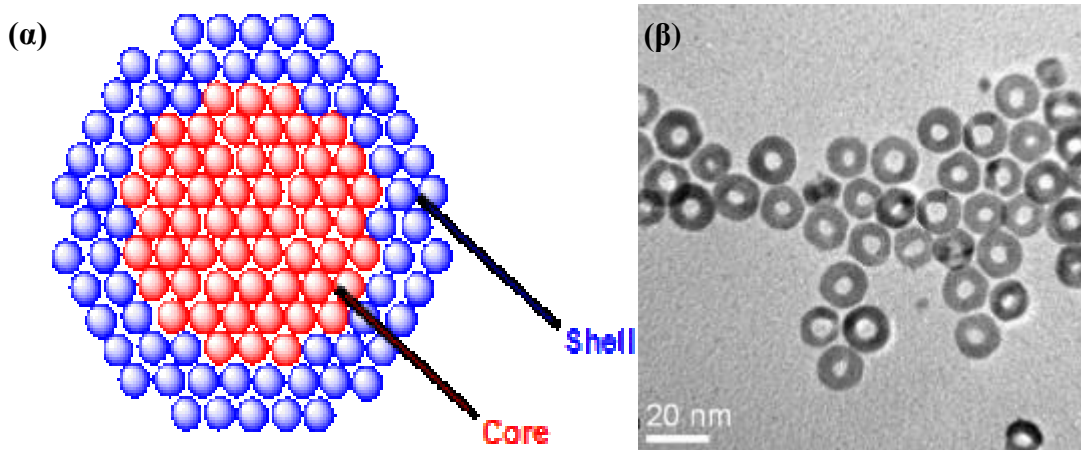
Τα μικρότερα, σε μέγεθος, πυριτικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται επίσης για να βελτιώσουν τη μηχανική αντοχή προϊόντων, ενισχύοντας την ελαστικότητα χωρίς απώλειες στην αντοχή. Επιπλέον, τα νανوسύνθετα πυριτικών επικαλύψεων μπορούν να εμφανίσουν σημαντικά βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες (ελαστικότητα, αντοχή και αντίσταση στη φθορά συγκρινόμενα με τα καθαρά πολυμερή) και να εφαρμοστούν στην αυτοκινητοβιομηχανία

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στη μηχανική ενίσχυση (βελτιωμένη σκληρότητα) σε μεταλλοκεραμικά νανوسύνθετα νανοσωματίδια κεραμικών μη-οξειδίων.

1.3 Δομή πυρήνα- φλοιού (core-shell) νανοσωματιδίων

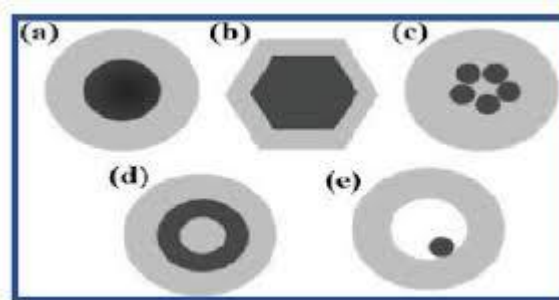
Η δομή πυρήνα-φλοιού (core-shell) εδραιώνεται το 1990, όταν οι ερευνητές συνέθεσαν ομόκεντρα πολυεπιφανειακά νανοσωματίδια ημιαγωγών με στόχο να βελτιώσουν τις ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών.

Από τότε, οι δομές νανοσωματιδίων core-shell ελκύουν όλο και περισσότερο ενδιαφέρον με εφαρμογές στην ηλεκτρονική, τη βιολογία, τη φαρμακευτική, την οπτική και στα καταλυτικά [2]. Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων core-shell οφείλονται στη επιλογή των κατάλληλων υλικών και στη χρήση της σωστής αναλογίας τους.



Εικόνα 1-5: (α) Συνήθης μορφή νανοσωματιδίων πυρήνα φλοιού (core-shell) και (β) η αντίστοιχη εικόνα από το TEM.

Η μορφολογία των νανοσωματιδίων ποικίλει ανάλογα με τις τεχνικές σύνθεσης που εφαρμόζονται. Έχουν παρατηρηθεί μαγνητικά νανοσωματίδια σφαιρικού, κυβικού, πρισματικού, εξαγωνικού και οκταεδρικού σχήματος [3].



Εικόνα 1-6: Διάφορες δομές νανοσωματιδίων της μορφής πυρήνα-φλοιού (α) σφαιρική, (β) εξαγωνική, (c) μικροί πυρήνες τους οποίους περιβάλλει φλοιός, (d) και (e) κινητός πυρήνας εντός του κοίλου φλοιού.

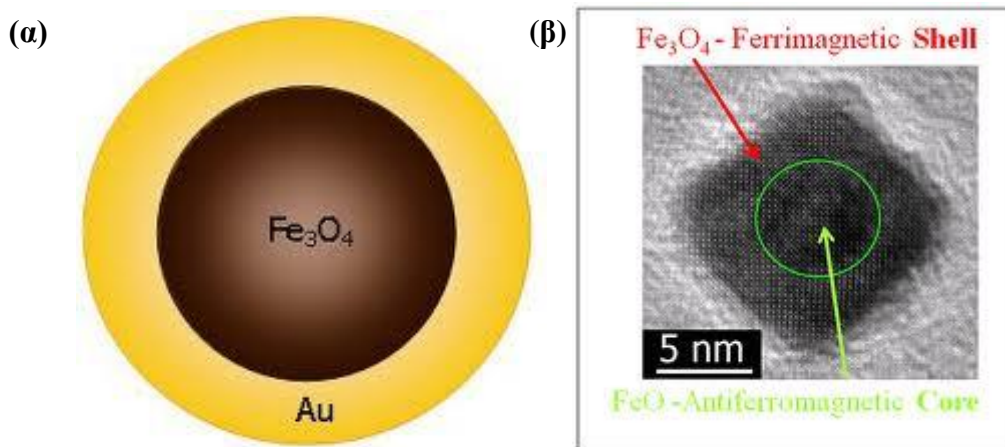
Κάποιες ιδιότητες των μαγνητικών νανοκρυστάλλων, όπως η παραμένουσα μαγνήτιση και η μόνιμη μαγνήτιση εξαρτώνται από το σχήμα των νανοσωματιδίων λόγω της ανισοτροπίας της επιφάνειας.

Οι core-shell δομές περιγράφονται ως ένας συνδυασμός ενός εσωτερικού υλικού που αποτελεί τον πυρήνα της δομής και ένα εξωτερικό υλικό που αποτελεί τον φλοιό της δομής. Οι συνδυασμοί των υλικών του πυρήνα και του φλοιού μπορούν να είναι ανόργανο/ανόργανο, ανόργανο/οργανικό, οργανικό/ανόργανο και οργανικό/ανόργανο υλικό, αντίστοιχα. Η επιλογή του υλικού της επιφάνειας (shell) εξαρτάται κατά πολύ από την εφαρμογή και την χρησιμοποίηση του υλικού που θα συντεθεί.

Οι εφαρμογές των συνθέσεων των νανοσωματιδίων μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες της top - down και τις bottom - up [4].

Ανόργανη/ανόργανη δομή core-shell: Από τις πιο σημαντικές δομές που χρησιμοποιείται ευρέως στη βελτίωση της απόδοσης των ημιαγωγών, στην οπτοηλεκτρονική, στους καταλυτικές, σε κβαντικές και βιολογικές εφαρμογές.

Σε αυτή τη δομή, τόσο ο πυρήνας (core) όσο και ο φλοιός (shell) αποτελούνται από μέταλλα ή μεταλλικά οξείδια, οργανικές ενώσεις ή πυρίτιο, π.χ. χρυσός (Au) σαν πυρήνας και SiO₂ σαν κέλυφος, νικέλιο (Ni) σαν πυρήνας και άργυρος σαν κέλυφος [5].

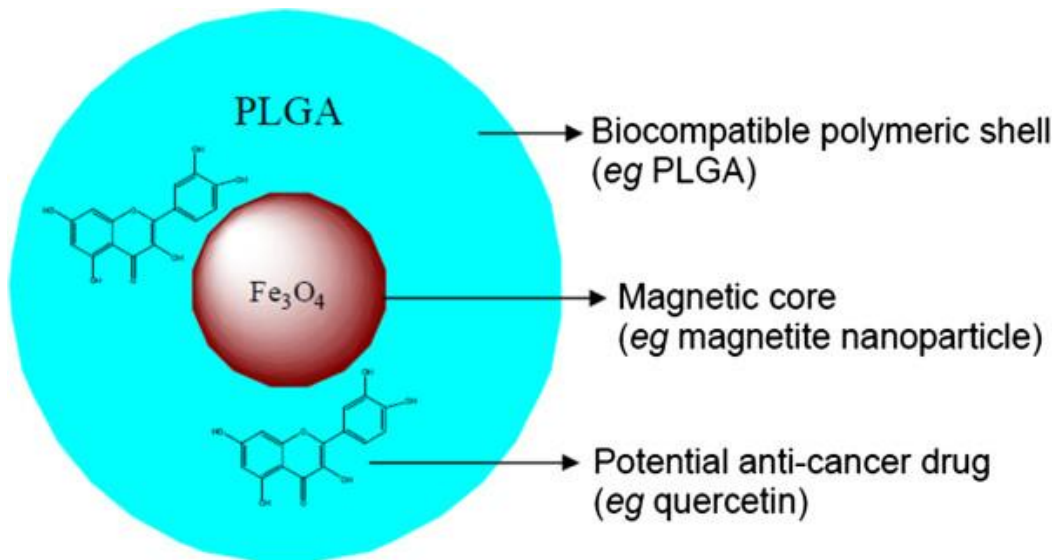


Εικόνα 1-7: Νανοσωματίδια πυρήνα - φλοιού ανόργανης/ανόργανης δομής, με (α) μαγνητίτη ως πυρήνα και χρυσό ως φλοιό και (β) βουσίτη ως πυρήνα και μαγνητίτη ως φλοιό.

Ανόργανη/οργανική δομή: Η δομή αυτή παρουσιάζει ένα πυρήνα από μέταλλο, μεταλλική ένωση, οξείδιο μετάλλου ή πυρίτιο, ενώ ο φλοιός αποτελείται από πολυμερές ή υψηλής πυκνότητας οργανικό υλικό. Η δομή αυτή παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Η σταθερότητα της οξειδωσης του μετάλλου, λόγω της ύπαρξης του φλοιού, αφού όταν δεν υπάρχει αυτό τα επιφανειακά άτομα του μετάλλου που απαρτίζουν τον πυρήνα μπορούν να οξειδωθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος.
- Το πολυμερές κέλυφος της ένωσης έχει μεγάλο εύρος εφαρμογών, καθώς χρησιμοποιείται σε καταλυτικές εφαρμογές, σε χρωστικές ουσίες, χρώματα κοσμήματα κ.α. [6].

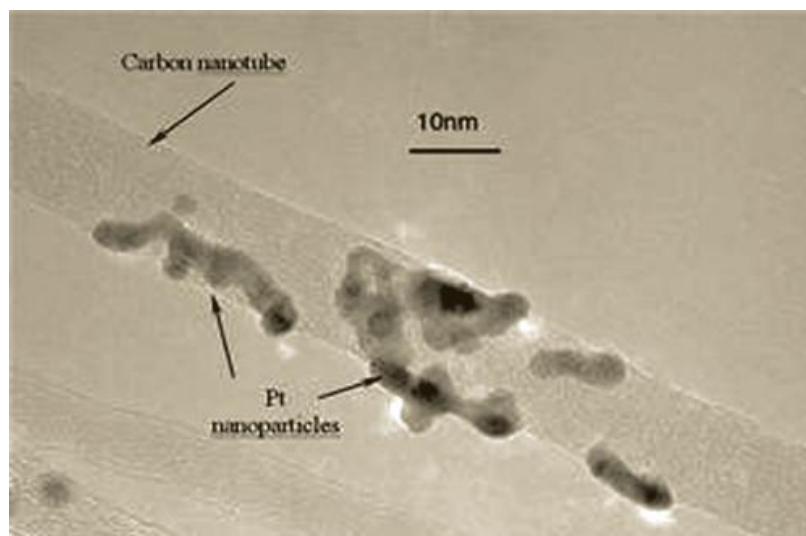
Νανοσωματίδια με πυρήνα μαγνητίτη ή μαγκεμίτη ή χρυσό και φλοιό PEG ή PS ή organosilica αποτελούν παραδείγματα αυτής της δομής.



Εικόνα 1-8: Νανοσωματίδια πυρήνα - φλοιού ανόργανης/ οργανικής δομής. Ο πυρήνας αποτελείται από μαγνητίτη και ο φλοιός από πολυμερές.

Οργανική/ανόργανη δομή: Σε αυτή τη δομή ο πυρήνας μπορεί να είναι πολυμερές (π.χ. πολυστυρένιο, πολυουρεθάνη κ.α.), ενώ ο φλοιός μπορεί να είναι από μέταλλο, οξείδια του μετάλλου και πυρίτιο.

Τέτοιες δομές έχουν το πλεονέκτημα να υιοθετούν τις ιδιότητες και των δύο στοιχείων. Το ανόργανο υλικό, ειδικά ένας φλοιός από μεταλλικό οξείδιο παρουσιάζει αυξημένη αντοχή, προσδίδοντας στο υλικό αντοχή στην οξείδωση, θερμική σταθερότητα και αντοχή στην τριβή. Παράλληλα, τα σωματίδια υιοθετούν τις ιδιότητες των πολυμερών, όπως είναι οι πολύ καλές οπτικές ιδιότητες, η ευκαμψία και η σκληρότητα. Επιπροσθέτως μπορούν να βελτιώσουν την ευθραυστότητα των ανόργανων μερών [7].



Εικόνα 1-9: Νανοσωματίδια πυρήνα - φλοιού οργανικής/ανόργανης δομής. Ο πυρήνας αποτελείται από άνθρακα και ο φλοιός από σωματίδια λευκόχρυσου διαμέτρου 1-5 nm.

Οργανική-οργανική δομή: Σε αυτή την κατηγορία τόσο ο πυρήνας όσο και το κέλυφος αποτελούνται από πολυμερή ή άλλα οργανικά υλικά. Αυτού του είδους τα υλικά έχουν μια ευρύτητα σε εφαρμογές σε διάφορα πεδία όπως η φαρμακευτική στη χημεία σε διαλυτικά και καταλυτικές εφαρμογές [8].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

2.1 Μαγνητισμός

Η ιστορία του μαγνητισμού ξεκινά με το Θαλή το Μιλήσιο και τις παρατηρήσεις του πάνω στο μαγνητίτη (Fe_3O_4) [9]. Τον τρίτο αιώνα παρατηρήθηκε η ικανότητα της χρήσης του ως πυξίδα, μια ιδιότητα που μπορούσε να παρουσιάσει κάθε κομμάτι σιδήρου, το οποίο είχε υποστεί την διαδικασία τριβής με μαγνητίτη.

Η πρώτη επιστημονική μελέτη για το μαγνητισμό πραγματοποιήθηκε από τον William Gilbert. Από τον 18 αιώνα υπήρχαν υπόνοιες για τη σύνδεση ηλεκτρισμού και μαγνητισμού και διεξάγονταν διάφορα πειράματα σε αυτή την κατεύθυνση [10]. Στις αρχές του 19 αιώνα το πείραμα του Oersted επαλήθευσε αυτή τη σύνδεση αφού πιστοποίησε τα μαγνητικά αποτελέσματα του ηλεκτρικού ρεύματος και άνοιξε το δρόμο για την εμφάνιση του ηλεκτρομαγνητισμού. Το κύριο μοντέλο για τη μελέτη του μαγνητισμού στη Γαλλία και τη Γερμανία τον 19 αιώνα είναι το Νευτώνικό μοντέλο της δράσης από απόσταση. Κύριοι εκπρόσωποι είναι ο Ampere και ο Weber.

Ο Faraday ήταν ο πρώτος που απέδειξε την αμφίδρομη σχέση μεταξύ ηλεκτρισμού και μαγνητισμού, αφού μετά από σειρά πειραμάτων δημιούργησε ηλεκτρικό ρεύμα από κινούμενους μαγνήτες. Επινόησε την έννοια των δυναμικών γραμμών, τις οποίες θεωρούσε πραγματικά υπαρκτές και όρισε την έννοια του πεδίου ως βασική οντότητα στο χώρο. Ο Maxwell προσπαθώντας να μαθηματικοποιήσει τις δυναμικές γραμμές του Faraday, θεμελιώνει τη θεωρία πεδίου. Με τις περίφημες εξισώσεις του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ενοποιεί, οριστικά, τον μαγνητισμό τον ηλεκτρισμό και το φως.

Μια από τις σημαντικότερες συμβολές στην κατανόηση του μαγνητισμού αποτέλεσε η εργασία του James Maxwell [11], στην οποία παρουσιάστηκε η θεμελιώδης σχέση αλληλεπίδρασης ηλεκτρομαγνητικού πεδίου και ύλης:

$$\mathbf{B}=\mathbf{H}+4\pi\mathbf{M}$$

όπου: \mathbf{B} η μαγνητική επαγωγή, \mathbf{H} το μαγνητικό πεδίο. Η ύπαρξη μαγνητικού υλικού στο χώρο του πεδίου οδηγεί στην ανάπτυξη της μαγνήτισης \mathbf{M} , ενώ το ολικό πεδίο το οποίο αντιλαμβάνεται τελικά η ύλη είναι η μαγνητική επαγωγή \mathbf{B} .

Οι μαγνητικές ιδιότητες ενός υλικού δε χαρακτηρίζονται μονοσήμαντα από την τιμή της μαγνήτισης \mathbf{M} , αλλά και από τον τρόπο που αυτή μεταβάλλεται ως προς το εξωτερικά

εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Ο λόγος των δύο αυτών ποσοτήτων ορίζεται ως η επιδεκτικότητα κ και δίνεται από την σχέση $\kappa = \frac{M}{H}$ [12].

Η επιδεκτικότητα αποτελεί ουσιαστικά την απόκριση του υλικού σε πεδίο. Οι χαρακτηριστικοί τύποι επιδεκτικότητας είναι:

Η επιδεκτικότητα μάζας $\chi = \kappa/\rho$ με ρ την πυκνότητα

Η ατομική επιδεκτικότητα $\chi_A = \chi A$ με A το ατομικό βάρος.

Η μοριακή επιδεκτικότητα $\chi_M = \chi M$ με M το μοριακό βάρος.

Εκτός από την επιδεκτικότητα και η διαπερατότητα μ αποτελεί μέγεθος φυσικού ενδιαφέροντος:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}}$$

Από το συνδυασμό των παραπάνω μαθηματικών σχέσεων αποδεικνύεται πως η σχέση μεταξύ διαπερατότητας και επιδεκτικότητας, στο σύστημα CGS, είναι:

$$\mathbf{M} = 1 + 4\pi\kappa$$

Τέλος είναι χαρακτηριστικό πως η μαγνητική συμπεριφορά των υλικών μπορεί να χαρακτηριστεί και από τις τιμές κ και μ . Συγκεκριμένα

- Διαμαγνητικά υλικά: Η επιδεκτικότητα τους κ εμφανίζει αρνητική τιμή, ενώ η διαπερατότητα τους μ υπολογίζεται λίγο μικρότερη από την μονάδα.
- Παραμαγνητικά σιδηρομαγνητικά υλικά: Η επιδεκτικότητα τους κ είναι θετική και μικρής τιμής και η διαπερατότητα μ μεγαλύτερη της μονάδας.
- Σιδηρομαγνητικά – Σιδηριμαγνητικά υλικά: Τόσο η επιδεκτικότητα, όσο και η διαπερατότητα μ παρουσιάζουν μεγάλες και θετικές τιμές.

2.2 Συμπεριφορά της ύλης σε μαγνητικό πεδίο

Οποιοδήποτε υλικό τοποθετηθεί μέσα σε ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο, θα παρουσιάσει μια συγκεκριμένη συμπεριφορά ως προς αυτό. Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι είτε απωστικές, είτε ελκτικές δυνάμεις [13].

Γνωρίζοντας πως η μαγνητική ροπή του ατόμου προκύπτει από το διανυσματικό άθροισμα των ηλεκτρονικών ροπών (λόγω spin και τροχιακής στροφορμής), η συμπεριφορά των μαγνητικών υλικών μπορεί να ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες.

- Οι μαγνητικές ροπές των ηλεκτρονίων είναι έτσι προσανατολισμένες, ώστε να αλληλοανερούνται, με αποτέλεσμα το άτομο, στο σύνολο του, να μην εμφανίζει μαγνητική ροπή. Το φαινόμενο ορίζεται ως διαμαγνητισμός.

