



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

# **ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΓΙΑΝΝΟΥΛΗ**

Διπλωματούχου Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ**

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2012**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):  
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

# ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΓΙΑΝΝΟΥΛΗ**

Διπλωματούχου Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

ΕΥΑΓΓ. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘ. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2012

*Copyright © Χριστίνα Γιαννούλη, 2012*  
*Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved*

**Φύσις κρύπτεσθαι φιλεί**  
Ηράκλειτος

Μεταφράζεται συνήθως ως:

*Η Φύση αγαπάει να κρύβει τον εαυτό της.*

Αλλά σωστότερη μετάφραση θα ήταν:

*Το κρυπτόν συνοδεύει τη Φύση ή*

*Το κρυπτόν παραμένει με τη Φύση, ως ένας φίλος ή*

*Ο σύντροφος της Φύσης είναι η απόκρυψη ή πιο λογοτεχνικά*

*Η Φύση επιδιώκει από τη φύση της να παραμείνει ένα μυστήριο.*

Ο Λόγος βέβαια την αποκαλύπτει.

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος του τμήματος Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, ΔΠΜΣ “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών” υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ευάγγελου Χριστοφόρου. Η μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Με το πέρας της μεταπτυχιακής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν με κάθε τρόπο στην ολοκλήρωσή της.

- ◆ Τον κύριο Ευάγγελο Χριστοφόρου, καθηγητή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, για την ανάθεση του θέματος και την καθοδήγησή του καθ’ όλη την διάρκεια ολοκλήρωσης του καθώς και για την άριστη συνεργασία.
- ◆ Την κυρία Μ. Όξενιουν – Πετροπούλου, Καθηγήτρια Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ και την κυρία Αθηνά Τσετσέκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, ως μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές τους.
- ◆ Το διοικητικό συμβούλιο του Ιδρύματος Μποδοσάκη για την επιλογή εμού ως υπότροφο του ιδρύματος καθώς η βοήθεια του οποίου υπήρξε καθοριστική για την συνέχιση των σπουδών μου σε μεταπτυχιακό επίπεδο.

Ακολούθως, ευχαριστώ με την σειρά συμβολής τους στις πειραματικές διαδικασίες, τους:

- ◆ Τον διδάκτορα κ. Νικόλαο Παπαδόπουλο για την παρεχόμενη βοήθεια και τις συμβουλές του κατά την παρασκευή των κόνεων καθώς και για κάθε δυσκολία που ανέκυπτε.
- ◆ Τις κυρίες Θεοδώρα Περράκη, καθηγήτρια Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, και Μαρία Περράκη λέκτορα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, για την εξαιρετική συνεργασία και την πολύτιμη βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων FTIR ΚΑΙ RAMAN αντίστοιχα καθώς και για την περαιτέρω ανάλυση των πληροφοριών αυτών.
- ◆ Τον κύριο Νικόλαο Μπούκο, ερευνητή Β’ του εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Νανοϋλικών που ανήκει στο Ερευνητικό Κέντρο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, για την πολύτιμη βοήθεια του στην ταυτοποίηση των κόνεων με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία.
- ◆ Τον κύριο Πασχάλη Ουσταδάκη, Ι.Δ.Α.Χ. στον τομέα Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθεια του κατά την διεξαγωγή πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-X και την μετέπειτα ανάλυση των πληροφοριών αυτών καθώς και για την εξαιρετική συνεργασία.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένεια μου για την στήριξη που μου προσέφερε σε όλα τα επίπεδα καθώς και τους φίλους μου, συμφοιτητές και μη.