- Η αλληλοανέραιση των ηλεκτρονικών μαγνητικών ροπών δεν είναι πλήρης και αποτέλεσμα την ύπαρξη παραμαγνητισμού, σιδηρομαγνητισμού, σιδηριμαγνητισμού και αντι-σιδηρομαγνητισμού.

2.2.1 Διαμαγνητισμός

Τα διαμαγνητικά υλικά δεν χαρακτηρίζονται από μόνιμες μαγνητικές ροπές εξαιτίας των συμπληρωμένων φλοιών των ατόμων. Υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (H) παράγεται ασθενής μαγνήτιση (M) αντίθετη από την κατεύθυνση του πεδίου [14].

2.2.2 Παραμαγνητισμός

Στα παραμαγνητικά υλικά τα ατομικά δίπολα δεν αλληλεπιδρούν και έτσι είναι προσανατολισμένα σε τυχαίες διευθύνσεις απουσία πεδίου, ενώ υπό πεδίο προσανατολίζονται παράλληλα προς το αυτό. Η κατάσταση αυτή είναι χαμηλότερης ενέργειας σε σχέση με αυτή της αντιπαράλληλης διάταξης τους ως προς το εξωτερικό πεδίο. Οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις είναι ασθενείς.

Έχουν μικρή και θετική επιδεκτικότητα, γεγονός που δεικνύει ότι τα παραμαγνητικά υλικά έλκονται από το μαγνητικό πεδίο. Πειραματικά βρίσκεται ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα στα παραμαγνητικά υλικά περιγράφεται από τον νόμο Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta}$$

όπου θ : η παραμαγνητική θερμοκρασία Curie (είναι λίγο μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία Curie T_c σε φερρομαγνητικά υλικά)

Απουσία μαγνητικού πεδίου, τα παραμαγνητικά υλικά έχουν διπολική μαγνητική ροπή, και λόγω των τυχαίων συγκρούσεων με τα γειτονικά μόρια, οι ροπές έχουν τυχαίους προσανατολισμούς. Όταν εφαρμόσουμε ένα μαγνητικό πεδίο $B_0 = \mu_0 H$, τότε το διάνυσμα της μαγνητικής διπολικής ροπής, όπως και της μαγνήτισης M , προσανατολίζεται στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου B_0 όσο μεγαλύτερο είναι το πεδίο B_0 . Όταν το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο πάψει να επενεργεί τότε το διάνυσμα της μαγνήτισης στα παραμαγνητικά υλικά δεν παραμένει προσανατολισμένο.

Οι παραμαγνητικές ιδιότητες οφείλονται στην ύπαρξη ασύζευκτων ηλεκτρονίων και έτσι τα παραμαγνητικά υλικά έχουν διπολική μαγνητική ροπή. Αν και υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια οι μαγνητικές τους ροπές δεν αλληλεπιδρούν μαγνητικά και η συνολική

μαγνήτιση, όπως και στα διαμαγνητικά υλικά, είναι μηδέν όταν δεν υπάρχει μαγνητικό πεδίο.

Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι τα παραμαγνητικά υλικά ελκύονται από το μαγνητικό πεδίο και δεν διατηρούν τις μαγνητικές τους ιδιότητες όταν η επίδραση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου πάψει να υπάρχει.

Σύμφωνα με τον Langevin, παραμαγνητικό είναι ένα υλικό, κάθε μόριο ή άτομο του οποίου εμφανίζει μαγνητική ροπή μ . Απουσία μαγνητικού πεδίου, ο προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών είναι τυχαίος συνεπώς το άτομο στο σύνολο του δεν εμφανίζει μαγνήτιση. Υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολιστούν, όμως με αυτό η θερμική ενέργεια αντιτίθεται στον πλήρη προσανατολισμό των ροπών με αποτέλεσμα μία μικρή μόνο επιδεκτικότητα. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του χ .

- Τα κυριότερα στοιχεία τα οποία εμφανίζουν το φαινόμενο του παραμαγνητισμού είναι:
- Όλα τα άτομα με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων. Τα στοιχεία των ομάδων I,III,V,VII ικανοποιούν αυτό το κριτήριο.
- Άτομα με ασυμπλήρωτους εσωτερικούς φλοιούς
- Έλευθερες ρίζες. Μερικές οργανικές ενώσεις έχουν αζευγάρωτο ηλεκτρόνιο σθένους.
- Μέταλλα. Υπάρχουν πάντα λίγα ασύζευκτα ηλεκτρόνια που παράγουν έναν ασθενή παραμαγνητισμό ανεξάρτητο της θερμοκρασίας γνωστό ως παραμαγνητισμό του Pauli.

2.2.3 Σιδηρομαγνητισμός:

Στα σιδηρομαγνητικά υλικά, τα μαγνητικά δίπολα προϋπάρχουν και αυτά παρουσιάζουν αυθόρμητη μαγνήτιση ακόμη και όταν το εξωτερικό πεδίο είναι μηδέν. Η αυθόρμητη μαγνήτιση χαρακτηρίζει τη σιδηρομαγνητική τάξη στην οποία όλα τα γειτονικά άτομα αλληλεπιδρούν και ευνοούν το παράλληλο προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών. Η σιδηρομαγνητική τάξη διατηρείται μέχρι μια κρίσιμη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία Curie, T_c πάνω από την οποία υπερσχύει η θερμική ενέργεια με αποτέλεσμα το υλικό να μην παρουσιάζει αυθόρμητη μαγνήτιση. Ο σιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται μόνο σε μόρια ή άτομα κρυστάλλων που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

2.2.4 Αντισιδηρομαγνητισμός

Ο σιδηριμαγνητισμός και ο αντισιδηρομαγνητισμός χαρακτηρίζει υλικά στα οποία και πάλι προϋπάρχουν τα μαγνητικά δίπολα, αλλά προσανατολίζονται με διαφορετικό τρόπο στο χώρο. Στα σιδηριμαγνητικά υλικά απουσία πεδίου εμφανίζονται πάντα ασθενέστερα μαγνητικά δίπολα που ευθυγραμμίζονται αντιπαράλληλα στα ισχυρά γειτονικά μαγνητικά δίπολα. Επειδή το μέγεθος των γειτονικών μαγνητικών ροπών διαφέρει, τα σιδηριμαγνητικά υλικά παρουσιάζουν αυθόρμητη μαγνήτιση για θερμοκρασίες μικρότερες από τη θερμοκρασία Curie. Από την άλλη πλευρά στα αντι-σιδηρομαγνητικά υλικά, τα γειτονικά μαγνητικά δίπολα προσανατολίζονται αντιπαράλληλα και αλληλοεξουδετερώνονται παρουσία ή μη εξωτερικά εφαρμόσιμου πεδίου. Η αντισιδηρομαγνητική τάξη διατηρείται μέχρι μια κρίσιμη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία Neel, πάνω από την οποία υπερισχύει η θερμική ενέργεια και το υλικό βρίσκεται στην παραμαγνητική φάση.

Σε γενικές γραμμές, ο όρος μαγνητικά υλικά χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα υλικά που εμφανίζουν σιδηρομαγνητική και σιδηριμαγνητική τάξη.

2.2.5 Σιδηριμαγνητισμός

Ως σιδηριμαγνητικά ορίζονται τα μαγνητικά υλικά στα οποία, ενώ οι μαγνητικές ροπές είναι μεταξύ τους αντιπαράλληλες, εμφανίζουν σιδηρομαγνητικές ιδιότητες, δηλαδή αυθόρμητη μαγνήτιση κάτω από μια θερμοκρασία γνωστή ως σιδηριμαγνητική θερμοκρασία Neel.

Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα σε υλικά που είναι γνωστά ως φερρίτες με χημικό τύπο $MO - Fe_2O_3$. Επειδή τα υλικά αυτά είναι μονωτές χαμηλής αγωγιμότητας, τα επαγωγικά ρεύματα που αναπτύσσονται από μεταβαλλόμενα μαγνητικά πεδία είναι μικρά και έτσι τα υλικά είναι ιδανικά για εφαρμογές σε υψηλές συχνότητες, με μικρές απώλειες θέρμανσης. Το M στο χημικό τύπο αντιπροσωπεύει ένα οποιοδήποτε από αρκετά δισθενή κατιόντα: Mn, Fe, Co, Cu, Zn. Πρέπει να αναφέρουμε πως η εναλλασσόμενη αντίδραση μεταξύ δύο σπιν η οποία αυξάνει την σιδηριμαγνητική ιδιότητα, είναι μικρού εύρους και δεν υφίσταται ως αποτέλεσμα του κρυσταλλικού πλέγματος.

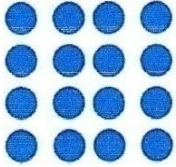
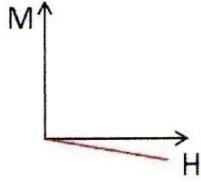
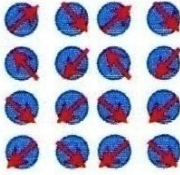
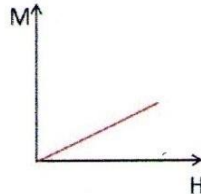
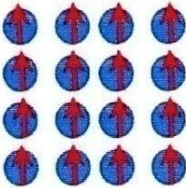
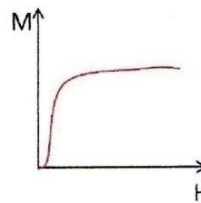
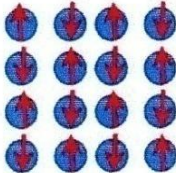
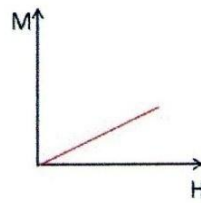
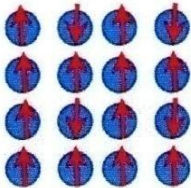
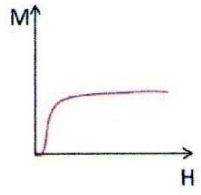
2.2.6 Υπερπαραμαγνητισμός

Ο υπερπαραμαγνητισμός παρουσιάζεται σε μαγνητικά υλικά αποτελούμενα από πολύ μικρούς κρυσταλλίτες. Σ' ένα παραμαγνητικό υλικό, η θερμική ενέργεια ξεπερνάει τις

δυνάμεις συνοχής γειτονικών ατόμων προκαλώντας τυχαίες διακυμάνσεις στις διευθύνσεις μαγνήτισης με τελικό συνολικό αποτέλεσμα μηδενική μαγνήτιση.

Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι μια ιδιότητα που εμφανίζεται σε μαγνητικά νανοσωματίδια μιας περιοχής (single domain particles). Για ένα σωματίδιο μιας περιοχής υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος, κάτω από το οποίο οι θερμικές αλληλεπιδράσεις αυξάνονται αρκετά με αποτέλεσμα η θερμική ενέργεια που απαιτείται για να ξεπεραστεί η ενέργεια ανισοτροπίας του σωματιδίου να είναι αρκετά μεγάλη, με αποτέλεσμα η μαγνήτιση να παύει να είναι σταθερή, και το νανοσωματίδιο να καλείται υπερπαραμαγνητικό. Σε υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια κάθε σωματίδιο έχει τη δική του μαγνητική ροπή που μπορεί εύκολα να κορεστεί παρουσία πεδίου, αποκτώντας εύκολα την μαγνήτιση κορεσμού. Μετά όμως από την απομάκρυνση του πεδίου, οι θερμικές διακυμάνσεις/ταλαντώσεις υπερισχύουν στο σύστημα, έτσι ώστε η τιμή της μαγνήτισης να μηδενίζεται. Τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια επιδεικνύουν ισχυρές παραμαγνητικές ιδιότητες με ισχυρά μεγαλύτερες τιμές μαγνητικής επιδεκτικότητας, σε σχέση με ένα παραμαγνητικό υλικό. Αυτό οφείλεται στο ότι οι θερμικές ταλαντώσεις/διακυμάνσεις δεν προέρχονται από ανεξάρτητα σπίν των ηλεκτρονίων, αλλά από τη μαγνητική ροπή ολόκληρου του νανοσωματιδίου. Στην περίπτωση του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), νανοσωματίδια με μέση διάμετρο γύρω στα 55 nm (<170 nm, κρίσιμη διάμετρος για single domain particles) παρουσιάζουν σε θερμοκρασία δωματίου σιδηρομαγνητική συμπεριφορά με συνεκτικό πεδίο 52 Oe, ενώ μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια, γύρω στα 12 nm, εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά, χωρίς συνεκτικό πεδίο ($H_c=0$).³⁸

Όμως σ' ένα υπερπαραμαγνητικό υλικό οι διακυμάνσεις επηρεάζουν τη διεύθυνση της μαγνήτισης ολόκληρων των κρυσταλλιτών. Κάθε κρυσταλλίτης ξεχωριστά έχει διαφορετική διεύθυνση μαγνήτισης, εξισορροπώντας ο ένας τον άλλο με συνολικό αποτέλεσμα μηδενικής μαγνήτισης.

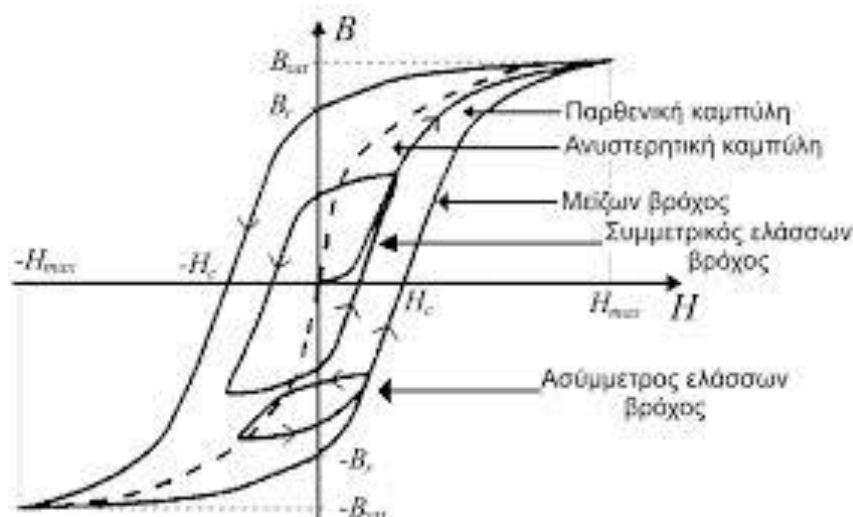
Τύπος μαγνητισμού	Μαγνητική επιδεκτικότητα (χ)	Ατομική συμπεριφορά	Μαγνητική συμπεριφορά
Διαμαγνητισμός	Μικρή και αρνητική	Τα άτομα δεν έχουν μαγνητική ροπή. 	
Παραμαγνητισμός	Μικρή και θετική	Τα άτομα έχουν τυχαία προσανατολισμένες μαγνητικές ροπές. 	
Σιδηρομαγνητισμός	Μικρή και θετική (εξαρτάται από το H και τη μικροδομή)	Τα άτομα έχουν παράλληλα προσανατολισμένες μαγνητικές ροπές. 	
Αντισιδηρομαγνητισμός	Μικρή και θετική	Τα άτομα έχουν συνδυασμό παράλληλων και αντιπαράλληλων προσανατολισμένων μαγνητικών ροπών. 	
Σιδηρομαγνητισμός	Μεγάλη και θετική (εξαρτάται από το H και τη μικροδομή)	Τα άτομα έχουν αντιπαράλληλα προσανατολισμένες μαγνητικές ροπές. 	

Εικόνα 2-1: Κατηγορίες μαγνητικών υλικών και η μεταβολή της μαγνήτισης M , συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου H .

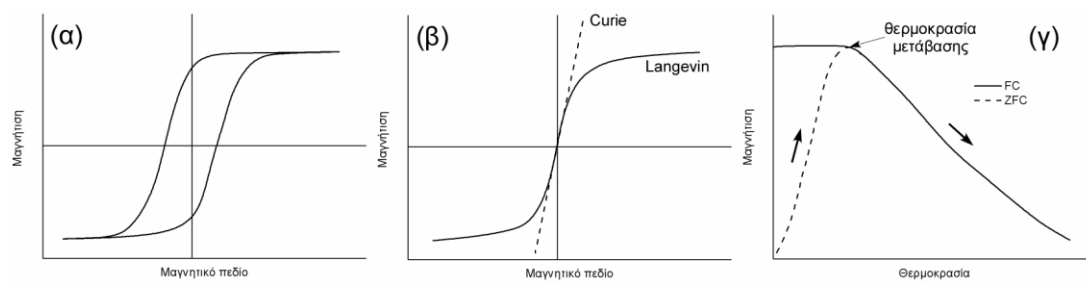
2.3 Καμπύλες μαγνήτισης

Η μαγνητική συμπεριφορά των σιδηρο- και σιδηρι-μαγνητικών υλικών περιγράφεται από το βρόχο υστέρησης στην εικόνα 2-2. Ένας συνηθισμένος βρόχος υστέρησης προκύπτει μετρώντας τη μαγνήτιση ενός υλικού που λαμβάνεται παρουσία ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου σε θετικές και αρνητικές κατευθύνσεις. Σε υψηλά μαγνητικά πεδία, η μαγνήτιση προσεγγίζει τη μέγιστη τιμή που ονομάζεται μαγνήτιση κορεσμού (M_s). Σε αυτή την κατάσταση όλες οι μαγνητικές ροπές μέσα στο υλικό είναι προσανατολισμένες παράλληλα προς την διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου H . Με σταδιακή απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου έως ότου μηδενιστεί, η μαγνήτιση δεν μηδενίζεται αλλά διατηρεί μία θετική τιμή. Η τιμή αυτή ονομάζεται παραμένουσα μαγνήτιση (M_r). Άλλη μια σημαντική παράμετρος είναι το συνεκτικό πεδίο (H_c) που δείχνει την ένταση του αντίστροφου πεδίου που απαιτείται έτσι ώστε να μηδενιστεί η τιμή της μαγνήτισης. Το συνεκτικό πεδίο αποτελεί εξωγενή ιδιότητα που εξαρτάται ισχυρά από τη μικροδομή του δείγματος, τη θερμική επεξεργασία ή/και τη παραμόρφωση.

Τα μαγνητικά υλικά ανάλογα το βρόχο υστέρησης διακρίνονται σε μαλακά και σκληρά. Τα μαλακά μαγνητικά υλικά παρουσιάζουν μικρά συνεκτικά πεδία, ενώ τα σκληρά μαγνητικά υλικά χαρακτηρίζονται από μεγάλα συνεκτικά πεδία. Στα μαλακά μαγνητικά υλικά ανήκουν ο σίδηρος (Fe), το κράμα σιδήρου-κοβάλτιο (FeCo) και διάφορα οξειδία του σιδήρου όπως ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4). Σκληρά μαγνητικά υλικά είναι το κοβάλτιο (Co) και διμεταλλικά κράματα σιδήρου-λευκοχρύσου (FePt) τετραγωνικής δομής.



Εικόνα 2-2: Σχηματική αναπαράσταση ενός βρόχου υστέρησης για ένα σκληρό μαγνητικό υλικό όπου αναγράφονται οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του.



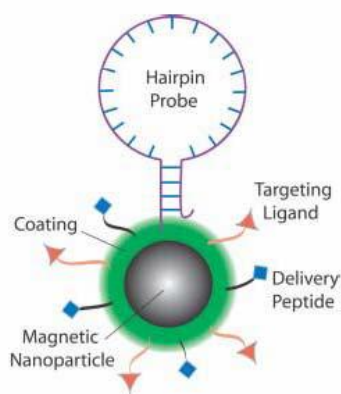
Εικόνα 2-3: Ιδεατές καμπύλες μαγνήτισης – πεδίου για (α) σιδηρομαγνητικό και (β) υπερπαραμαγνητικό υλικό. Τυπικές καμπύλες μαγνήτισης - θερμοκρασίας υπό ασθενές μαγνητικό πεδίο ενός υπερπαραμαγνητικού υλικού που καταγράφονται μετά από ψύξη απουσία μαγνητικού πεδίου και μετά από ψύξη στο πεδίο της μέτρησης (γ).

2.4 Μαγνητικά νανοσωματίδια

2.4.1 Εισαγωγή

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια αποτελούν το αντικείμενο έρευνας τα τελευταία χρόνια λόγω των ενδιαφερόντων και μη συνήθων ιδιοτήτων τους, οι οποίες είναι πλήρως διαφορετικές από τα αντίστοιχα bulk υλικά, αλλά και λόγω των τεχνολογικών τους εφαρμογών κυρίως στα μαγνητικά συστήματα εγγραφής και προσφάτως στη βιοτεχνολογία. Κάτω μίας κρίσιμης ακτίνας θεωρούνται σωματίδια μιας μαγνητικής περιοχής και εμφανίζουν φαινόμενα όπως υπερπαραμαγνητισμό, υαλώδη συμπεριφορά ή και ασυνήθη μεγάλα συνεκτικά πεδία. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια αναπτύσσονται σε μεγέθη τα οποία είναι συγκρίσιμα με το μέγεθος ενός ιού, μίας πρωτεΐνης ή ενός γονιδίου και συνεπώς θεωρούνται ως ιδανικοί υποψήφιοι για βιολογικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται ως σκιαγραφικά στη μαγνητική τομογραφία αλλά και στη μαγνητική υπερθερμία η οποία αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη αντικαρκινική θεραπεία.

Τα πιο γνωστά μαγνητικά νανοσωματίδια είναι τα μονομεταλλικά Co, Ni και Fe, τα διμεταλλικά FePt, CoPt, CoFe, CoNi και FeNi καθώς και τα οξείδια του Fe: Fe₃O₄ και γ-Fe₂O₃.



Εικόνα 2-4: Πολυλειτουργικό μαγνητικό νανοσωματίδιο για MRI.

2.4.2 Μέθοδοι σύνθεσης μαγνητικών νανοσωματιδίων

Οι μέθοδοι σύνθεσης των μαγνητικών νανοσωματιδίων διακρίνονται σε φυσικές και χημικές.

Πίνακας 2-1: Διάκριση μεθόδων σύνθεσης των μαγνητικών νανοσωματιδίων.

Φυσικές μέθοδοι	Χημικές μέθοδοι
Molecular beam epitaxy	Reverse micelles
Chemical Vapor deposition	Polyol methods
Pulsed laser deposition	Sonochemical methods
Sputtering	Organometallic Synthesis
Electrodeposition	Thermolytic methods
	Coprecipitation methods
	Sol-Gel Process
	Biological routes

2.4.3 Πλεονεκτήματα της χημικής σύνθεσης

- Έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων
- Έλεγχος της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων
- Σύνθεση υλικών με την επιθυμητή κρυσταλλική δομή.
- Έλεγχος του σχήματος των σωματιδίων. Σύνθεση μη σφαιρικών και ανισότροπων νανοσωματιδίων.
- Άνω οργάνωση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια διαφόρων υποστρωμάτων.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζεται άμεσα από τις συνθήκες της αντίδρασης όπως θερμοκρασία συγκέντρωση και είδος τασενεργών ενώσεων συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου καθώς και το χρονικό σημείο του στην αντίδραση (hot injection). Το σχήμα των νανοσωματιδίων επηρεάζεται και αυτό από τις συνθήκες της αντίδρασης (διαλύτης, θερμοκρασία, χρόνος) αλλά κυρίως από τη φύση των τασενεργών ενώσεων τη συγκέντρωση και τη μοριακή αναλογία μεταξύ τους. Σε γενικές γραμμές χρησιμοποιούμε ένα ζεύγος τασενεργών τα οποία διαφέρουν σημαντικά στην ισχύ του δεσμού που σχηματίζουν με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων έτσι ώστε να ευνοούν την ανάπτυξη ευκολότερα προς ορισμένες διευθύνσεις.

2.4.4 Εφαρμογές μαγνητικών νανοσωματιδίων

Νανοδομικά μαγνητικά υλικά για μέσα αποθήκευσης δεδομένων: Η τετραγωνική φάση (fct) των κραμάτων και CoPt εμφανίζουν Υψηλή μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και σταθερότητα και θεωρούνται κατάλληλα για πολύ υψηλής πυκνότητας μέσα

αποθήκευσης δεδομένων [15]. Ωστόσο, παρατηρούνται τα ακόλουθα προβλήματα για την εφαρμογή τους:

- Κατά τη χημική σύνθεση σχηματίζεται αρχικά η κυβική (fcc) δομή η οποία είναι μαγνητικά μαλακή και ακατάλληλη για μέσα εγγραφής.
- Για την μετατροπή της κυβικής δομής στην τετραγωνική απαιτείται θερμική κατεργασία στους 600 °C για το κράμα FePt και στους 700 °C για το κράμα CoPt. Η κατεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων και το σχηματισμό μεγαλύτερων και ακανόνιστου σχήματος δομών.
- Η αυτό οργάνωση (self-assembly) των νανοσωματιδίων σε πολύ λεπτά υμένα δεν έχει επιτευχθεί σε μεγάλες επιφάνειες.

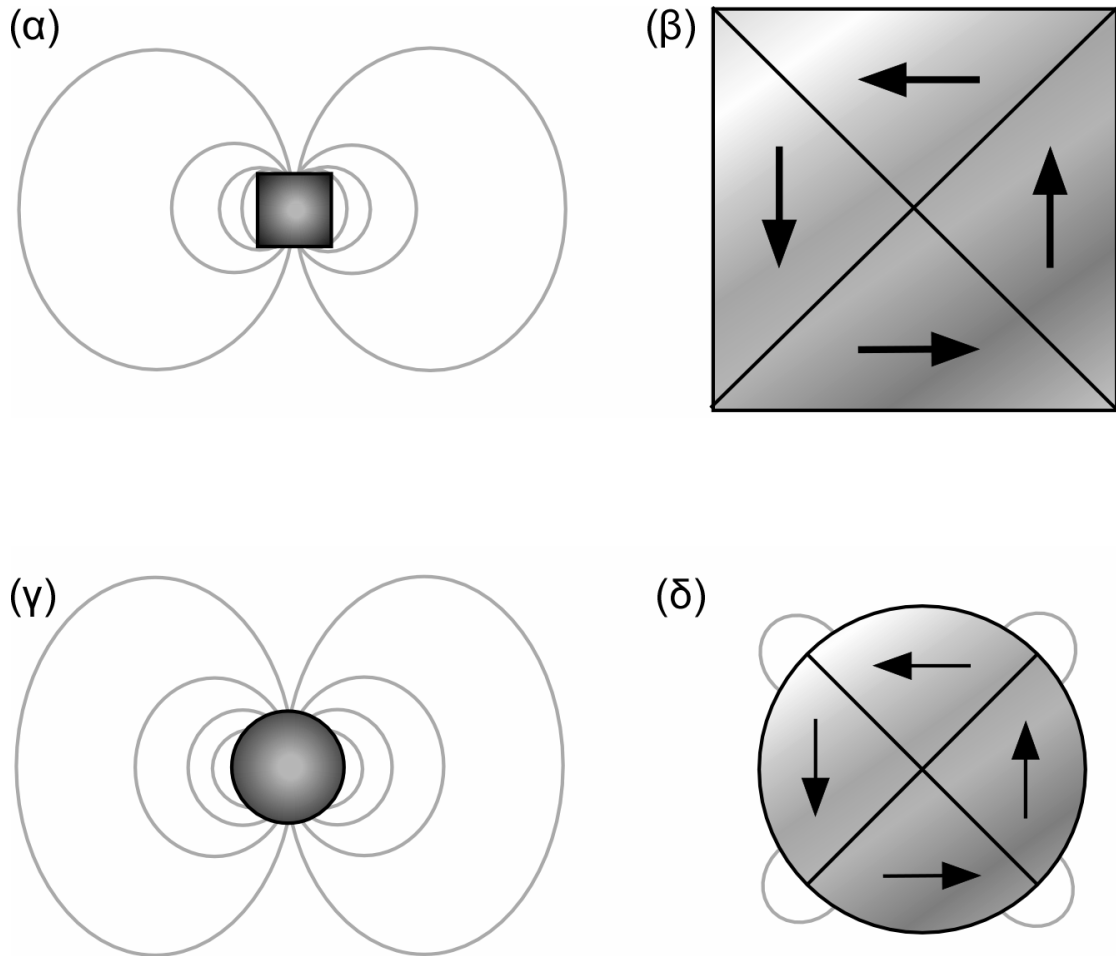
Νανোসωματίδια στην κατάλυση: Η πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια των νανοσωματιδίων οδηγεί σε καταλύτες με πολύ μεγάλη ενεργότητα. Νανোসωματίδια 3nm υπολογίζεται ότι το 60% των ατόμων βρίσκονται στην επιφάνεια. Διμεταλλικά καταλυτικά συστήματα εμφανίζουν πολύ διαφορετικές καταλυτικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα μονομεταλλικά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές τύπου core-shell.

2.4.5 Φαινόμενα που σχετίζονται με τα μαγνητικά νανোসωματίδια

Τα είδη των φαινομένων που καθορίζουν τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων με τον περιορισμό του μεγέθους, που αποδίδεται σε κβαντικούς περιορισμούς των ηλεκτρονίων και σε περιορισμούς της επιφάνειας, που σχετίζονται με την ασυμμετρία στην κρυσταλλική δομή κοντά στα άκρα του νανοσωματιδίου. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί μικροσκοπικά φαινόμενα, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ σωματιδίων όμοιας ή διαφορετικής φάσης που οφείλονται στη θερμική κίνηση.

Τα δύο πιο γνωστά μεγέθη που συνδέονται με τον περιορισμό του μεγέθους είναι το όριο μαγνητικής μονής περιοχής και το όριο υπερπαραμαγνητισμού. Σε μεγάλου μεγέθους μαγνητικά σωματίδια παρατηρείται η διαμόρφωση πολλαπλών μαγνητικών περιοχών, όπου οι περιοχές με ομοιόμορφη μαγνήτιση χωρίζονται με τοιχώματα στην προσπάθεια ελαχιστοποίησης των απωλειών μαγνητική ροής. Η μέγιστη μείωση των απωλειών παρατηρείται σε πολυγωνικές μαγνητικές περιοχές, ενώ η ελάχιστη σε καμπυλοειδής. Ο σχηματισμός των τοιχωμάτων αυτών είναι μια διαδικασία που καθορίζεται από την εξισορρόπηση ανάμεσα στην μαγνητοστατική ενέργεια, που αυξάνεται ανάλογα με τον

όγκο του υλικού και την ενέργεια του μαγνητικού τοιχώματος, που είναι ανάλογη με το εμβαδόν της διεπιφάνειας ανάμεσα στις μαγνητικές περιοχές.



Εικόνα 2-5: Απώλειες μαγνητικής ροής σε σωματίδια μονοπεριοχής (α,γ) και πολλαπλών περιοχών (β,δ) πολυγωνικού και καμπύλου σχήματος.

Καθώς το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται υπάρχει ένας κρίσιμος όγκος κάτω από τον οποίο η ενέργεια σχηματισμού του τοιχώματος είναι μεγαλύτερη από εκείνη που απαιτείται για να διατηρηθεί η εξωτερική μαγνητοστατική ενέργεια μιας μονής περιοχής. Ανάλογα με το είδος του υλικού, η κρίσιμη διάμετρος κυμαίνεται σε μερικές δεκάδες nm και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες ανισοτροπίας.

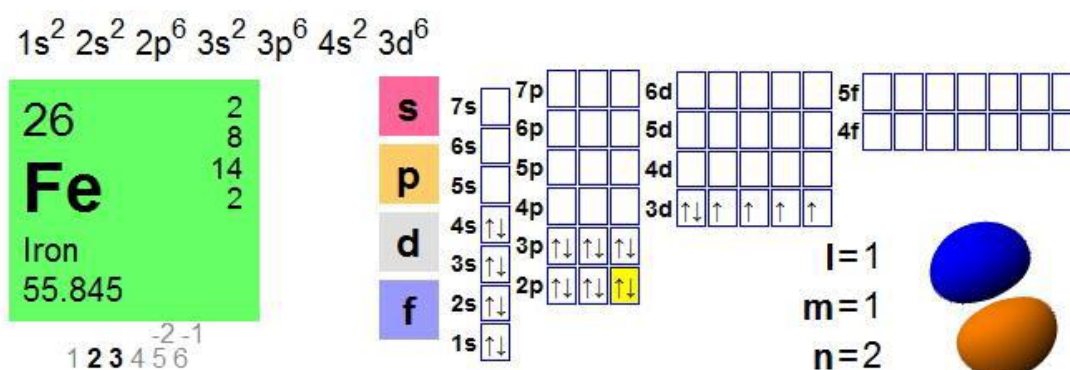
Ανάλογα με το μέγεθος των νανοσωματιδίων και την επιφανειακή χημική τροποποίηση μπορούν να οδηγηθούν εκλεκτικά σε διάφορα όργανα για πληθώρα ινβίνο εφαρμογών [16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΑΙΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

3.1 Σίδηρος

Το χημικό στοιχείο Σίδηρος είναι μέταλλο της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης με ατομικό αριθμό 26 και ατομικό βάρος 55,847. Έχει θερμοκρασία τήξης 1535 °C και θερμοκρασία βρασμού 2750 °C. Είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα του πλανήτη Γη και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στον στερεό φλοιό της, μετά το Οξυγόνο (O), το Πυρίτιο (Si) και το Αργίλιο (Al). Ακόμη, ο σίδηρος είναι πολύ συνηθισμένος στους πετρώδεις πλανήτες, νάνους πλανήτες, δορυφόρους και αστεροειδείς του ηλιακού συστήματος κι αυτό χάρη στην άφθονη παραγωγή τους ως τελικό προϊόν πυρηνικής σύντηξης σε άστρα υψηλής μάζας.

Όπως και τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία της ομάδας 8 στον περιοδικό πίνακα, ο σίδηρος βρίσκεται σε σχετικά μεγάλο εύρος αριθμών οξειδωσης από -2 ως και +6, αν και οι αριθμοί οξειδωσης +2 και +3 είναι οι πιο συνηθισμένοι.



Εικόνα 3-1: Η κατανομή των ηλεκτρονίων στις στοιβάδες του Fe.

Ο στοιχειακός σίδηρος είναι πολύ ευαίσθητος στην παρουσία οξυγόνου και νερού. Επιφάνειες νεοσχηματισμένου στοιχειακού σιδήρου φαίνονται ασημόγκριζα, αλλά οξειδώνονται στον κανονικό ατμοσφαιρικό αέρα, δίνοντας οξείδια του σιδήρου, γνωστά ως «σκουριά». Αντίθετα από πολλά άλλα μέταλλα, που σχηματίζουν μόνο ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου, το οξείδιο του σιδήρου καταλαμβάνει μεγαλύτερο όγκο σε σύγκριση με το κομμάτι μεταλλικού (δηλαδή στοιχειακού) σιδήρου από το οποίο προήλθε. Έτσι, κατά διαστήματα «σκάει», εκθέτοντας νέες επιφάνειες μεταλλικού σιδήρου σε διάβρωση.

Ο σίδηρος ήταν γνωστός από την προϊστορική εποχή, συγκεκριμένα από την Εποχή του Σιδήρου. Όμως, επειδή κάποια κράματα χαλκού τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ήταν τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στην ανθρώπινη ιστορία. Ο καθαρός μεταλλικός σίδηρος είναι μαλακός, μαλακότερος και από το αλουμίνιο, αλλά είναι αδύνατο να εξαχθεί κατά τη διεργασία της ερυθροπύρωσης. Το υλικό σκληραίνει σημαντικά κατά διάρκεια της διεργασίας, απορροφώντας διάφορες προσμίξεις, όπως ο άνθρακας. Με συγκέντρωση άνθρακα μεταξύ 0,2% και 2,1% παράγεται χάλυβας που μπορεί να είναι μέχρι και 1.000 φορές σκληρότερος από τον καθαρό μεταλλικό σίδηρο. Ο «ακατέργαστος σίδηρος» παράγεται σε υψικαμίλους, όπου σιδηρομετάλλευμα, συνήθως αιματίτης (Fe_2O_3) ανάγεται από κωκ σε «επεξεργασμένο σίδηρο», που συμπεριέχει σχετικά μεγάλη συγκέντρωση άνθρακα. Με περαιτέρω refinement με οξυγόνο ανάγεται το ανθρακούχο περιεχόμενο, ελαττώνοντας τη συγκέντρωση του άνθρακα στο κράμα στις προδιαγραφές του χάλυβα. Χάλυβες και διάφορα κράματα σιδήρου με σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα που περιέχουν και κάποια άλλα μέταλλα ή και στοιχεία χρησιμοποιούνται πλέον πολύ ευρύτερα στη σύγχρονη βιομηχανική χρήση, εξαιτίας του μεγάλου εύρους επιθυμητών ιδιοτήτων, αλλά και της σχετικής αφθονίας του σιδήρου, που έχει να κάνει με το σχετικά χαμηλό κόστος παραγωγής.

Οι χημικές ενώσεις του σιδήρου, που περιλαμβάνουν τις «σιδηρο-» (ενώσεις του FeII) και τις «σιδηρη-» (ενώσεις του FeIII) (κυρίως) ενώσεις, έχουν επίσης πολλές εφαρμογές. Μίγμα (σκόνης) οξειδίου του σιδήρου (FeO) και σκόνης αλουμινίου μπορεί να αναφλεγεί, δημιουργώντας τη γνωστή αντίδραση θερμότη, που χρησιμοποιείται στη συγκόλληση και στον καθαρισμό μεταλλευμάτων. Επίσης, δημιουργεί δυαδικές ενώσεις με τα αλογόνα και τα χαλκογόνα.

3.2 Οξείδια του σιδήρου (Fe)

Τα οξείδια του σιδήρου βρίσκονται σε πολλές διαφορετικές στοιχειομετρίες και κατέχουν πολλαπλές κρυσταλλικές δομές. Από αυτά, τα περισσότερο διαδεδομένα είναι ο βουρτσιτής (FeO), ο μαγγελίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) τα οποία μεταξύ τους παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές στις μαγνητικές τους ιδιότητες.

3.2.1 Βουστίτης (FeO):

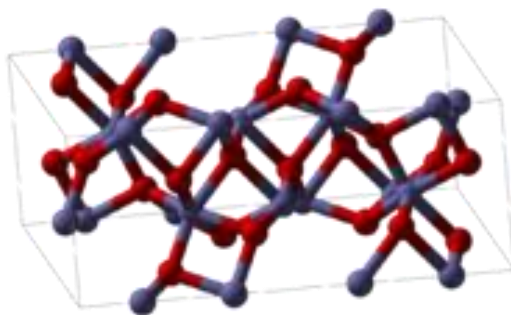
Ο βουστίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό ενδοκεντρωμένο σύστημα. Είναι ασταθής κάτω από τους 560 °C, όπου διασπάται προς α-Fe και Fe₃O₄ σύμφωνα με την αντίδραση



Ο βουστίτης είναι παραμαγνητικός σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για θερμοκρασίες μικρότερες από την θερμοκρασία Neel, T_N (T_N=183 K) είναι αντισιδηρομαγνητικός. Τέλος, είναι εύκολο να ψυχθεί κάτω από τους 560°C και να διατηρηθεί σε μετασταθή ισορροπία.

3.2.2 Αιματίτης (α - Fe₂O₃)

Ο αιματίτης είναι ορυκτό του σιδήρου με ευρεία διάδοση στο στερεό φλοιό της γης. Πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη «αίμα» εξαιτίας του αιματέρυθρου χρώματός του. Περιέχει 70% σίδηρο και 30% οξυγόνο και έχει ειδικό βάρος 4.9-5.3 g/cm³. Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα και 12 ιόντα τρισθενούς σιδήρου τα οποία καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των οχταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.



Εικόνα 3-2: Κρυσταλλική δομή αιματίτη.

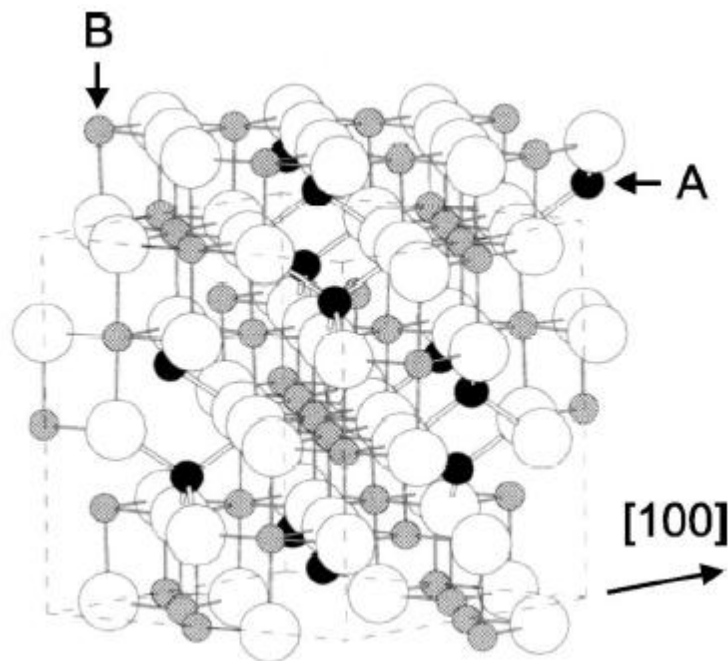
3.2.3 Μαγνητίτης (Fe₃O₄)

Ο μαγνητίτης που έχει δομή αντίστροφου σπινελίου, είναι σιδηρομαγνητικός με κατά το ήμισυ μεταλλική δομή και αγωγιμότητα που προέρχεται από την ανταλλαγή ηλεκτρονίων που συμβαίνει μεταξύ δισθενών (Fe²⁺) και τρισθενών (Fe³⁺) ιόντων σιδήρου.