Χριστίνα Γιαννούλη,

Ιούλιος, 2012

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	- 1 -
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	- 4 -
ABSTRACT .....	- 4 -
ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	- 4 -
ΣΚΟΠΟΣ .....	- 6 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ .....	- 7 -
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....	- 7 -
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	- 8 -
1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ .....	- 8 -
1.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....	- 10 -
1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ .....	- 12 -
1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	- 15 -
1.5 Η ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΟ ΜΕΛΛΟΝ ΜΕ ΜΙΑ ΕΙΚΟΝΑ [3] .....	- 19 -
1.6 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....	- 20 -
1.8 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	- 23 -
1.9 ΝΑΝΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ .....	- 24 -
1.10 ΝΑΝΟΎΛΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ .....	- 25 -
1.11 ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	- 27 -
1.12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	- 27 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ .....	- 29 -
ΦΕΡΡΙΤΕΣ, ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΙ ΚΑΙ ΔΟΜΕΣ ΑΥΤΩΝ .....	- 29 -
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	- 30 -
2.1 ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΙ .....	- 30 -
2.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	- 35 -
2.3 ΦΕΡΡΙΤΕΣ .....	- 36 -
2.4 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΕΡΡΙΤΩΝ .....	- 37 -
2.5 ΦΕΡΡΙΤΕΣ ΜΕ ΔΟΜΗ ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΥ .....	- 39 -
2.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	- 42 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ .....	- 43 -
ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ: .....	- 43 -
ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ, ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ, .....	- 43 -
ΜΑΓΚΕΜΜΙΤΗΣ .....	- 43 -
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	- 44 -
3.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ .....	- 44 -
3.1.1 ΔΟΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ .....	- 46 -
3.1.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ-ΠΗΓΕΣ .....	- 47 -
3.1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ (ΦΥΣΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΤΟΥ) .....	- 47 -
3.1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ .....	- 53 -
3.2 ΜΑΓΚΕΜΜΙΤΗΣ .....	- 61 -
3.2.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .....	- 62 -
3.3 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ .....	- 63 -
3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	- 64 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ .....	- 66 -
ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ, ΤΕΧΝΙΚΕΣ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ .....	- 66 -
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	- 67 -
4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ .....	- 67 -
4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	- 68 -
4.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ .....	- 69 -
4.4 ΑΝΑΓΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ .....	- 70 -
4.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ .....	- 72 -
4.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	- 81 -

4.7	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	- 82 -
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 83 -
4.8	ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ	- 83 -
4.9	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΟΝΕΩΝ	- 83 -
4.10	ΣΧΟΛΙΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	- 87 -
4.11	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	- 89 -
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ	- 90 -
	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ	- 90 -
1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	- 91 -
5.1	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ (XRD)	- 91 -
5.2	ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	- 92 -
5.3	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	- 94 -
5.4	ΠΗΓΕΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ - Χ	- 96 -
5.5	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 97 -
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 98 -
5.6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	- 98 -
5.7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 1Χ	- 99 -
5.8	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 2Χ	- 100 -
5.9	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 4Χ	- 101 -
5.10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 103 -
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ	- 104 -
	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM)	- 104 -
2.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	- 105 -
6.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ	- 105 -
6.2	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM Transmission Electron Microscopy)	- 105 -
6.3	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 110 -
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 111 -
6.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	- 111 -
6.5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 1Χ	- 112 -
6.6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 2Χ	- 115 -
6.7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 4Χ	- 118 -
6.8	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	- 122 -
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ	- 123 -
	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN	- 123 -
1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	- 124 -
7.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN [1]	- 124 -
7.2	ΤΕΧΝΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN	- 127 -
	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ [1]	- 127 -
7.3	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	- 128 -
7.4	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 129 -
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 130 -
7.5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN	- 130 -
7.6	ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN	- 131 -
7.7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN.	- 131 -
7.8	ΣΧΟΛΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	- 135 -
7.9	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	- 138 -
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ	- 139 -
	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	- 139 -
	(FT-IR)	- 139 -
1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	- 140 -
8.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ	- 140 -
8.3	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	- 144 -
8.4	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 146 -
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 147 -
8.5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR)	- 147 -



<b>8.6</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ</b>	<b>- 148</b>
-		
<b>8.7</b>	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</b> .....	<b>- 152 -</b>
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	<b>- 153 -</b>
	ΕΠΙΛΟΓΟΣ.....	<b>- 155 -</b>