Ο μαγνητίτης ή μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου είναι ένα μαγνητικό ορυκτό με 72,4% και 27,6% οξυγόνο όταν είναι καθαρό. Έχει γκρίζο έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος 5,2 g/cm³. Ο μαγνητίτης έχει εδροκεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα (FCC) αποτελούμενη από 32 ιόντα O²⁻, 8 ιόντα Fe²⁺ και 16 ιόντα Fe³⁺. Το μήκος της ακμής της

μοναδιαίας κυψελίδας είναι $a = 0,839 \text{ nm}$. Διαφέρει από τα περισσότερα άλλα οξειδία του σιδήρου γιατί περιέχει δισθενή και τρισθενή κατιόντα σιδήρου. Ο χημικός του τύπος γράφεται ως $Y[XY]O_4$, όπου $X=Fe^{+2}$, $Y=Fe^{+3}$, $(Fe^{+3}[Fe^{+3}Fe^{+2}]O_4$ ή Fe_3O_4), όπου η αγκύλη δηλώνει θέσεις οκταεδρικής συμμετρίας. Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από Fe^{+3} , ενώ οι οκταεδρικές από ίσο αριθμό ατόμων Fe^{+3} και Fe^{+2} .

Τα spins των ηλεκτρονίων των ιόντων Fe^{+3} στις οκταεδρικές θέσεις προσανατολίζονται αντιπαράλληλα σε σχέση με αυτά των ιόντων Fe^{+3} στις τετραεδρικές θέσεις. Τα ιόντα Fe^{+2} τείνουν να ευθυγραμμίσουν τα spins τους παράλληλα με αυτά των παρακείμενων ιόντων Fe^{+3} στις οκταεδρικές θέσεις. Αποτέλεσμα αυτής της διευθέτησης είναι ότι προκύπτει μια μαγνητική ροπή στον κρύσταλλο από τα ιόντα Fe^{+2} , ενώ η συνεισφορά του Fe^{+3} στην συνολική μαγνητική ροπή είναι μηδέν.



Εικόνα 3-3: Κρυσταλλική δομή μαγνητίτη.

Ο μαγνητίτης σπάνια βρίσκεται στη φύση καθαρός. Συνήθεις ακαθαρσίες είναι τα στοιχεία Ti, Mg, Al, Ni, Cr, N και Mn. κόμη ο μαγνητίτης βρίσκεται μέσα σε η μαγνητικά πετρώματα ,οπότε γίνεται χρήση των μαγνητικών ιδιοτήτων για να εντοπιστεί στο υπέδαφος αλλά και να διαχωριστούν από τα στείρα υλικά.

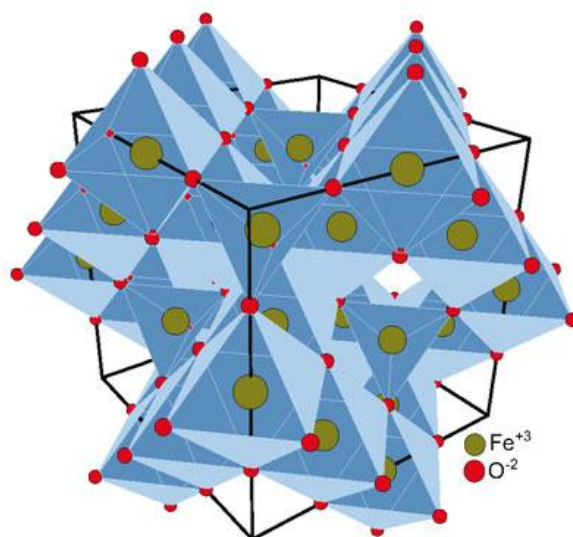
Μορφολογικά, μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιλμενίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη. Ο μαγνητίτης αντιδρώντας με το οξυγόνο παράγει αιματίτη και το ζεύγος μαγνητίτη-αιματίτη που δημιουργείται αποτελεί μια δομή η οποία ελέγχει την ενεργότητα του οξυγόνου. Τα κοινά ηφαιστιογενή πετρώματα περιέχουν κόκκους οι οποίοι εμφανίζονται

είτε μεταξύ μαγνητίτη και ουλβίτη (Fe_2TiO_4) είτε μεταξύ ιλμενίτη και αιματίτη. Οι συστάσεις των ζευγών αυτών χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί πόσο οξειδωμένο ήταν το μάγμα. Έχουν γίνει μελέτες σχετικά με τις συνθήκες οξείδωσης του μάγματος. Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών εξηγούν τον τρόπο με τον οποίο το μάγμα υφίσταται κλασματική κρυστάλλωση κατά την περαιτέρω εξέλιξή του.

3.2.4 Μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) με κυβικό πλέγμα είναι σιδηρομαγνητικός με δομή μή-στοιχειομετρικού/ατελούς σπινελίου (defect spinel structure). Είναι η δεύτερη πιο διαδεδομένη μορφή μαγνητικού οξειδίου σιδήρου και απαντάτε στην φύση με κυβική μοναδιαία κυψελίδα $a = 8.351 \text{ \AA}$ [18].

Η κρυσταλλική δομή αυτών των οξειδίων του σιδήρου μπορεί να χαρακτηριστεί σαν closed-packed planes από ανιόντα οξυγόνου και κατιόντα σιδήρου σε τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις. Στον μαγνητίτη και στο μαγκεμίτη, τα ιόντα του οξυγόνου σχηματίζουν μια κυβική δομή. Ο μαγνητίτης που έχει δομή ανάστροφου σπινελίου, έχει τα τρισθενή ιόντα σιδήρου διασκορπισμένα και σε οκταεδρικές και σε τετραεδρικές θέσεις και τα δισθενή μόνο σε οκταεδρικές. Ο μαγκεμίτης έχει δομή σπινελίου που μοιάζει με αυτή του μαγνητίτη αλλά έχει κενές θέσεις στο sublattice του κατιόντος. Η ακολουθία που υπάρχει μεταξύ κενών θέσεων και ιόντων, μόνο τρισθενούς σιδήρου, είναι μια κενή θέση μετά από δύο ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Οι Heneda και Morrish βρήκαν ότι όσο το μέγεθος του μαγκεμίτη μικραίνει τόσο η ακολουθία γίνεται και πιο ακανόνιστη.



Εικόνα 3-4: Κρυσταλλική δομή μαγκεμίτη

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) όταν θερμανθεί μετατρέπεται σε μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ο οποίος με τη σειρά του είναι θερμικά ασταθής και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε μη-μαγνητικό αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Η θερμοκρασία μετασχηματισμού σε αιματίτη είναι περίπου $400\text{ }^\circ\text{C}$ και εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) όταν θερμανθεί μετατρέπεται σε μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ο οποίος με τη σειρά του είναι θερμικά ασταθής και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε μη-μαγνητικό αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Η θερμοκρασία μετασχηματισμού σε αιματίτη είναι περίπου $400\text{ }^\circ\text{C}$ και εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων.

3.3 Τεχνικές παρασκευής νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου

Λαμβάνοντας υπόψη τις βασικές αρχές σύνθεσης νανοσωματιδίων σε διαλύματα τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναπτυχθεί πληθώρα μεθόδων για την παρασκευή νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4). Αυτές οι μέθοδοι σύνθεσης μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικότερες κατηγορίες, στις υδρολυτικές και μη-υδρολυτικές τεχνικές. Στις υδρολυτικές τεχνικές συμπεριλαμβάνονται η μέθοδος της συγκαταβύθισης και των μικρογαλακτωμάτων, η σύνθεση sol-gel, η ηλεκτροχημική μέθοδος και η σύνθεση με υπέρηχους που κατά κύριο λόγο βασίζονται στην υδρόλυση δισθενών και τρισθενών ιόντων σιδήρου, ενώ η μέθοδος της θερμόλυσης που αποτελεί το βασικό κορμό των μη-υδρολυτικών τεχνικών βασίζεται στην πυρόλυση/θερμική διάσπαση πρόδρομων οργανικών μορίων του σιδήρου. Στις μη-υδρολυτικές τεχνικές περιλαμβάνεται και η μέθοδος της πολυόλης, μέθοδος η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα των υδρολυτικών και θερμολυτικών μεθόδων όπως περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω. Παρακάτω γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων της συγκαταβύθισης, των μικρο-νανογαλακτωμάτων, της θερμόλυσης και η μέθοδος της πολυόλης.

3.3.1 Συγκαταβύθιση (co-precipitation)

Η μέθοδος της συγκαταβύθισης ανήκει στην κατηγορία των υδρολυτικών μεθόδων και η οποία αποτελεί πιθανά την πιο απλή και αποδοτική μέθοδο για τη παρασκευή μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4) σε μεγάλη κλίμακα (μέγεθος σωματιδίων = 2-17 nm). Από τα διάφορα οξείδια του σιδήρου, ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) παρασκευάζονται συνήθως με συγκαταβύθιση δισθενών και τρισθενών αλάτων σε υδατική φάση. Μεταξύ των δύο, ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) παρουσιάζει υψηλότερη μαγνήτιση κορεσμού και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) είναι χημικά σταθερότερος

σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η σύνθεση του μαγνητίτη περιγράφεται από την ακόλουθη χημική αντίδραση:



Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης, όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε μη-οξειδωμένο περιβάλλον ολοκληρώνεται σε pH που κυμαίνονται μεταξύ 8 - 14 για στοιχειομετρική αναλογία αλάτων ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) ίση προς 2:1. Παρουσία οξυγόνου ο μαγνητίτης που είναι ευαίσθητος στην οξείδωση, μετατρέπεται σε μαγκεμίτη σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση[20].



Μαγνητικά νανοσωματίδια που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης χαρακτηρίζονται από ευρείες κατανομές μεγέθους, μεγαλύτερες από 50 %. Με τη χρήση κατάλληλων ηλεκτρολύτων ανάλογα με το σύστημα που μελετάται είναι δυνατή η καταβύθιση σωματιδίων διαφορετικών μεγεθών με αποτέλεσμα η ευρείες κατανομές μεγέθους που λαμβάνονται με την καταβύθιση να περιορίζονται έως και 5%. Υπό βέλτιστες συνθήκες είναι δυνατόν να παρασκευαστούν μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου με μέσο μέγεθος 4 - 16 nm. Άλλοι παράμετροι που επιδρούν στο μέγεθος των σωματιδίων είναι ο ρυθμός ανάδευσης της αντίδρασης, με αύξηση του οποίου το μέγεθος των σωματιδίων έχει την τάση να μειώνεται. Κατά παρόμοιο τρόπο, παρατηρείται μείωση του μεγέθους αλλά και της πολυδιασποράς του μεγέθους όταν προστεθεί μια βάση στα αντιδρώντα συστήματα. Επιπλέον με αύξηση της θερμοκρασίας ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μαγνητίτη μειώνεται, ενώ η παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας, απερόνοντας το διάλυμα καθ' όλη την διάρκεια της αντίδρασης με άζωτο (bubbling N_2) εκτός του ότι προστατεύει το σχηματισμό μαγνητίτη ενάντια στην οξείδωση οδηγεί και σε μικρότερο μέγεθος σωματιδίων.

Η αποτελεί μια επιτυχημένη συνθετική διαδικασία για την παρασκευή υδατικών μαγνητικών ρευστών χωρίς την παρουσία κάποιου επιφανειοδραστικού παράγοντα. Παρόλα αυτά το υψηλό pH (>9) που απαιτείται για τη σταθεροποίηση «γυμνών» μαγνητικών σωματιδίων οξειδίων του σιδήρου οδηγεί συχνά στο σχηματισμό υδροξειδίων του σιδήρου μειώνοντας την καθαρότητα των σχηματιζόμενων σωματιδίων του μαγνητίτη ή του μαγκεμίτη. Προκειμένου να αποφευχθεί ο ανεπιθύμητος σχηματισμός του υδροξειδίου του σιδήρου, η σταθεροποίηση των σχηματιζόμενων σωματιδίων πραγματοποιείται με διάφορα πολυμερή που παίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων κυρίως μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Πρόσφατα παραδείγματα τέτοιων πολυμερών είναι διάφορα βιοπολυμερή όπως υδατάνθρακες

(δεξτράνη, χιτοσάνη), οι πρωτεΐνες, διάφορα συνθετικά πολυμερή όπως πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG), πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), πολυακρυλικό (PAA) και πολυμεθακρυλικό οξύ (PMAA).

Σε γενικές γραμμές, η μέθοδος της συγκαταβύθισης αποτελεί μια περισσότερο πολυσύνθετη τεχνική όχι μόνο λόγω της πολυπλοκότητας που παρουσιάζεται κατά την υδρόλυση στην χημική ισορροπία των εμπλεκόμενων δισθενών και τρισθενών ιόντων, αλλά επειδή το σχήμα το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους επηρεάζονται ισχυρά από πάρα πολλούς παραμέτρους, όπως το pH η συγκέντρωση των αλάτων του σιδήρου, η μεταξύ τους αναλογία Fe^{2+}/Fe^{3+} , το είδος των πρόδρομων ενώσεων (χλωρικά, νιτρικά), την ιοντική ισχύ του μέσου και τη θερμοκρασία αντίδρασης. Επίσης το είδος των παραγόντων που χρησιμοποιούνται για τη καταβύθιση των ιόντων και την σταθεροποίηση των σωματιδίων όπως για παράδειγμα δεξτράνη, PVP, κιτρικό οξύ κ.τ.λ. επηρεάζουν ισχυρά τη μορφολογία και τη κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων που είναι συνήθως ευρεία. Εκτός την ευρεία κατανομή μεγέθους, η μέθοδος της συγκαταβύθισης θα πρέπει να πραγματοποιείται σε ελεγχόμενες συνθήκες έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανεπιθύμητη οξειδωση. Η μαγνήτιση κορεσμού των σχηματιζόμενων σωματιδίων οξειδίων του σιδήρου κυμαίνεται από 25 - 66 emu/g (μέσο μέγεθος σωματιδίων 2-25 nm) και είναι πολύ μικρότερη από την τιμή μαγνήτισης κορεσμού του μακροσκοπικού υλικού που είναι 92 emu/gr. Αυτό οφείλεται στο μικρό μέγεθος των σωματιδίων, την διασπορά μεγέθους σε συνδυασμό ορισμένες φορές με την χαμηλή τους κρυσταλλικότητα.

Παρόλα αυτά, η μέθοδος της συγκαταβύθισης προτιμάται για την απλότητά της. Σε αυτή τη μέθοδο η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης είναι αρκετά μικρότερος συγκριτικά με άλλες όπως στην θερμόλυση και σε άλλες υδροθερμικές μεθόδους. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου της συγκαταβύθισης είναι η χρήση φιλικού προς το περιβάλλον διαλύτη (νερό) και η μεγάλη απόδοση της αντίδρασης που μπορεί να ελεγχθεί. Η μέθοδος της συγκαταβύθισης είναι επαναλήψιμη ενώ στα βασικά πλεονεκτήματα της τεχνικής αναφέρεται η δυνατότητα σύνθεσης νανοσωματιδίων σε ένα στάδιο που είναι διαλυτά σε υδατικά μέσα, βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή τους στην βιοϊατρική. Από τα βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταβύθισης είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, η σχετικά ευρεία κατανομή μεγέθους και η δυσκολία ελέγχου του σχήματος των σωματιδίων.

3.3.2 Θερμική αποικοδόμηση (thermal decomposition)

Η μέθοδος της θερμόλυσης βασίζεται στην γρήγορη πυρήνωση των σωματιδίων σε οργανικούς διαλύτες παρουσία μη-ιονικών τασενεργών μορίων όπως αλειφατικά οξέα,

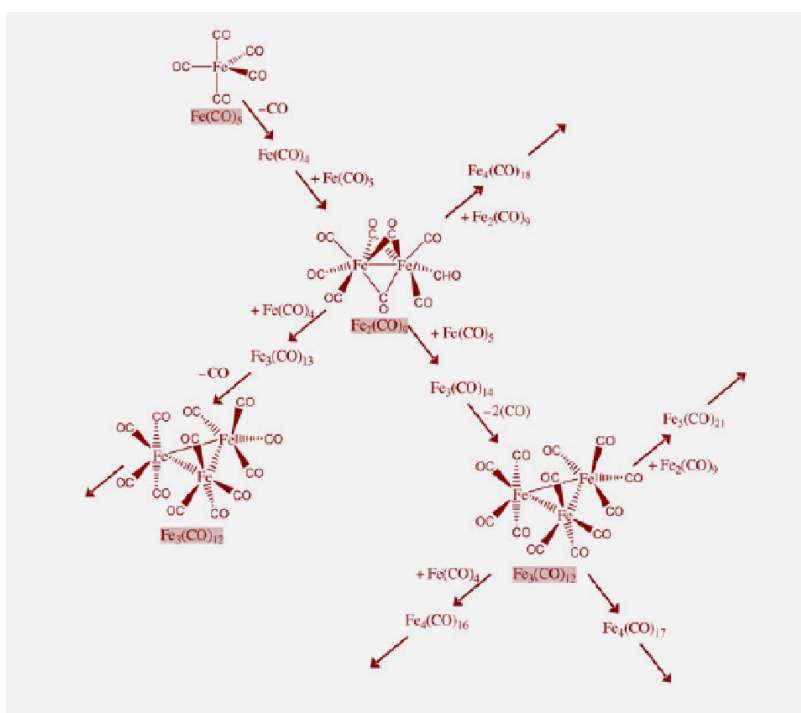
αμίνες και φωσφίνες και οδηγεί ελεγχόμενα στην σύνθεση νανοσωματιδίων με ομοιόμορφο μέγεθος και σχήμα. Αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο για την παρασκευή νανοσωματιδίων υψηλής ποιότητας καθώς τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου που παρασκευάζονται μέσω θερμολυτικής διάσπασης πρόδρομων ενώσεων σε υψηλή θερμοκρασία, είναι πολύ κρυσταλλικά και χαρακτηρίζονται από πολύ στενή κατανομή μεγέθους ($Sd < 5\%$). Βασικό πλεονεκτήμα της τεχνικής αυτής είναι η δυνατότητα ελέγχου του μεγέθους (3 - 50 nm)

Μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου μιας διασποράς (monodispersed) παρασκευάζονται συνήθως με θερμολυτική διάσπαση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων του σιδήρου όπως καρβονυλίων ($Fe(CO)_5$), οξικού εστέρα [$Fe(CH_3COO)_3$, $Fe(CH_3COO)_2$] ή/και σύμπλοκα Fe με ακετυλακετόνης [$Fe(acac)_2$ ή $Fe(acac)_3$]. Νανοσωματίδια που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της θερμόλυσης ποικίλουν σε μέγεθος από 3-50 nm.

Από τις παραπάνω συνηθισμένες πρόδρομες ενώσεις, το πεντακαρβονύλιο του σιδήρου $Fe(CO)_5$ είναι ιδιαίτερα ευέλικτο. Η θερμολυτική διάσπαση του $Fe(CO)_5$ οδηγεί μέσω ενός ενδιάμεσου σταδίου $Fe(CO)_4$, στο σχηματισμό πυρήνων $Fe_m(CO)_n$. Η περαιτέρω διάσπαση των $Fe(CO)_5$ πάνω στους ήδη σχηματιζόμενους πυρήνες οδηγεί κινητικά στον σχηματισμό άμορφων νανοσωματιδίων μεταλλικού Fe. Τέτοια νανοσωματίδια έχουν την τάση να οξειδώνονται εύκολα από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας ή/και άλλους οξειδωτικούς παράγοντες προς το σχηματισμό οξειδίων. Αυτή η προσέγγιση της θερμολυτικής διάσπασης έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την ανάπτυξη ομοιόμορφων και με στενή κατανομή μεγέθους, μαγνητικά νανοσωματίδια $\gamma - Fe_2O_3$ σε οκτυλεθαίρα και υπό την παρουσία ελαϊκού και λαουρικού οξέος. Σφαιρικά νανοσωματίδια $\gamma - Fe_2O_3$ μπορούν να παρασκευαστούν απ' ευθείας σε διάφορα μεγέθη 4-11 nm, εισάγοντας στο διάλυμα της αντίδρασης έναν οξειδωτικό παράγοντα όπως είναι το οξειδίου της τριμεθυλαμίνης (ή $(CH_3)_3NO$). Η παραπάνω σύνθεση πλεονεκτεί έναντι άλλων, λόγω της πολύ στενής κατανομής μεγέθους (περίπου 5%) των σωματιδίων που αποκτάται χωρίς να απαιτείται περαιτέρω διαδικασία επιλογής μεγεθών.

Μεγαλύτερα σε μέγεθος νανοσωματίδια $\gamma - Fe_2O_3$ με μέση διάμετρο 16 nm μπορούν επίσης να παρασκευαστούν με επιπλέον προσθήκη πρόδρομης ένωσης σύμφωνα με μια διαδικασία γνωστή ως seed-mediate growth. Από μαγνητικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με ψύξη των παραπάνω δειγμάτων σε θερμοκρασίες 5 - 300 K σε ένα υπεραγωγίμο μαγνητόμετρο κβαντικής συμβολής (SQUID) απουσία και παρουσία πεδίου (100 Oe) υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες ακινητοποίησης (T_B) ίσες με 25, 185 και 290 K όταν η διάμετρος των νανοσωματιδίων $\gamma - Fe_2O_3$ ήταν αντίστοιχα 4, 13 και 16 nm.

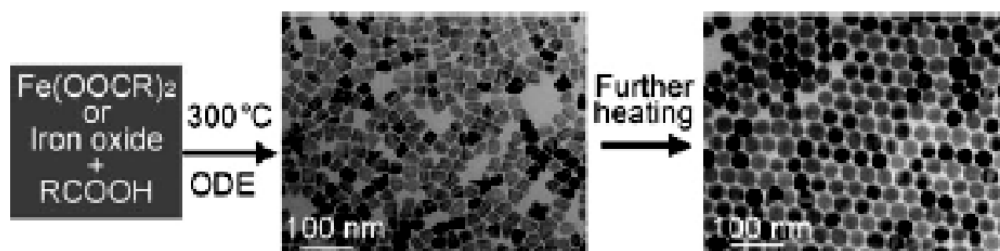
Μικρότερα σε μέγεθος μαγνητικά σωματίδια οξειδίων του σιδήρου Fe_2O_3 με μέση διάμετρο γύρω στα 3 nm μπορούν παρόμοια να παρασκευαστούν με θερμολυτική διάσπαση του $\text{Fe}(\text{CO})_5$ της 250 °C σε οκτυλαιθέρα αντικαθιστώντας το ελαϊκό οξύ με στεατικό (n-δεκαοκτανοϊκό) οξύ. Το στεατικό οξύ επιλέχθηκε διότι παρόλο που η ανθρακική του αλυσίδα είναι παρόμοια με εκείνη του ελαϊκού οξέος, δεν περιέχει στην δομή του διπλό δεσμό (C=O). Η διαφορά στη δομή που παρουσιάζεται μεταξύ των επιφανειοδραστικών μορίων είναι πιθανόν να επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο το στεατικό οξύ προσδένεται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη. Ομοιόμορφα νανοσωματίδια μιας κατανομής λαμβάνονται όταν η μοριακή αναλογία του στεατικού οξέος ως της το καρβονύλιο $\text{Fe}(\text{CO})_5$ είναι 3:2.



Εικόνα 3-5: Μηχανισμός αποσύνθεσης του πεντακαρβονυλικούσιδήρου $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Αυτές οι αντιδράσεις είναι αντιπροσωπευτικές για τα πρώτα στάδια και παρουσιάζουν την πολυπλοκότητα της αντίδρασης.

Ο Sun και ο Zeng, μόλις πριν μια δεκαετία ανέφεραν τη σύνθεση σφαιρικών νανοσωματιδίων μαγνητίτη (Fe_3O_4) με στενή κατανομή μεγέθους και μέση διάμετρο μικρότερη από 20 nm. Αυτά τα νανοσωματίδια συντίθενται σε υψηλή θερμοκρασία (έως και 400 °C) χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση σύμπλοκο τρισθενούς σιδήρου ακετυλακετόνης $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ αντί για $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε διφαινυλαιθέρα παρουσία αλκοόλης, 1,2-εξαδεκανοδιόλης και επιφανειοδραστικών μορίων ελαυλαμίνης και ελαϊκού οξέος. Ελέγχοντας της συνθήκες της αντίδρασης και την

αναλογία πρόδρομης ένωσης της της επιφανειοδραστικές ενώσεις παράγονται νανοσωματίδια Fe_3O_4 με ελεγχόμενο μέγεθος από 3 έως και 20 nm.



Εικόνα 3-6: Σχηματισμός νανοκρυστάλλων Fe_3O_4 . Φωτογραφίες από TEM σε διάφορα στάδια της θερμικής αποικοδόμησης.

Σε μια προσπάθεια να παρασκευαστούν απευθείας υδρόφιλα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου, διατηρώντας ταυτόχρονα τα πλεονεκτήματα των θερμολυτικών μεθόδων, αυτά παρασκευάζονται με θερμική διάσπαση πρόδρομων ενώσεων του σιδήρου σε ισχυρά πολικούς διαλύτες της είναι η 2-πυρολιδόνη. Η 2-πυρολιδόνη αναμειγνύεται με το νερό σχεδόν σε της της αναλογίες και χαρακτηρίζεται από υψηλό σημείο ζέσεως ($245\text{ }^\circ\text{C}$) που μπορεί να εγγυηθεί τη θερμική διάσπαση πρόδρομων ενώσεων του σιδήρου. Η διάσπαση πρόδρομης ένωσης $Fe(acac)_3$ οδηγεί στην σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη με μέση διάμετρο περίπου 5 nm , ενώ μεγαλύτερα σε μέγεθος σωματίδια ($\sim 11\text{ nm}$) μπορούν να παρασκευαστούν με επιπλέον προσθήκη πρόδρομης ένωσης (seed-mediate growth). Η 2-πυρολιδόνη εκτός από υψηλού σημείου ζέσεως διαλύτης λειτουργεί ταυτόχρονα και ως επιφανειοδραστική ένωση με το καρβονύλιο να σχηματίζει δεσμό με τα άτομα του σιδήρου στην επιφάνεια νανοσωματιδίων μαγνητίτη. Νανοσωματίδια μαγνητίτη που παρασκευάζονται με θερμική διάσπαση του $Fe(acac)_2$ σε 2-πυρολιδόνη, παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά ($H_c = 0$) με τιμές μαγνήτισης κορεσμού (M_s) 36 emu/g και 65 emu/g για αντίστοιχο μέγεθος σωματιδίων 5 και 11 nm .

3.4 Μαγνητική συμπεριφορά νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου

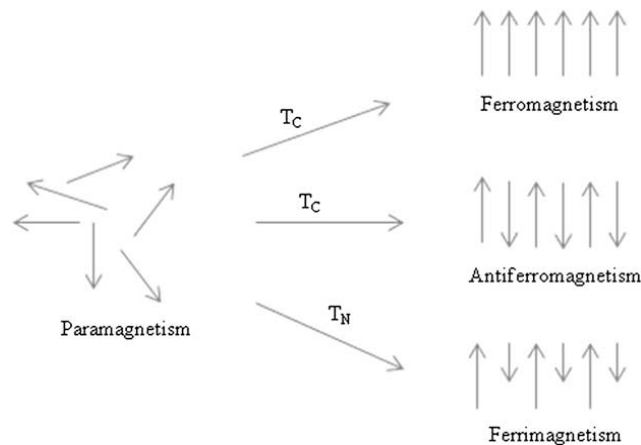
Ένα σημαντικό πλεονέκτημα για τα μαγνητικά νανοσωματίδια είναι ο υπερπαραμαγνητισμός, που τα διατηρεί σταθερά ακόμα και όταν το μαγνητικό πεδίο έχει απομακρυνθεί και δεν υφίσταται καμία δύναμη μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Το φαινόμενο του φερρομαγνητισμού είναι το αποτέλεσμα του αυθόρμιτου προσανατολισμού των spin των σωματιδίων. Συνεπώς, μακροσκοπικά, παρουσιάζεται μαγνητισμός ακόμα και όταν στα νανοσωματίδια αυτά δεν φαρμόζεται εξωτερικό

μαγνητικό πεδίο. Όταν τα φερομαγνητικά σωματίδια απομακρυνθούν από το πεδίο παρουσιάζουν ακόμα και τότε μόνιμη μαγνήτιση. Τα φερομαγνητικά υλικά όταν φτάσουν της διαστάσεις των ατόμων αρχίζουν πλέον να παρουσιάζουν φαινόμενα υπερπαραμαγνητισμού και όχι φερρομαγνητισμού [20]. Τα σιδηριμαγνητικά αυτά υλικά σε διαστάσεις κάτω των λίγων nm χαρακτηρίζονται ως υπερπαραμαγνητικά επειδή η θερμική ενέργεια επηρεάζει τη μαγνητική της ροπή ενώ παράλληλα συμβαίνει μηδενισμός της υστέρησης και του συνεκτικού πεδίου σε θερμοκρασίες άνω της θερμοκρασίας TB [22]. Σε νανοσωματίδια με μέγεθος κάτω των 15 nm, το φαινόμενο του φερρομαγνητισμού δεν μπορεί να παρατηρηθεί, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μόνιμη μαγνήτιση όταν στα νανοσωματίδια εφαρμοστεί κάποιο μαγνητικό πεδίο.

Νανοσωματίδια τα οποία δημιουργήθηκαν από οξείδια του σιδήρου συνήθως συμπεριφέρονται διαφορετικά σε κάποιο μαγνητικό πεδίο. Η συμπεριφορά της εξαρτάται από το μέγεθος της. Κάποιοι επιστήμονες παρατήρησαν ότι οι μαγνητικές ιδιότητες αλλάζουν όταν περνάμε από τα μικρόμετρα στα νανόμετρα. Για παράδειγμα, τα σωματίδια έχουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά όταν φτάσουν στα 6-15 nm και συμπεριφέρονται ως φερρομαγνήτες, όταν το μέγεθος του κόκκου φτάσει σε κάποια μικρόμετρα. Έρευνες έχουν δείξει ότι η μαγνητική συμπεριφορά των σωματιδίων εξαρτάται από την blocking temperature, δηλαδή τη θερμοκρασία που είναι στο όριο μεταξύ της κατάστασης φερρομαγνητισμού και υπερπαραμαγνητισμού και εξαρτάται πρωτίστως από το μέγεθος των σωματιδίων. Σωματίδια με χαμηλότερη blocking temperature παρουσιάζουν φαινόμενα υπερπαραμαγνητισμού, ενώ οι υψηλότερες blocking temperature δείχνουν τη φερρομαγνητική συμπεριφορά των σωματιδίων.

Παρά την αύξηση της υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων, όταν παρατηρείται μείωση στο μέγεθός της, έχει διαπιστωθεί μια εξασθένιση στην απόλυτη τιμή της μαγνήτισης κόρου, όταν το νανοσωματίδιο έχει μέγεθος 10 nm περίπου [21].



Εικόνα 3-7: Συσχέτιση της μαγνητικής συμπεριφοράς ως της τη θερμοκρασία.

3.5 Εφαρμογές νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια με καλή σταθερότητα έχουν μεγάλο ενδιαφέρον στην κατάλυση και σε εφαρμογές βιοτεχνολογίας και βιοϊατρικής. Ακόμα μπορεί να είναι πολύ χρήσιμα για το διαχωρισμό καταλυτών, πυρηνικών αποβλήτων, βιομηχανικών προϊόντων και κυττάρων.

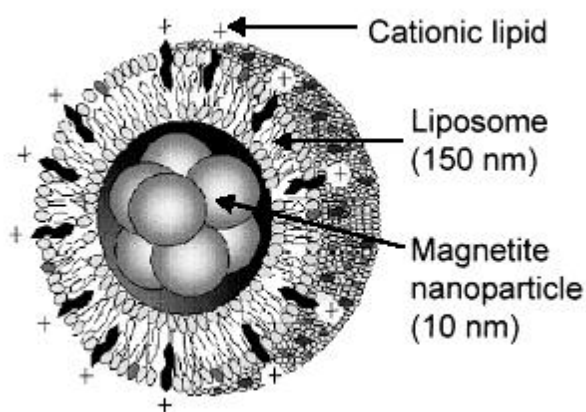
Όταν οι καταλύτες είναι σε υπομικρομετρικό μέγεθος η ανάκτηση των καταλυτών σε μια αντίδραση υγρής φάσης γίνεται πιο εύκολα με το μαγνητικό διαχωρισμό παρά με φιλτράρισμα και φυγοκέντρωση. Λόγω του μικρού της μεγέθους, οι μαγνητικά διαχωριζόμενοι καταλύτες συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαλυτότητας και ενεργητικότητας σε σχέση με τον απλό διαχωρισμό. Στα μαγνητικά νανοσωματίδια με δομή πυρήνα-φλοιού (core-shell) μπορούν να αναπτυχθούν νέοι καταλύτες. Αν ο φλοιός αποτελείται από καταλυτικά ενεργά στοιχεία, ο μαγνητικός πυρήνας προσφέρει δυνατότητα διαχωρισμού και επαναχρησιμοποίησης του καταλύτη. Συνήθως οι δομές πυρήνα-φλοιού είναι υπερπαραμαγνητικές σε θερμοκρασία δωματίου. Ένα παράδειγμα τέτοιου καταλύτη είναι τα νανοσωματίδια που έχουν κέλυφος πλατίνας και μαγνητικό πυρήνα κοβαλτίου.

Μια, ακόμη, εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η μεταφορά και διοχέτευση φαρμάκου σε σημεία που νοσούν. Η μαγνητική στόχευση, της ονομάζεται, περιλαμβάνει τη διοχέτευση μορίων φαρμάκου στα μαγνητικά νανοσωματίδια, τα οποία με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου το οδηγούν στο επιθυμητό σημείο όπου παραμένει μέχρι το πέρας της θεραπείας και μετά απομακρύνεται. Οι μαγνητικοί φορείς φαρμάκου έχουν τη δυνατότητα να μεταφέρουν μεγάλη ποσότητα φαρμάκου και έτσι επιτυγχάνουν μεγάλη τοπική συγκέντρωση ενώ αποφεύγουν την τοξικότητα και της παρελκόμενες συνέπειες

από της υψηλές δόσεις φαρμάκου σε άλλα μέρη του οργανισμού. Της, υπάρχουν πολλά ζητήματα που πρέπει να λυθούν, όσον αφορά το σύστημα μεταφοράς και διοχέτευσης φαρμάκου. Ζητήματα της το να είναι ελεγχόμενο το μέγεθος της σύνθεσης και η σταθερότητα των μαγνητικών νανοσωματιδίων, η βιοσυμβατότητα των επιστρώσεων (με πολυμερές ή πυριτικά), το δέσιμο του φαρμάκου, καθώς και παράμετροι φυσιολογίας.

Αξίζει της να αναφερθούμε στο ότι τα μαγνητικά νανοσωματίδια, σε αντίθεση με τα συμβατικών διαστάσεων σιδηρομαγνητικά υλικά στα οποία συνήθως παρουσιάζονται πολλαπλές μαγνητικές περιοχές, διαθέτουν μία μαγνητική περιοχή. Μια σημαντική εφαρμογή αυτό είναι της διατάξεις μνήμης για υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης πληροφορίας της μόνιμους μαγνήτες και τα σιδηρομαγνητικά ρευστά.

Τέλος, μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η υπερθερμία η οποία θεωρείται συμπληρωματική θεραπεία της χημειοθεραπείας, της ραδιοθεραπείας και της χειρουργικής ενάντια στον καρκίνο [23]. Η χρήση της βασίζεται στο γεγονός ότι όταν τα μαγνητικά νανοσωματίδια εκτίθενται σε ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, παράγουν θερμότητα λόγω της μαγνητικής υστέρησης, της εφηρέμησης Néel και Brown. Σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, δημιουργούνται επαγόμενα ρεύματα στα μαγνητικά αντικείμενα και σαν συνέπεια, παράγεται θερμότητα από το μαγνητικό υλικό. Έτσι, όταν ένα μαγνητικό υγρό εκτίθεται σε ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο τα σωματίδια γίνονται ισχυρές πηγές θερμότητας. Τα καρκινικά κύτταρα καταστρέφονται, καθώς είναι πολύ ευαίσθητα, σε θερμοκρασίες άνω των 41°C σε σύγκριση με τα ανθεκτικότερα υγιή κύτταρα που αντέχουν μέχρι του 45°C περίπου.



Εικόνα 3-8: Νανοσωματίδιο μαγνητίτη έχει σκεπαστεί από ουδέτερο λιπόσωμα προορισμένο για βιοϊατρικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Σύνθεση και επιμέρους θερμική κατεργασία των νανοσωματιδίων

4.1.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε, η σύνθεση δύο δειγμάτων νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου, υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η σύνθεση έλαβε χώρα σε οργανική φάση, με αναγωγική θερμική αποικοδόμηση μιας ευρέως χρησιμοποιούμενης οργανομεταλλικής ένωσης, ως πρόδρομης πηγής σιδήρου, της ακετυλακετόνης σιδήρου [Fe(acac)₃]. Η ένωση αυτή διασπάστηκε και ανάχθηκε σε υψηλή θερμοκρασία, παρουσία ελαϊκού οξέος (OA) και ελαϊκής αμίνης (Oam), ουσίες που έδρασαν τόσο επιφανειοδραστικά όσο και σαν διαλύτες. Τα νανοσωματίδια αναπτύχθηκαν κατά την αντίδραση της ακετυλακετόνης σιδήρου στο μίγμα ελαϊκού οξέος / αμίνης, με ελεγχόμενη θέρμανση της 220 °C και της 300 °C.

Το σχήμα και το μέγεθος των ληφθέντων νανοσωματιδίων καθορίστηκε από τον χρόνο παραμονής κατά τη θέρμανση των δειγμάτων της προαναφερόμενες θερμοκρασίες, αλλά και από την αναλογία OA και Oam, που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση.

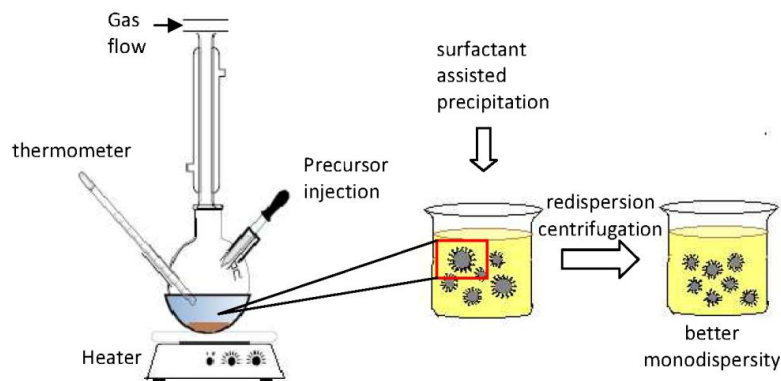
4.1.2 Παράμετροι σύνθεσης νανοσωματιδίων μέσω θερμικής αποικοδόμησης

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων του 1^{ου} δείγματος αναμείχθηκαν 1.4 g Fe(acac)₃ με 8 ml OA και 12 ml Oam, υπό ισχυρή ανάδευση σε τριλιμη σφαιρική φιάλη. Το προκύπτον μείγμα θερμάνθηκε της 120 °C, υπό ισχυρή ανάδευση για 2 ώρες. Έπειτα, το διάλυμα, παρουσία ατμόσφαιρας αργού, θερμάνθηκε της 220 °C για 30 λεπτά και μετά για άλλα 30 λεπτά της 300 °C, εφαρμόζοντας διάταξη επαναροής στο σύστημα.

Το τελικό διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφαιρώντας την πηγή θέρμανσης. Ακολούθησε η προσθήκη 20 ml αιθανόλης και τα σχηματισθέντα νανοσωματίδια διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση. Η διασπορά των νανοσωματιδίων έγινε σε εξάνιο και η κατακρήμνισή της με επιπλέον προσθήκη αιθανόλης για δεύτερο κύκλο διαχωρισμού. Το τελικό προϊόν παρέμεινε διεσπαρμένο σε εξάνιο.

Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων του 2^{ου} δείγματος χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα ακετυλακετόνης σιδήρου (1.4 g), αλλά η αναλογία OA : Oam ήταν διαφορετική και συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή επιλέχθηκαν ισομοριακές ποσότητες 10ml : 10 ml.

Επιπλέον, το σύστημα τώρα παρέμεινε της 220 °C για 1 ώρα και αντί για 30 λεπτά, ενώ στην θερμοκρασία των 300 °C, παρέμεινε το ίδιο χρονικό διάστημα, δηλαδή για 30 λεπτά. Η διαδικασία διαχωρισμού και παραλαβής του τελικού προϊόντος του 2^{ου} δείγματος που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς η ίδια με αυτή του 1^{ου} δείγματος, με τελική διασπορά και αποθήκευση των νανοσωματιδίων σε εξάνιο.



Εικόνα 4-1: Σχηματισμός αναπαράστασης της διάταξης της θερμικής αποικοδόμησης.