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η νανοκόνη μαγνητίτη είναι ένα νανοδομημένο μαγνητικό υλικό το οποίο είναι εξαιρετικής σημασίας λόγω των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του σε θερμοκρασία δωματίου. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι παρασκευής μαγνητίτη. Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν τρία δείγματα κόνεως μαγνητίτη, τα δύο πρώτα με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης από ένα υδατικό διάλυμα αναμεμειγμένων αλάτων Fe(II)/Fe(III), χωρίς την χρήση επιφανειοδραστικού και το τελευταίο με την ίδια μέθοδο, με χρήση επιφανειοδραστικού. Οι κόνεις χαρακτηρίστηκαν μέσω τεχνικών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, φασματοσκοπίας Raman, φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR) και περίθλασης ακτίνων – Χ. Οι παραγόμενες κόνεις μαγνητίτη ήταν ενός μέσου μεγέθους των  $8\pm 2$  nm και επέδειξαν την χημική σύσταση του μαγνητίτη.

### ABSTRACT

Magnetite nanopowder is a nanostructured magnetic material which is of great importance due to its electric and magnetic properties at room temperature. There are quite enough methods to produce magnetite. In the present work, three samples of magnetite powder were produced, the first two with the alkaline precipitation method from aqueous solution of mixed Fe(II)/Fe(III) salts, without any surfactants and the last one with the same method with surfactant. The prepared powders have been characterized using transmission electron microscopy, Raman and FT-IR spectroscopy and X-ray diffraction in order the structure and the morphology of magnetite to be examined. The produced magnetite powders had a size range of  $8\pm 2$ nm and the chemical composition of magnetite.

### ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διαρθρώνεται ως ακολούθως:

**Κεφάλαιο Πρώτο – Εισαγωγή στην Νανοτεχνολογία και στα Νανοσωματίδια:** Στο παρών κεφάλαιο γίνεται εκτενής αναφορά στον όρο «νανοτεχνολογία» και «νανοσωματίδια», στις ιδιότητες που αυτά παρουσιάζουν καθώς και στις αντίστοιχες εφαρμογές. Παρατίθενται επίσης, γενικά στοιχεία για τα μαγνητικά νανοσωματίδια, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτών.

**Κεφάλαιο Δεύτερο – Φερρίτες, Σπινέλλιοι και Δομές αυτών:** Στο παρών κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά χαρακτηριστικά στοιχεία των φερριτών και των σπινελλίων τα οποία είναι χρήσιμα για την κατανόηση της δομής του μαγνητίτη και της εν γένει συμπεριφοράς του αφού ο μαγνητίτης είναι φερρίτης με δομή σπινελλίου.

**Κεφάλαιο Τρίτο – Οξειδία του Σιδήρου, Μαγνητίτης, Αιματίτης, Μαγκεμμίτης:** Στο παρών κεφάλαιο, παρουσιάζονται αναλυτικά τα τρία κύρια οξειδία του σιδήρου, ο μαγνητίτης, ο αιματίτης και μαγκεμμίτης. Εκτενής ανάλυση γίνεται όμως μόνο στον μαγνητίτη καθώς αυτός αποτελεί το κύριο παραγόμενο υλικό της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας.

**Κεφάλαιο Τέταρτο – Σύνθεση Νανοϋλικών, Τεχνικές, Μέθοδοι και Παρασκευή Μαγνητίτη:** Στο παρών κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι τεχνικές σύνθεσης των νανοϋλικών και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των νανοκόνεων μαγνητίτη που εξετάζονται στην παρούσα εργασία και η οποία είναι η τεχνική χημικής συγκαταβύθισης.

**Κεφάλαιο Πέμπτο – Περίθλαση Ακτίνων – X:** Για τον δομικό χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται η περίθλαση ακτίνων-X (XRD: X-Ray Diffraction) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM: Transmission Electron Microscopy). Στην παρούσα ενότητα γίνεται εκτενής αναφορά σε θεωρητικά στοιχεία της περίθλασης ακτίνων-X καθώς και στα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν και στην επεξήγηση αυτών. Στο επόμενο κεφάλαιο ακολουθεί αναφορά στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης.