4.1.3 Βελτιστοποίηση ιδιοτήτων των τελικών δειγμάτων

Μετά την αρχική της σύνθεσή της, τα ληφθέντα δείγματα κατεργάστηκαν θερμικά με δύο διαφορετικούς τρόπους, με σκοπό να υποστούν συγκεκριμένες χημικές και δομικές μετατροπές, ώστε να ληφθούν δομές βελτιωμένων ιδιοτήτων, για χρήση της σε μελλοντικές, προηγμένες μαγνητικές και καταλυτικές εφαρμογές.

Πρώτη επιμέρους θερμική κατεργασία: Με ελεγχόμενη οξείδωση μέσω θερμικής ανόπτησης της 120 °C στην ατμόσφαιρα, για 90 λεπτά. Στη συνέχεια τα δείγματα αφέθηκαν στην ατμόσφαιρα, να επανέλθουν στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στόχος της ελεγχόμενης οξείδωσης κατά τη θερμική ανόπτηση ήταν η μετατροπή της μη-μαγνητικής φάσης FeO σε μαγνητική. Άρα οι παραμένουσες φάσεις στο υλικό θα είναι οι: Fe₃O₄, γ-Fe₂O₃.

Δεύτερη επιμέρους θερμική κατεργασία: Με αναγωγή σε φούρνο 500 °C, σε ατμόσφαιρα υδρογόνου για 60 λεπτά. Στη συνέχεια τα δείγματα ψύχθηκαν έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος εντός της ατμόσφαιρας υδρογόνου. Στόχος της αναγωγής σε ατμόσφαιρα υδρογόνου ήταν η δημιουργία της νανοςύνθετου συστήματος με φάσεις α-Fe και Fe₃O₄ / γ-Fe₂O₃.

4.2 Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων

4.2.1 Περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD)

Τα ακτινοδιαγράμματα περίθλασης των ακτίνων X των νανοσωματιδίων συλλέχθηκαν με χρήση περιθλασιμέτρου BrukerAXS D8 (CuK α radiation, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού ανάπτυξης των νανοσωματιδίων, σε μακροσκοπική κλίμακα (macrotexture) μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD). Οι παράμετροι σάρωσης που επιλέχθηκαν ήταν:

- Διαφορά δυναμικού: 40KV,
- Ένταση ρεύματος: 40mA,
- Βήμα σάρωσης της δέσμης: 0,01°/sec
- Χρόνος παραμονής σε κάθε μοίρα: 10sec
- Γωνιακό εύρος μετρούμενο σε γωνία 2 θ : 20° ως 80°

Ως δειγματοφορέας χρησιμοποιήθηκε πλακίδιο Si. Τα δείγματα αφού ξηράθηκαν σε γυάλινη επιφάνεια, συλλέχθηκαν και λειοτριβήθηκαν, με σκοπό την Παρασκευή όσο το δυνατόν μικρότερων σωματιδίων με τυχαίο προσανατολισμό των κρυσταλλογραφικών της επιπέδων. Στη συνέχεια η σκόνη τοποθετήθηκε σε βάση μονοκρυστάλλου πυριτίου (ο δειγματοφορέας που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλος για δείγματα μικρού όγκου), απλώθηκε ομοιόμορφα με χρήση αιθανόλης και τοποθετήθηκε εντός του περιθλασιμέτρου για ανάλυση.

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στην συνέχεια στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων που είναι μοναδικά για κάθε εξεταζόμενη ένωση. Ο προσδιορισμός της γίνεται μέσω της εξέτασης της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, σε της της γωνίες θ πρόσπτωσης επί της επιφάνειας της υλικού μονοχρωματικής ακτινοβολίας και την εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg, για εκείνες της γωνίες που παρατηρούνται φαινόμενα περίθλασης

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \cdot \theta$$

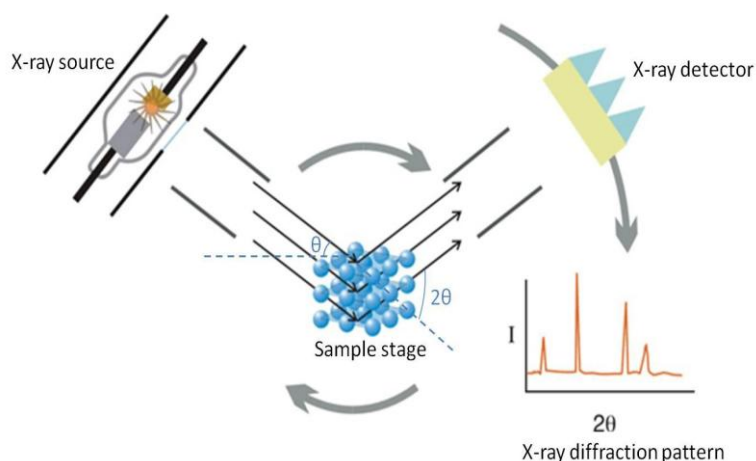
($n=1,2,3 \dots$ η τάξη περίθλασης)

Οι ακτίνες X παράγονται όταν ενέργεια κατάλληλης στάθμης χτυπά την ύλη. Στην συνέχεια η ύλη διεγείρεται και το αποτέλεσμα της αποδιέγερσης είναι η εκπομπή των ακτινών X. Τα γεγονότα που προηγούνται της εκπομπής ακτινοβολίας X είναι:

1. Ηλεκτρόνια αποβάλλονται από την K στοιβάδα ή ακόμα και από της της ενδιάμεσες στοιβάδες των ατόμων.
2. Ηλεκτρόνια ενδιάμεσων στοιβάδων καταλαμβάνουν της κενές ηλεκτρονιακές θέσεις της K ή των άλλων ενδιάμεσων στοιβάδων. Το άτομο σταθεροποιείται έτσι ενεργειακά αφού τα ηλεκτρόνια του ανακατανέμονται για να καταλάβουν τελικά την σταθερή ηλεκτρονιακή του κατάσταση.
3. Η ανακατανομή αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να εκπέμπεται ακτινοβολία X.

Στην περίθλαση των ακτινών X έχουμε μια μονοχρωματική ακτινοβολία επί του υλικού και μελετώνται τα διαφορετικά d των κρυστάλλων του υλικού μέσω της εξεταζόμενης ακτινοβολίας X που περιθλάται στο υλικό. Η σημασία περίθλασης έχει μεγάλο αναλυτικό ενδιαφέρον γιατί εφαρμόζεται στην μελέτη κρυσταλλικών υλικών που παράγουν περίθλαση ακτινών X. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν υπάρχουν δύο διαφορετικές κρυσταλλικές ενώσεις της οποίες οι αποστάσεις των επιπέδων των ατόμων της στον κρύσταλλο να είναι ανάλογες της της της κατευθύνσεις.

Τα αποτελέσματα περίθλασης οδηγούν στην αποκάλυψη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης. Οι ενώσεις μπορούν να αναλυθούν μόνο στην ελεύθερη κρυσταλλική μορφή της. Τα συμπεράσματα από τα ευρισκόμενα d οδηγούν στην ποιοτική ταυτοποίηση των ενώσεων.



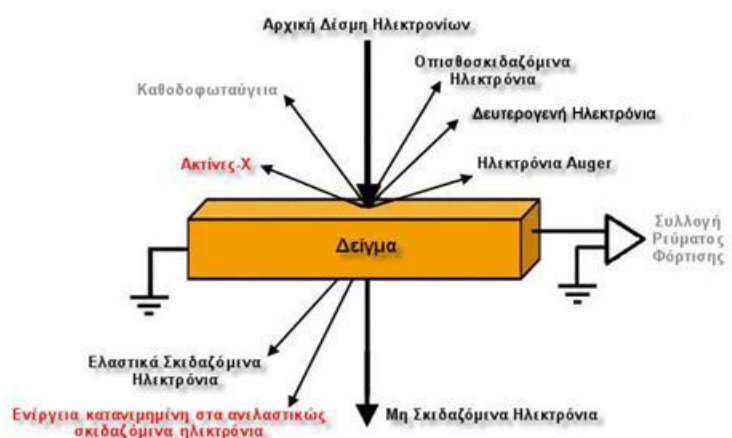
Εικόνα 4-2: Περιθλασίμετρο ακτίνων X και αρχή λειτουργίας του.

4.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

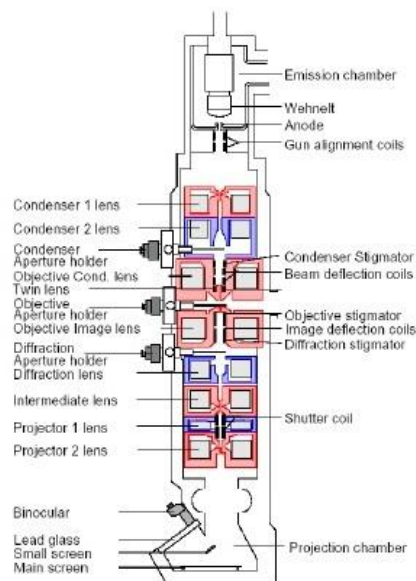
Τα διεσπαρμένα νανοσωματίδια σε εξάνιο εναποτέθηκαν σε πλέγμα χαλκού επικαλυμμένο με άμορφο άνθρακα ώστε να εξεταστούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης. Ο χαρακτηρισμός του μεγέθους και της μορφολογίας των νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης TEM, Philips EM 420, στο ερευνητικό κέντρο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μια τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μια συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM που τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση $r=1,21 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$, όπου το λ είναι το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων της δέσμης και το C_s είναι η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0,15-0,35nm.



Εικόνα 4-3: Ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και αρχή λειτουργίας του.



Εικόνα 4-4: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης

4.2.3 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA) / Διαφορική Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (DTG)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μεταβολή βάρους που υφίσταται μια ουσία όταν αυτή θερμαίνεται γραμμικά για μια χρονική περίοδο με συγκεκριμένο ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας της. Η μεταβολή του βάρους της ουσίας είναι αποτέλεσμα της θερμικής διάσπασής της (φυσική ή χημική διεργασία). Τα πτητικά προϊόντα διάσπασης απάγονται κατάλληλα μέσω της αδρανούς συνήθως φέροντος αερίου που ρέει συνεχώς στο χώρο θερμικής κατεργασίας της ουσίας πάνω από την ουσίας με σταθερή ροή.

Στην θερμοβαρουμετρία η μάζα της δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με την θερμοκρασιακή μεταβολή της, το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα απαγωγής των παραγομένων προϊόντων. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος μεταβάλλεται γραμμικά με τον χρόνο.

Η διαφορική καμπύλη της TGA δύναται να δώσει πληροφορίες που δεν είναι ορατές σε ένα TGA γράφημα και που θα ήταν σημαντικές για την ερμηνεία της μέτρησης. Η διαφορική θερμοβαρουμετρική ανάλυση αναπτύχθηκε από την ανάγκη να γίνονται πιο διακριτές οι μεταβολές σε σημεία που TGA αδυνατεί να ανιχνεύσει. Χρησιμοποιεί την 1^η παράγωγο της TGA ανάλυσης και άρα η πρώτη παράγωγος του διαγράμματος TGA δίνει το διάγραμμα DTG.

Οι μετρήσεις διαφορικής θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης έλαβαν χώρα με τη βοήθεια της συσκευής Mettler Toledo TGA/SDTA 851, της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας. Τα δείγματα θερμάνθηκαν για ένα θερμοκρασιακό εύρος από 25 °C μέχρι της 1180 °C, με σταθερό ρυθμό θέρμανσης 15 °C / min, σε ατμόσφαιρα αζώτου, με ροή αερίου 90 cm³/ min, απαλλαγμένη από διοξείδιο του άνθρακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίκων X

Από την μελέτη περιθλασιγράμματος ακτινοβολίας-X, πιστοποιήθηκε ότι η δομή της κυρίαρχης φάσης των δειγμάτων 1 και 2, αμέσως μετά τη σύνθεσή της, ταιριάζει με αυτή του σπινελίου του οξειδίου του σιδήρου. Στο ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X της εικόνας 5-1 παρατίθεται οι ανακλάσεις του μαγνητίτη, μαγκεμίτη και βουσίτη από βάση κρυσταλλογραφικών δεδομένων.

Από πλευράς χημικής δομής και στα δύο δείγματα συναντάται η κρυσταλλική δομή του βουσίτη (FeO), που είναι η μη-μαγνητική φάση του υπό εξέταση παρασκευασθέντος υλικού και οι δομές του μαγνητίτη (Fe₃O₄) και μαγκεμίτη (γ-Fe₂O₃), που είναι οι μαγνητικές φάσεις του.

Η ύπαρξη των μαγνητικών φάσεων που συνυπάρχουν με την μη-μαγνητική φάση των οξειδίων του σιδήρου στη σύσταση του υλικού, αποδίδεται στην μερική, επιφανειακή οξείδωση του βουσίτη, κατά την διαδικασία της σύνθεσης. Αυτή η επιφανειακή οξείδωση, είναι που προστατεύει και τα δείγματα της συγκεκριμένης δομής από περαιτέρω βαθιά οξείδωση, όταν αυτά εκτίθενται στην ατμόσφαιρα.

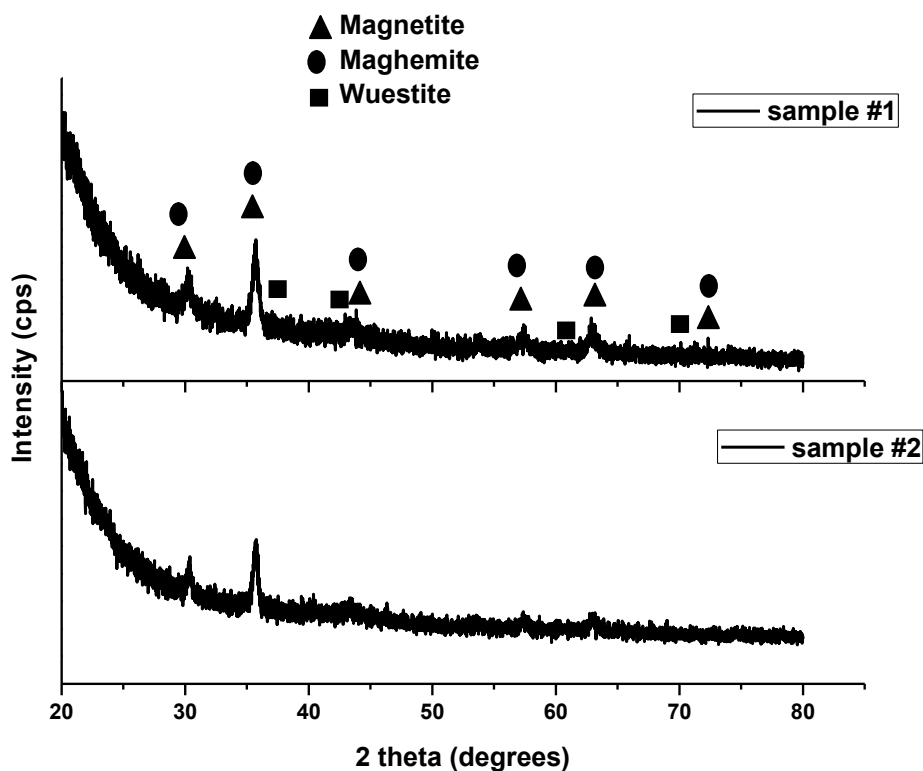
Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των νανοσωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Debye – Scherrer, βάσει της οποίας μπορεί να εκτιμηθεί το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων, από την διεύρυνση των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης.

$$t = \frac{K \lambda}{B \cos\theta_B}$$

όπου: t η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων, K η σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα της (~0.89), λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, B το εύρος της κορυφής στο μέσο του ύψους της (FWHM) και θ_B η γωνία Bragg.

Το ακτινοδιάγραμμα του 1^{ου} δείγματος εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερο εύρος κορυφών, ενώ του 2^{ου} πιο οξείες κορυφές. Παρότι η συγκεκριμένη εξίσωση εισαγάγει σφάλμα, δίνει μια αρκετά καλή εκτίμηση του μέσου μεγέθους, ειδικά όταν πρόκειται για μεγέθη της τάξης των 20nm και κάτω. Για την εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer επιλέχθηκε η ανάκλαση του διαγράμματος με τη μεγαλύτερη ένταση. Με εφαρμογή της εξίσωσης Scherrer, το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων του 1^{ου} δείγματος εκτιμήθηκε στα $6,7 \pm 0,7$ nm ενώ του 2^{ου} δείγματος στα $9,2 \pm 1,7$ nm.

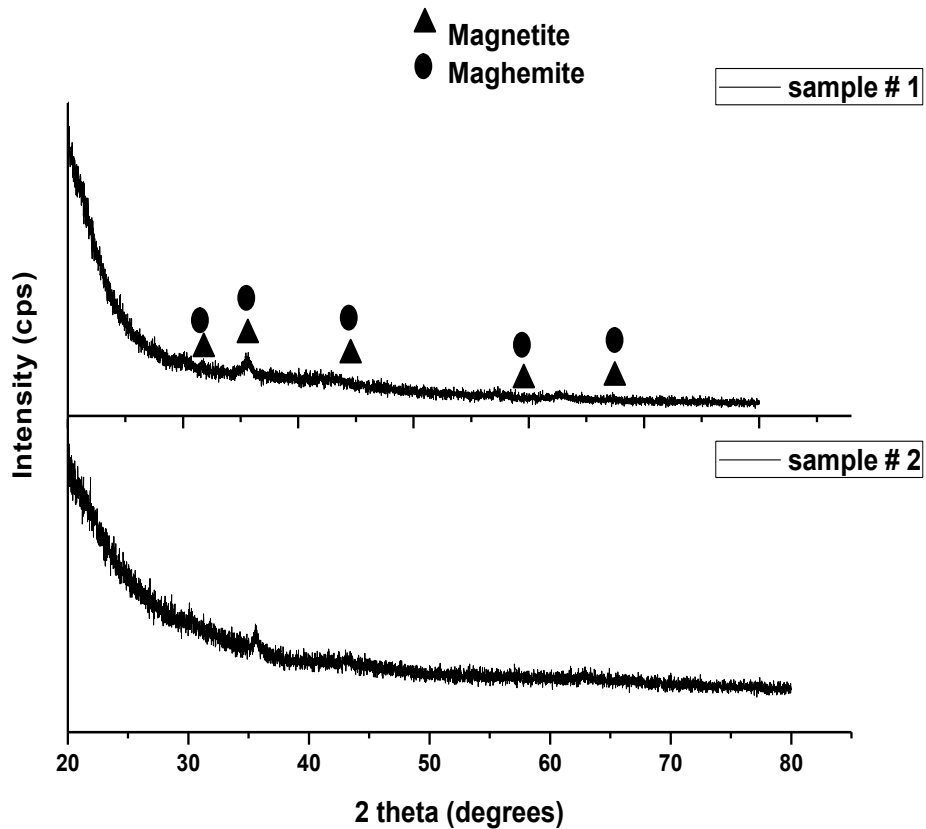
Σημειώνεται ότι η εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών από την XRD είναι αρκετά αξιόπιστη όταν πρόκειται για πολύ μικρούς κρυστάλλους, καθώς σε αυτά τα μεγέθη, η διεύρυνση των ανακλάσεων εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού των επαναλαμβανόμενων κρυσταλλικών επιπέδων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του οργάνου, άρα το σφάλμα στον υπολογισμό είναι πολύ μικρό.



Εικόνα 5-1: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, των δειγμάτων 1 και 2, μετά την σύνθεση της.

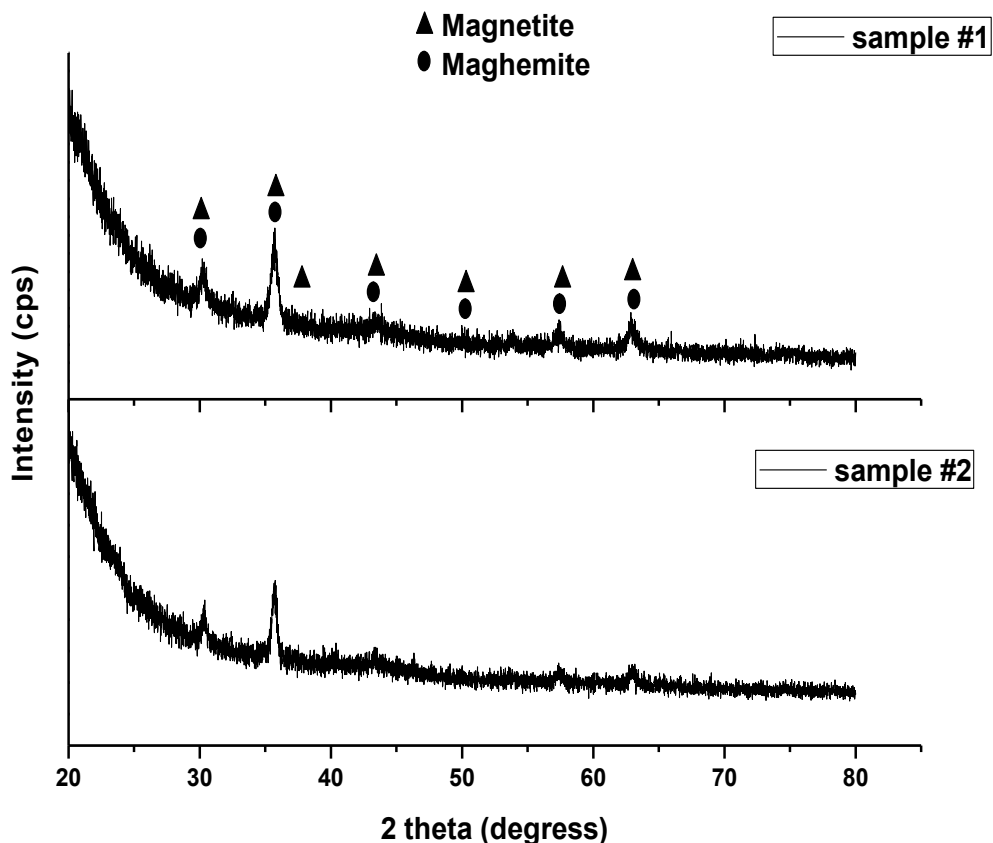
Αναφορικά με τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δύο δειγμάτων μετά την ελεγχόμενη οξειδωση της 120 °C , οι κύριες κορυφές που εμφανίζονται (αν και δυσδιάκριτες, λόγω, κυρίως, της φύσης της επιφάνειας του υλικού μετά την ανόπτηση, που επηρεάζει την περίθλαση των ακτίνων X πάνω στα κρυσταλλικά του επίπεδα) αντιστοιχούν, κατά κύριο λόγο, της κρυσταλλικές, μαγνητικές δομές Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$, που είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Σαφώς, δεν μπορεί κανείς να αποκλείσει το γεγονός, μέσα σε αυτές της κορυφές να επικαλύπτονται και πολύ μικρότερα ποσοστά μη-μαγνητικών φάσεων (FeO), που της είναι αμελητέα στο σύνολό της και σκοπίμως δεν απεικονίζονται στην ανάλυση των συγκεκριμένων φασμάτων.



Εικόνα 5-2: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, των δειγμάτων 1 και 2, μετά τη θερμική ανόπτηση της, της 120 °C

Από τη μελέτη των φασμάτων περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων μετά την αναγωγή της 500 °C, οι κορυφές παραπέμπουν σε κρυσταλλική δομή χωροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (bcc) και αντιστοιχούν της μαγνητικές φάσεις Fe_3O_4 / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Παρατηρείται αύξηση στην ένταση της δεύτερης κορυφής Fe_3O_4 / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, γεγονός που υποδηλώνει την αύξηση της κρυσταλλικότητας των υπό εξέταση δειγμάτων κατά την αναγωγή υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου της 500 °C, σε σύγκριση με της κορυφές των φασμάτων των δειγμάτων, μετά την θερμική οξείδωση της 120 °C.



Εικόνα 5-3: Ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, των δειγμάτων 1 και 2, μετά από θερμική αναγωγή της, της 500 °C.

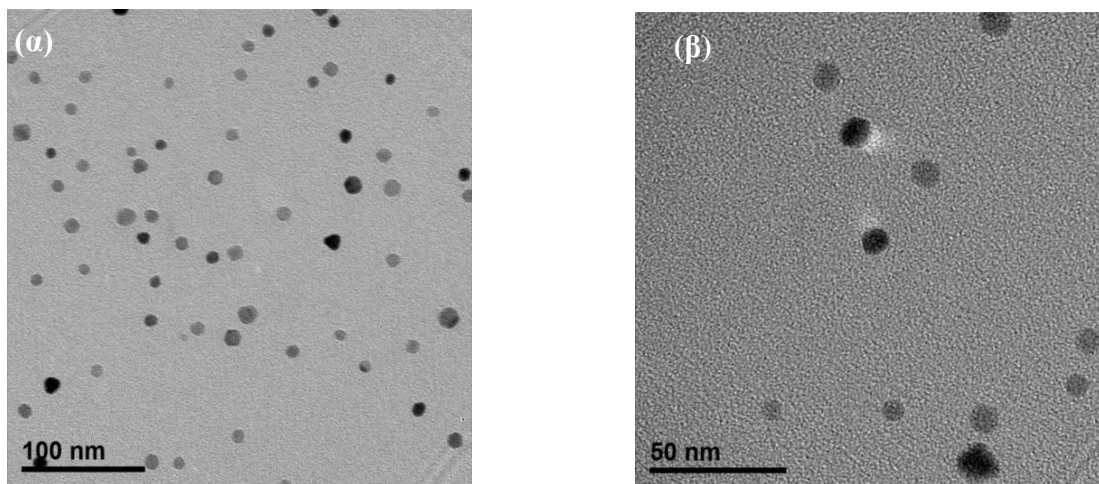
5.2 Εικόνες φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης

Η απεικόνιση με ηλεκτρονική μικροσκοπία παρέχει μια άμεση αποτύπωση της μορφολογίας των νανοσωματιδίων αλλά και των διατάξεων που σχηματίζουν. Τα νανοσωματίδια του δείγματος 1 εμφανίζουν, ως επί το πλείστον, πλειάδες νανοσωματιδίων, σφαιρικής μορφολογίας (εικόνα 5-4).

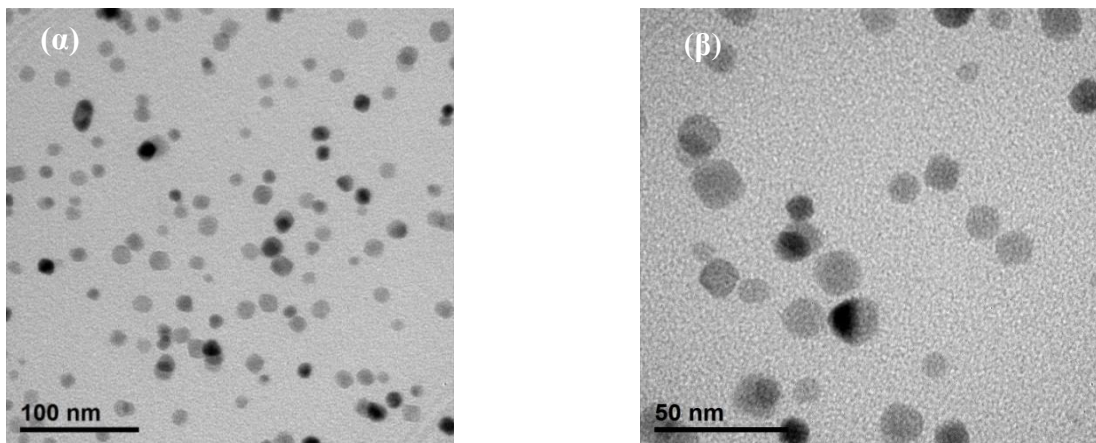
Αντίθετα, τα νανοσωματίδια του δείγματος 2 εμφανίζουν, ως επί το πλείστον, πλειάδες νανοσωματιδίων, πολυγωνικής μορφολογίας (εικόνα 5-5). Συγκεκριμένα παρατηρείται μία τάση σχηματισμού οκταέδρων στην πλειονότητα των σωματιδίων του δεύτερου δείγματος.

Η διαφορά που παρατηρείται στο σχήμα των νανοσωματιδίων των δύο δειγμάτων (σφαιρικά στην πρώτη περίπτωση έναντι πολυεδρικών στη δεύτερη περίπτωση) οφείλεται της διαφορετικές αναλογίες των διαλυτών – επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση της. Συγκεκριμένα, η παρουσία περίσσειας ελαϊκής αμίνης (12 ml) έναντι ελαϊκού οξέος (8 ml), κατά τη σύνθεση του υλικού του δείγματος 1,

ευνοεί την ανάπτυξη του κόκκου του υλικού σε όλα τα κρυσταλλικά επίπεδα στην επιφάνεια του πρωτοσχηματιζόμενου πυρήνα, δίνοντας έτσι σφαιρικά νανοσωματίδια. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός ότι η ελαϊκή αμίνη δρα ως ασθενέστερος υποκαταστάτης (ligand) σε σχέση με το ελαϊκό οξύ, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Παρατηρείται, λοιπόν μια παθητικοποίηση των κρυσταλλικών επιπέδων λόγω της εκλεκτικής χημειορρόφησης σε αυτά, που οδηγεί σε ασταθέστερα σύμπλοκα. Συνεπώς, η αμίνη χρειάζεται να υπερνικήσει χαμηλότερο ενεργειακό φράγμα, για να αποσυντεθεί κατά της πυρήνωση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση του δείγματος 2, όπου χρησιμοποιούνται ισομοριακές ποσότητες ελαϊκού οξέος / ελαϊκής αμίνης (10 ml / 10 ml), υπάρχει η αναγκαία και ικανή περιεκτικότητα ελαϊκού οξέος, για να ευνοήσει την ανάπτυξη του κόκκου της τη διεύθυνση $\langle 100 \rangle$ έναντι της διεύθυνσης $\langle 111 \rangle$, διεργασία που οδηγεί στην ανάπτυξη οκταεδρικών, κατά κύριο λόγο, νανοσωματιδίων.

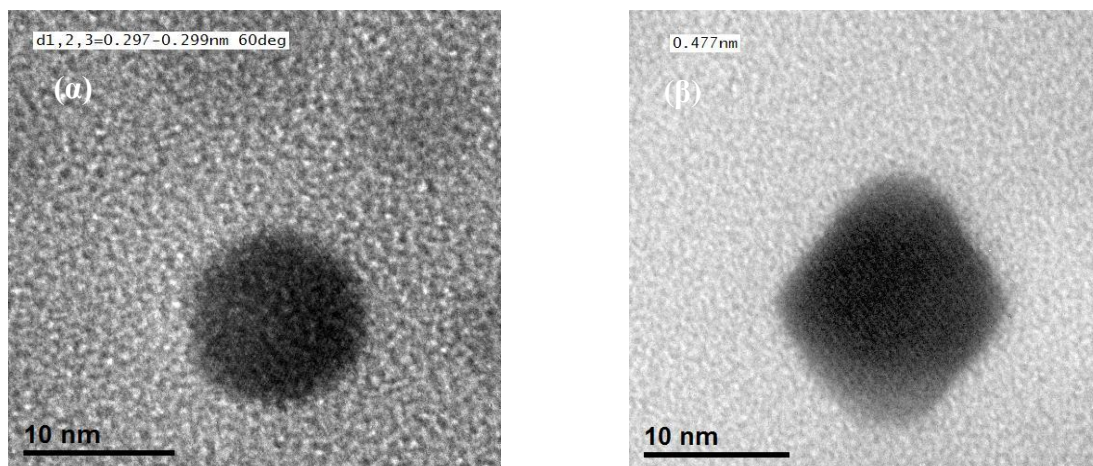


Εικόνα 5-4: Εικόνες φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το 1^ο δείγμα.



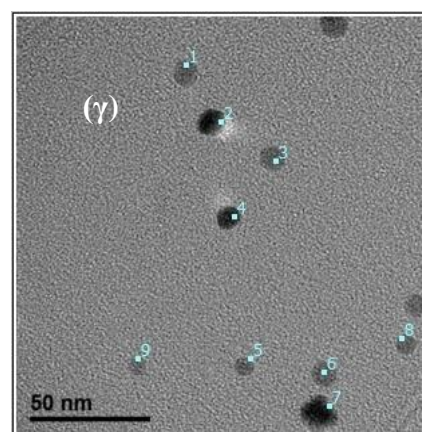
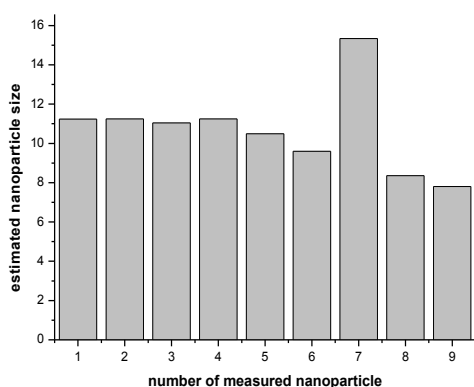
Εικόνα 5-5: Εικόνες φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το 2^ο δείγμα.

Από τις εικόνες TEM είναι δυνατό να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων για την κάθε περίπτωση ξεχωριστά. Από την κάθε εικόνα γίνεται μέτρηση της διαμέτρου των νανοσωματιδίων (εικόνα 5-6).

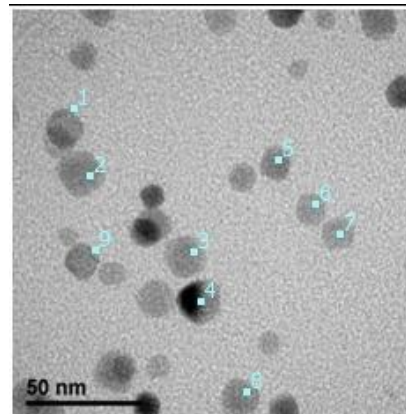
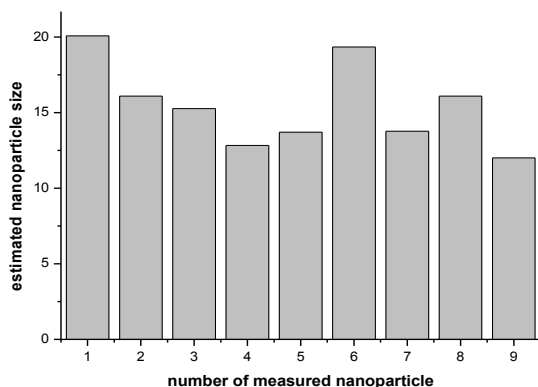


Εικόνα 5-6: Προσδιορισμός της διαμέτρου των νανοσωματιδίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης για το (α) 1^ο και (β) 2^ο δείγμα.

Η εκτίμηση του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων των δύο δειγμάτων προέκυψε από τη μελέτη σειράς διαδοχικών εικόνων TEM, από τις οποίες υπολογίστηκε ο μέσος όρος μεγέθους πενήντα, τουλάχιστον, νανοσωματιδίων. Ενδεικτικά, παρατίθενται, για κάθε δείγμα, μία αντιπροσωπευτική σειρά εικόνων.



Εκτίμηση μέσου μεγέθους νανοσωματιδίων για το 1^ο δείγμα: **10,71 ± 2,17 nm**



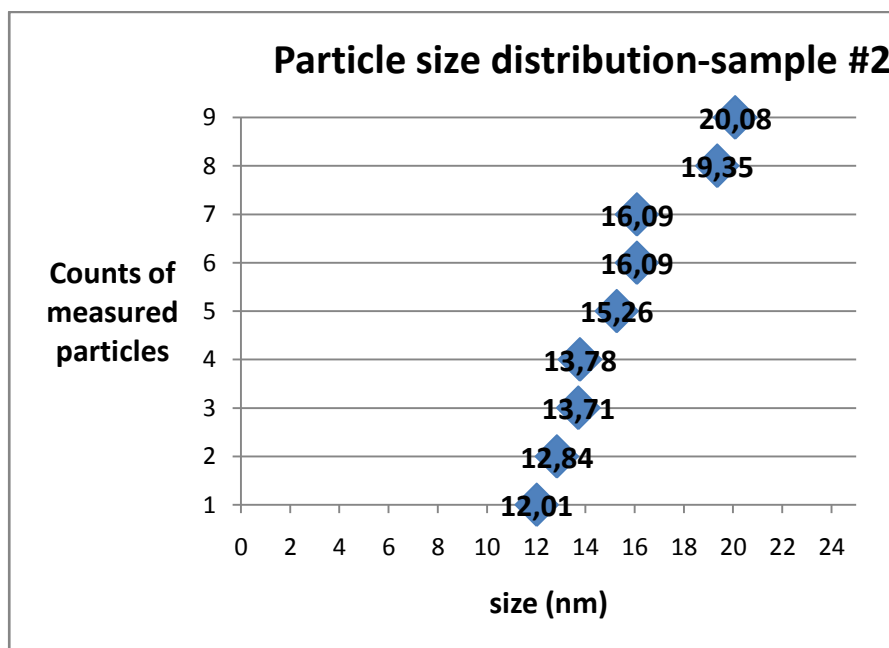
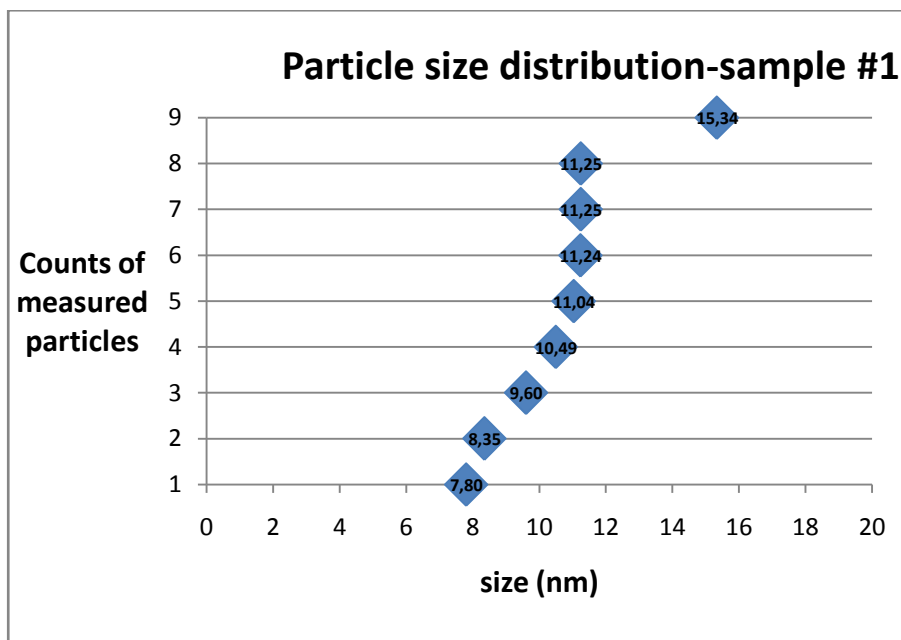
Εκτίμηση μέσου μεγέθους νανοσωματιδίων για το 2^ο δείγμα: **15,47 ± 2,78 nm**

Εικόνα 5-7: Προσδιορισμός του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων για το 1^ο και 2^ο δείγμα, μέσω των εικόνων φωτεινού πεδίου από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης.

Το αριθμητικό μέσο μέγεθος της υπολογίστηκε από τις εικόνες TEM για όλα τα δείγματα είναι αρκετά μεγαλύτερο από το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη της υπολογίστηκε εφαρμόζοντας την εξίσωση Scherrer σε κάθε δείγμα στα διαγράμματα XRD. Θα πρέπει πάντοτε να λαμβάνεται υπόψη, πως η εκτίμηση του μεγέθους μέσω της XRD εξαρτάται από τη μάζα ή τον όγκο των σωματιδίων, ενώ η αντίστοιχη μέτρηση από τη μικροσκοπία εξαρτάται από τον αριθμό της. Αυτό συνεπάγεται πως το μέγεθος από την XRD είναι συνήθως μεγαλύτερο από αυτό που προκύπτει από τη μικροσκοπία.

Τα νανοσωματίδια του δείγματος 1 εμφανίζονται να είναι, ως επί το πλείστον, σφαιρικού σχήματος, με μέση εκτίμηση μεγέθους $10,71 \pm 2,17$ nm. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια του δείγματος 2, εμφανίζονται να έχουν πολυεδρικό σχήμα, με μέση εκτίμηση μεγέθους $15,47 \pm 2,78$ nm. Συγκεκριμένα παρατηρείται μία τάση σχηματισμού οκταέδρων στην πλειονότητα των σωματιδίων του δεύτερου δείγματος. Αυτή η άποψη ενισχύεται και από τις παρατηρήσεις της σχετικής βιβλιογραφίας που ακολουθήθηκε ως βάση για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων των νανοϋλικών της παρούσας διπλωματικής εργασίας [30]. Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί, ότι η εκτίμηση του μέσου μεγέθους των δειγμάτων προέκυψε από τη μελέτη διαδοχικών εικόνων TEM, από τις οποίες μετρήθηκε συνολικά ο μέσος όρος μεγέθους πενήντα τουλάχιστον νανοσωματιδίων. Ενδεικτικά εδώ, παρατίθενται, για κάθε δείγμα, μία αντιπροσωπευτική σειρά εικόνων.