**Κεφάλαιο Έκτο – Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM):** Στο παρών κεφάλαιο αναπτύσσονται αναλυτικά τα θεωρητικά στοιχεία που αφορούν την μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης και παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα της τεχνικής αυτής.

**Κεφάλαιο Έβδομο – Φασματοσκοπία Raman:** Στο παρών κεφάλαιο αναπτύσσονται αναλυτικά θεωρητικά στοιχεία που αφορούν τη φασματοσκοπία Raman. Στη συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν τα οποία και αναλύονται εκτενώς.

**Κεφάλαιο Όγδοο – Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας (FT-IR):** Στο παρών κεφάλαιο παρατίθενται αναλυτικά τα θεωρητικά στοιχεία καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τη φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας

**Κεφάλαιο Ένατο – Συμπεράσματα:** Στο τελευταίο κεφάλαιο της μεταπτυχιακής εργασίας παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

---

### ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρασκευή νανοσωματιδίων μαγνητίτη υπό μορφήν κόνεως, τα οποία είναι πολύτιμα, αφού κατασταθούν λειτουργικά, σε διάφορες εφαρμογές της βιοϊατρικής. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα αυτών των νανοσωματιδίων είναι η δυνατότητα προσαρμογής της δομής τους στην εκάστοτε εφαρμογή και αυτό είναι δυνατόν διότι ένα νανοσωματίδιο μπορεί να αποτελείται από πολλά λειτουργικά στρώματα. Συνεπώς, στόχος είναι να δημιουργηθεί ο κατάλληλος πυρήνας μαγνητικού νανοσωματιδίου το οποίο θα αποτελέσει την βάση δημιουργίας ενός βιοσυμβατού λειτουργικού μορίου στο μέλλον. Απαραίτητα προϋπόθεση είναι η επαναληψιμότητα του μεγέθους των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν με τις παρούσες μεθόδους, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται όπως αποδεικνύεται από τα πειραματικά αποτελέσματα.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ**

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ  
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΤΑ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ**

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**

## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στην παρούσα ενότητα γίνεται εκτενής αναφορά στον όρο «νανοτεχνολογία» και «νανοσωματίδια» καθώς και στις ιδιότητες που αυτά παρουσιάζουν και στις αντίστοιχες εφαρμογές. Παρατίθενται επίσης, γενικά στοιχεία για τα μαγνητικά νανοσωματίδια, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτών.

### 1.1 NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ

Νανοτεχνολογία είναι η μελέτη υλικών και συστημάτων που περιλαμβάνουν δομές και συστατικά μέρη, τα οποία εξαιτίας των νανομετρικών διαστάσεών τους, δηλαδή της τάξεως του  $10^{-9}$  μέτρων, επιδεικνύουν πρωτότυπες φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες ή συνεργάζονται στην υλοποίηση πρωτότυπων διαδικασιών. Ενδεικτικά αναφέρεται πως το ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80.000 μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνων παρατεταγμένα σε σειρά.

Η Νανοτεχνολογία περιλαμβάνει τον σχεδιασμό, ανάπτυξη, χαρακτηρισμό, και αξιοποίηση διατάξεων, συστημάτων και εξαρτημάτων δίνοντας έμφαση στον έλεγχο του σχήματος και των διαστάσεων των μερών από τα οποία αποτελούνται, στην κλίμακα των νανομέτρων.

Σε ερευνητικό και τεχνολογικό επίπεδο, η νανοτεχνολογία προσεγγίζεται από τρεις παραδοσιακές κατευθύνσεις έρευνας [1] :

1. Την κλασική *Μικροηλεκτρονική*: Εξαιτίας της διαρκούς σμίκρυνσης των διαστάσεων των ηλεκτρονικών διατάξεων και εξαρτημάτων η τεχνολογία έχει περάσει ήδη σε κλίμακα μικρότερη από αυτή του ενός μικρού (1μm). Οι μνήμες και οι επεξεργαστές των υπολογιστικών συστημάτων σύντομα θα απαιτούν μια τεχνολογία που θα στηρίζεται σε διαστάσεις της τάξης των μερικών δεκάδων νανομέτρων.