Ακολούθως, παρατίθενται, οι κατανομές μεγέθους των νανοσωματιδίων για καθένα από τα δύο δείγματα, της αυτά προέκυψαν από την προηγούμενη εκτίμηση μεγέθους, μέσα από της αντίστοιχες εικόνες TEM. Στην κατανομή αναπαρίστανται, γραφικά, τα αριθμημένα νανοσωματίδια που απεικονίζονται της εν λόγω εικόνες.



Εικόνα 5-8: Κατανομές του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Αν και ο λεπτομερής μηχανισμός ανάπτυξης των κόκκων των νανοσωματιδίων δεν είναι πλήρως κατανοητός, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η αναφερόμενη ελεγχόμενου μεγέθους σύνθεση, φέρει ομοιότητες με τη σύνθεση των νανοσωματιδίων οξειδίων

μετάλλων που περιλαμβάνουν στη σύνθεσή της σπάνιες γαίες, όπου και αυτή λαμβάνει χώρα παρουσία ελαϊκού οξέος και αμίνης.

Συμπερασματικά, ελέγχοντας την αναλογία των προαναφερόμενων επιφανειοδραστικών ουσιών κατά τη σύνθεση των διαφόρων κατηγοριών νανοσωματιδίων και εκμεταλλευόμενοι την διαφορετική σταθερότητα σχηματισμού συμπλόκων στην επιφάνεια των πρωτογενών πυρήνων της, δίνεται μια πολύ σημαντική δυνατότητα ελέγχου και καθορισμού του τελικού της σχήματος. Αυτό ανοίγει νέους δρόμους και στην τροποποίηση των ιδιοτήτων των εν λόγω νανοϋλικών, που έχει άμεσο αντίκτυπο της εφαρμογές της.

5.3 Θερμοβαρουμετρική (TGA) και Διαφορική Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (DTG)

Στα διαγράμματα της εικόνας 5-9, αναπαρίστανται η μείωση της μάζας των δειγμάτων νανοσωματιδίων συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας. Στα προφίλ της θερμοβαρουμετρικής και διαφορική θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται ως μαύρη, μπλε και κόκκινη καμπύλες, οι μεταβολές των TG, DTG και DTA, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 5-9(α), παρατηρούνται δύο διακριτές θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν σε απώλεια βάρους. Η πρώτη περιοχή αναφέρεται στο θερμοκρασιακό εύρος 200 – 480 °C. Η απώλεια βάρους οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά ή ασθενώς συνδεδεμένων (με χαμηλή ενέργεια δεσμού) μορίων του συστήματος ελαϊκού οξέως – ελαϊκής αμίνης. Η δεύτερη περιοχή αναφέρεται στο θερμοκρασιακό εύρος 500 – 800 °C. Η απώλεια βάρους οφείλεται τόσο στην απομάκρυνση των χημοροφημένων μορίων του συστήματος ελαϊκού οξέως – ελαϊκής αμίνης, όσο και στην σταδιακή απώλεια των οξυγόνων, κατά το μετασχηματισμό των φάσεων των οξειδίων του σιδήρου, με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Πάνω από της 570 °C, αναμένεται ο μετασχηματισμός των μαγνητικών φάσεων $Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3$ στη θερμοδυναμικά σταθερή φάση του βουστίτη (FeO). Παράλληλα, ο βουστίτης αναμένεται να απωλέσει το οξυγόνο του, πάνω από της 700 °C, καθώς η θερμική ανάλυση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα αζώτου, απουσία οξυγόνου.

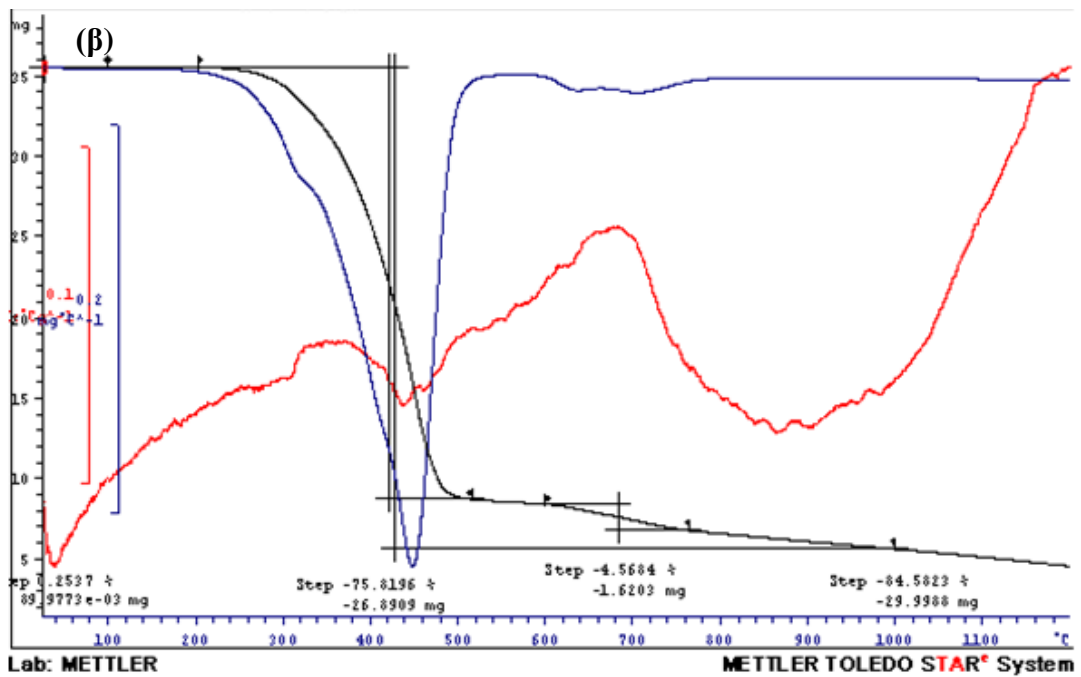
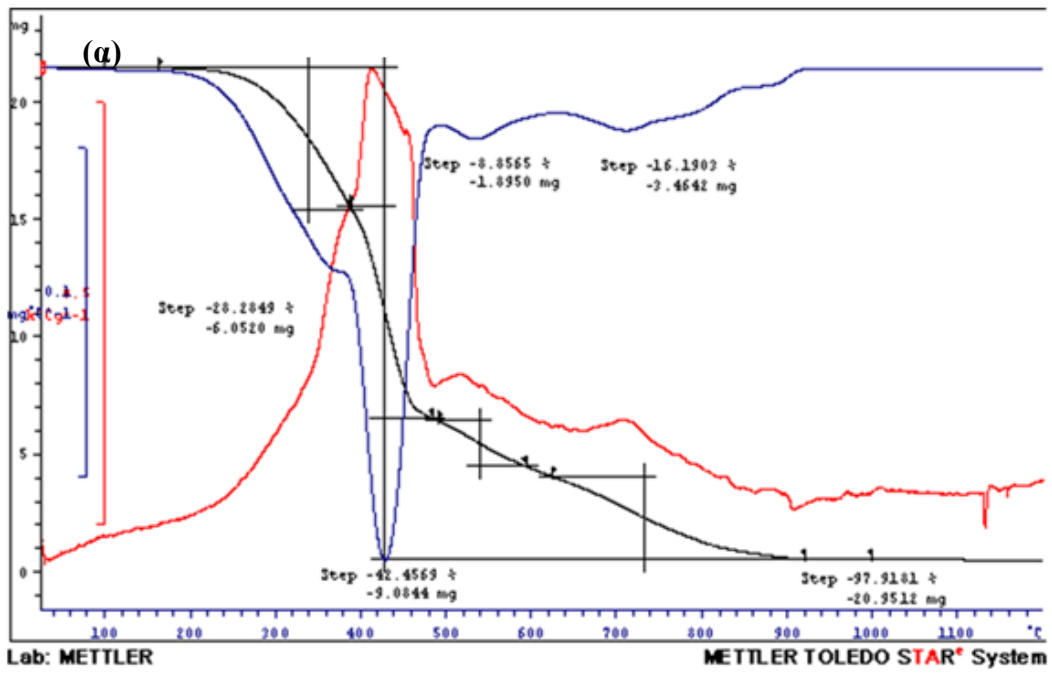
Εφόσον η καρβοξυλομάδα του ελαϊκού οξέος έχει ισχυρότερη χημική συγγένεια από ότι η αμινομάδα της ελαϊκής αμίνης με το σίδηρο, τα νανοσωματίδια προσροφούν την ελαϊκή αμίνη με χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης.

Από το προφίλ της διαφορικής θερμικής ανάλυσης παρατηρείται ότι, στο υψηλό θερμοκρασιακό εύρος, λαμβάνουν χώρα δύο επιμέρους διακριτά φαινόμενα συμπύκνωσης που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις του ελαϊκού οξέος και της ελαϊκής αμίνης με ζευγάρια δισθενούς ή / και τρισθενούς σιδήρου. Έχει ήδη αναφερθεί και αποδειχθεί η ύπαρξη δεσμών μεταξύ της επιφάνειας νανοσωματιδίων και επιφανειοδραστικής ουσίας [27], οι οποίοι μπορεί να είναι είτε ασθενείς δεσμοί Van Der Waals είτε δεσμού υδρογόνου [28].

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 5-9(β), παρατηρούνται δύο διακριτές θερμοκρασιακές περιοχές, οι οποίες αντιστοιχούν σε απώλεια βάρους. Η πρώτη περιοχή αναφέρεται στο θερμοκρασιακό εύρος 200 – 500 °C. Η απώλεια βάρους οφείλεται στην απομάκρυνση των φυσικά ή ασθενώς συνδεδεμένων (με χαμηλή ενέργεια δεσμού) μορίων του συστήματος ελαϊκού οξέως – ελαϊκής αμίνης. Η δεύτερη περιοχή αναφέρεται στο θερμοκρασιακό εύρος 600 – 800 °C. Η απώλεια βάρους οφείλεται τόσο στην απομάκρυνση των χημοροφημένων μορίων του συστήματος ελαϊκού οξέως – ελαϊκής αμίνης, όσο και στην σταδιακή απώλεια των οξυγόνων, κατά το μετασχηματισμό των φάσεων των οξειδίων του σιδήρου, με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Παρατηρώντας την ανάλυση DTA (μπλε καμπύλη), γίνεται αντιληπτό ότι η τήξη στο δεύτερο δείγμα είναι ευκολότερη, συγκριτικά με το πρώτο δείγμα. Επιπροσθέτως, δεν παρατηρούνται κορυφές μερικού ανασχηματισμού και οξείδωσης, της υποδηλώνουν οι κορυφές εξωθέρμου στην εικόνα 5-9(α).

Της προκύπτει από τη μέτρηση, συμπεραίνεται ότι το υλικό του πρώτου δείγματος και άρα τα νανοσωματίδια μικρότερου μεγέθους (σφαιρικά νανοσωματίδια) εμφανίζουν μεγαλύτερη συνολική απώλεια βάρους από ότι τα οκταεδρικά, μεγαλύτερα σε μέγεθος νανοσωματίδια του δεύτερου δείγματος. Τα σφαιρικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερη πυκνότητας επικάλυψης των επιφανειοδραστικών ουσιών (ελαϊκό οξύ – ελαϊκή αμίνη) στην επιφάνεια νανοσωματιδίου και μεγαλύτερο ποσοστό των φυσικά προσροφημένων ή ασθενώς χημοροφημένων μορίων των ουσιών αυτών (περίσσεια ελαϊκής αμίνης έναντι ελαϊκού οξέος στο πρώτο δείγμα). Ακριβώς για το λόγο αυτό, απομακρύνονται, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της, της χαμηλότερες κιάλας θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης του υλικού.



Εικόνα 5-9: Θερμογράφημα των δειγμάτων (α) 1 και (β) 2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση δύο δειγμάτων νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου, με τη μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης της πρόδρομης οργανομεταλλικής ένωσης ακετυλακετόνη σιδήρου, παρουσία των επιφανειοδραστικών ουσιών ελαϊκού οξέος / ελαϊκής αμίνης, σε διαφορετικές αναλογίες.

Αμέσως μετά τη σύνθεση των δύο δειγμάτων, συνυπάρχει η πρωταρχικά σχηματιζόμενη, μη-μαγνητική φάση του βουστίτη (FeO) με της μαγνητικές φάσεις του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (Fe₃O₄ / γ-Fe₂O₃), εξαιτίας της επιφανειακής οξειδωσης. Της επιβεβαιώνεται από τα ακτινοδιαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X στα δύο δείγματα, η διεύρυνση των κορυφών της είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των νανοσωματιδίων της.

Μελετώντας τη μορφολογία των νανοσωματιδίων των δύο δειγμάτων μέσω των μικρογραφιών TEM, παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια του πρώτου δείγματος είναι κατά, κύριο λόγο, σφαιρικά, με στενότερη κατανομή μεγέθους, ενώ τα νανοσωματίδια του δεύτερου δείγματος εμφανίζουν πολυγωνικό (οκτεδρικό) σχήμα, με ετερογένεια στην κατανομή της. Η διαφορά στη μορφολογία των νανοσωματιδίων των δύο δειγμάτων αποδόθηκε της διαφορετικές αναλογίες των διαλυτών – επιφανειοδραστικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση της, λόγω της διαφοράς της ενέργειας σύνδεσής της, στα κρυσταλλικά επίπεδα της επιφάνειας των πρωτογενών πυρήνων των νανοσωματιδίων. Συνεπώς, ελέγχοντας την αναλογία των επιφανειοδραστικών ουσιών κατά τη σύνθεση των διαφόρων κατηγοριών νανοσωματιδίων, δίνεται μια πολύ σημαντική δυνατότητα ελέγχου και καθορισμού του τελικού της σχήματος και μεγέθους.

Η απώλεια βάρους που παρατηρείται στα φάσματα Θερμοβαρυμετρίας / Διαφορικής Θερμικής ανάλυσης είναι εμφανής σε σε δύο διακριτές θερμοκρασιακές περιοχές. Η απώλεια βάρους στη κατώτερη θερμοκρασιακή περιοχή (200 – 480 °C για το πρώτο δείγμα και 200 – 500 °C για το δεύτερο) αποδόθηκε στην αποβολή μορίων ελαϊκού οξέως άνευ χημορόφησης ή ακόμη και σε ελαϊκό οξύ με χαμηλή ενέργεια δεσμού χημορόφησης. Αντίστοιχα, η απώλεια βάρους στην περιοχή υψηλότερης θερμοκρασίας (500 – 800 °C για το πρώτο δείγμα και 600 – 800 °C για το δεύτερο) αποδόθηκε τόσο στην αποσύνδεση μορίων ελαϊκού οξέως χημοροφημένων μορίων όσο και στην σταδιακή απώλεια των οξυγόνων κατά την μεταβολή των φάσεων των οξειδίων του σιδήρου, με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Της προκύπτει από τη μέτρηση, συμπεραίνεται ότι το υλικό του πρώτου δείγματος και άρα τα νανοσωματίδια μικρότερου μεγέθους (σφαιρικά νανοσωματίδια) εμφανίζουν μεγαλύτερη συνολική απώλεια βάρους από ότι τα οκταεδρικά, μεγαλύτερα σε μέγεθος νανοσωματίδια του δεύτερου δείγματος.

Τα σφαιρικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, γεγονός που οδηγεί σε υψηλότερη πυκνότητας επικάλυψης των επιφανειοδραστικών ουσιών (ελαϊκό οξύ – ελαϊκή αμίνη) στην επιφάνεια νανοσωματιδίου και μεγαλύτερο ποσοστό των φυσικά προσροφημένων ή ασθενώς χημοροφημένων μορίων των ουσιών αυτών (περίσσεια ελαϊκής αμίνης έναντι ελαϊκού οξέος στο πρώτο δείγμα). Ακριβώς για το λόγο αυτό, απομακρύνονται, κατά το μεγαλύτερο ποσοστό της, της χαμηλότερες κίολας θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της θερμικής ανάλυσης του υλικού.

Τα δείγματα που συντέθηκαν μέσω θερμικής αποικοδόμησης υπέστησαν δύο στάδια θερμικής κατεργασίας: θερμική ανόπτηση της 120 °C και τη θερμική αναγωγή της 500 °C, παρουσία υδρογόνου. Και της δύο περιπτώσεις παρατηρούνται οι προαναφερόμενες μαγνητικές φάσεις (Fe_3O_4 / $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Το συστήματος κρυστάλλωσης των ληφθέντων νανοσωματιδίων, τόσο αμέσως μετά τη σύνθεσή της, όσο και μετά το πρώτο στάδιο της θερμικής ανόπτησης, είναι, της αναμένεται, εδροκεντρωμένο κυβικό (FCC). Αντίθετα, μετά τη θερμική αναγωγή της της 500 °C, παρατηρείται ότι οι κορυφές παραπέμπουν σε κρυσταλλική δομή χωροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (BCC).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

- Ολοκλήρωση της ανάλυσης TEM και στα δείγματα μετά την ελεγχόμενη οξείδωση της 120 °C και τη θερμική αναγωγή της 500 °C, όπου αναμένεται να επιβεβαιώσουν καμία ή ασήμαντου βαθμού αλλαγή στη μορφολογία των νανοσωματιδίων στην πρώτη περίπτωση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τον σχηματισμό του σύνθετου νανοσωματιδίου Fe-Fe₃O₄ /γ-Fe₂O₃.
- Με βάση τα παραπάνω, συσχέτιση του ελέγχου του μεγέθους, της δομής και του σχήματος του τελικού νανοσωματιδίου με τον έλεγχο και τη ρύθμιση των μαγνητικών ιδιοτήτων αυτού. Μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς των ληφθέντων νανοσωματιδίων, μέτρηση των μαγνητικών της ιδιοτήτων και διάκριση της μέγιστης μαγνητικής ροπής του νανοςύνθετου συστήματος Fe-Fe₃O₄ / γ-Fe₂O₃ ως πολλά υποσχόμενη για προηγμένες μαγνητικές και καταλυτικές εφαρμογές.
- Ενδεδειγμένη έρευνα και επαναλαμβανόμενες εργαστηριακές δοκιμές με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών των διαφόρων σταδίων της χημικής σύνθεσης των νανοσωματιδίων, που θα εξασφαλίσουν την επαναληψιμότητα, την καλύτερη κατανομή μεγέθους κόκκων και επομένως την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των εν λόγω νανοκόνεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] ASTM E 2456-06, Terminology for Nanotechnology, ASTM International, (2006).
- [2]-[8] Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria Core/shell nanoparticles
- [9] Fowler M Historical Beginnings of theories of electricity and magnetism
- [10] Gilbert W De Magnete
- [11] Maxwell J.C A treatise on electricity and magnetism
- [12] Cullity B.C. Introduction to magnetic materials
- [13] Ε. Παπαδημητράκη Χλιγκλία: Ηλεκτρομαγνητισμός
- [14] Laurence Comstock R. Introduction to magnetism and magnetic recording
- [15] Kodama R.H J.Magn.Magn meter 200,359
- [16] Pankhurst Q.A Connolly A.J Jones
- [17] Cornell R.M Schwertmann U. “The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences and uses” (2003)
- [18] Grau-Crespo R. Al –Baitai A.Y Saadoune J. DeLeeuw N.H. (2010) J.Phys. Condens Matter 22,255401
- [19] Braun P.B Nature 170 1123
- [20] Bacri J.C Perzynski R. Salin D .Cabuil V. Massart R. (1986) “Journal of Magnetism and Magnetic Materials 62,36
- [21] R.F. Ziolo E.P. Giannelis B.A. Weinstein M.P. O’Horo B.N Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell and D.R Huffman “Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline gamma-Fe₂O₃ -A new optically transparent magnetic material” Science vol. 257, pp 219-223 Sep. 1992
- [22] Papell S. (1965) “Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles” U.S patent 3,215,572
- [23] Kittel C. “Physical Theory of Ferromagnetic Domains” Reviews of Modern Physics volume

- [24] Givold D., Lu Q., Rossignol M.F. “Science and Technology of Nanostructured Materials”
- [25] Goya G.F., Grazu V., Ibarra M.R. (2008) *Current Nanoscience* 4,1-16
- [26] Simioni A.R., Primo F.L., Machado A., Guerrero, Lacava M., Morais P.C., Tedesco A.C. (2007) *Transactions on Magnetics* Vol 43 ,No6
- [27] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C.N. Sukenik, and G. Markovich, *Langmuir* 2001, 17, 7907-7911.
- [28] Antipas, G. S. E., Statharas, E., Tserotas, P., Papadopoulos, N. & Hristoforou, *ChemPhysChem* 14 (2013) 1934–1942.
- [29] Ling Zhang, Rong He, Hong-Chen Gu, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2611–2617.
- [30] Yanglong Hou, Zhichuan Xu and Shouheng Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 6329 –6332.
- [31] Kartsonakis I., Papadopoulos N., Tserotas P., Svec P., *Key Engineering Materials* 543 (2013) 468-471.