2. Την *Επιστήμη Υλικών* και την *Χημεία*: Οι γνώσεις που έχουν συσσωρευτεί επιτρέπουν την ανάπτυξη νέων υλικών επίστρωσης, μεμβρανών, αισθητήρων και καταλυτών που παρουσιάζουν πρωτότυπες και τεχνολογικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες εξαιτίας της δυνατότητας χειρισμού των υλικών σε μοριακό και ατομικό επίπεδο.

3. Την *Βιολογία*: Τα ζωντανά κύτταρα, τα συστατικά τους μέρη ή οι διάφορες ουσίες που αλληλεπιδρούν με ζωντανούς οργανισμούς, μπορούν να συνδυαστούν με υλικά νανομετρικών διαστάσεων για την δημιουργία νέων διατάξεων ή διαδικασιών.

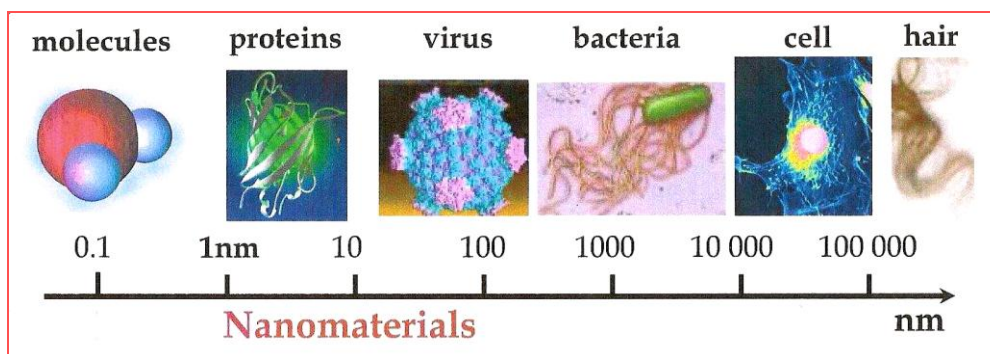
Ο όρος νανοτεχνολογία αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1867 από τον James Clerk Maxwell όταν πρότεινε πείραμα στο οποίο μία μικρή οντότητα ήταν ικανή να χειρίζεται μεμονωμένα μόρια. Οι πρώτες παρατηρήσεις και οι μετρήσεις μεγεθών των νανοσωματιδίων επετεύχθησαν την πρώτη δεκαετία του 20ου αιώνα και οφείλονται στον Richard Adolf Zsigmondy ο οποίος έκανε εκτεταμένη έρευνα χρυσών λυμάτων (gold sols) και άλλων νανοϋλικών με μεγέθη της τάξεως των 10 nm και λιγότερο. Ο Zsigmondy ήταν ο πρώτος ο οποίος χρησιμοποίησε κατηγορηματικά τον όρο νανόμετρο για να περιγράψει το μέγεθος των σωματιδίων το οποίο όρισε ως το 1/1.000.000 του χιλιοστόμετρου. Λίγο αργότερα στα 1920 ο Irving Langmuir και η Katharine B. Blodgett εισήγαγαν την ιδέα του μονοστρώματος (monolayer) ως το στρώμα ενός υλικού με πάχος ίσο με το πάχος ενός μορίου.

Στα 1950 οι Derjaguin και Abrikosova μέτρησαν για πρώτη φορά δυνάμεις επιφανείας ενώ το 1959 ο Καθηγητής Φυσικής Richard Feynman στη διάλεξή του με τίτλο **"There's plenty of room at the bottom"**, προκάλεσε την επιστημονική κοινότητα λέγοντας: *"Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin?"* προβαίνοντας σε υποδείξεις πώς μπορεί να επιτευχθεί η εγγραφή καθώς και άλλες εφαρμογές που βασίζονται στην τακτοποίηση ατόμων ή μορίων διαστάσεων νανομέτρων.

Ο όρος «νανοτεχνολογία» όμως, ορίστηκε για πρώτη φορά από τον καθηγητή του Πανεπιστημίου του Τόκιο Norio Taniguchi το 1974 ως εξής : Η νανοτεχνολογία αφορά κυρίως την επεξεργασία, το διαχωρισμό και τη παραμόρφωση υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο, όμως πρωτεργάτης στον τομέα αυτόν και για πολλούς πατέρας της νανοτεχνολογίας με την σημερινή της μορφή υπήρξε ο Eric Drexler, ο οποίος έθεσε τα θεμέλια της μοριακής μηχανικής και γενικότερα των νανοσυστημάτων και των νανοκατασκευών.

Παράλληλα όμως με τον χειρισμό των ατόμων, η νανοτεχνολογία επεκτάθηκε γρήγορα στο πεδίο της Ιατρικής επιστήμης. Η «ώσμωση» αυτή της νανοτεχνολογίας και της ιατρικής ονομάστηκε νανοϊατρική. Γρήγορα έγινε αντιληπτό ότι η δυνατότητα χειρισμού της ύλης στο ατομικό και μοριακό επίπεδο θα μπορούσε να βοηθήσει στην διάγνωση και θεραπεία ασθενειών, αλλά και στην βιολογική ανάλυση. Αυτό έγινε εφικτό με χρήση των νανοσωματιδίων, στα οποία προσδίδονται με κατάλληλο τρόπο επιθυμητές ιδιότητες, ώστε να επιτελούν συγκεκριμένες λειτουργίες. Για τις βιοϊατρικές εφαρμογές, in vivo ή in vitro, χρησιμοποιούνται μαγνητικά νανοσωματίδια που λόγω των μαγνητικών τους ιδιοτήτων προσφέρουν την δυνατότητα χειραγώγησης τους μέσω εξωτερικών μαγνητικών πεδίων. Το μέγεθος των μαγνητικών νανοσωματιδίων επιτρέπει την αλληλεπίδραση τους με βιολογικές

δομές παραπλήσιου ή μεγαλύτερου μεγέθους, όπως κύτταρα (10-100 μ), ιούς (20-450 nm), πρωτεΐνες (5-50 nm), γονίδια (πλάτος 2 nm και μήκος 10-100 nm) και άλλα βιολογικά μόρια, όπως φαίνονται στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: Κλίμακες μεγέθους βιολογικών δομών

## 1.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Με τον όρο νανοσωματίδια (nanoparticles, NPs) αναφέρονται τα στερεά κολλοειδή σωματίδια που το μέγεθός τους κυμαίνεται από 10 έως 1000 nm (1 μm). Το σχήμα τους είναι συνήθως σφαιρικό ενώ κυλινδρικές, πλακοειδείς και άλλες μορφές είναι επίσης δυνατές. Εξαιτίας του συγκρίσιμου μεγέθους τους με τα συστατικά των κυττάρων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στην στοχευόμενη μεταφορά φαρμάκων και γενικότερα ενεργών ουσιών.

Οι ιδιότητες τους σε αυτές τις διαστάσεις κυμαίνονται μεταξύ των ιδιοτήτων των ατόμων και των ιδιοτήτων των αντίστοιχων μακροσκοπικών υλικών.

Τα βασικά εργαλεία που χρησιμοποιεί η νανοτεχνολογία ως προς την δημιουργία και κατασκευή των νανοσωματιδίων, είναι:

- Ο γεωμετρικός περιορισμός
- Η φυσική γειτνίαση
- Η αυτοδιοργάνωση

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια, αυτά κατασκευάζονται από άτομα ή μόρια με τέτοιο τρόπο ώστε να ρυθμίζονται θερμοδυναμικά δηλαδή, να αυτοσυναρμολογούνται. Τα νανοσωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν 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 κατασκευασμένα από άλλα υλικά βασισμένα σε πολυμερή ή ημιαγώγιμες ενώσεις. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν πολλές διαφορετικές μορφολογίες που ποικίλουν λόγω της σύνθεσης τους.

Ο διαχωρισμός τους γίνεται αναλόγως των διαστάσεων που έχουν στη νανοκλίμακα. Οι αναπτυγμένες μαγνητικές νανοδομές χαρακτηρίζονται από μεγάλη ποικιλία στην γεωμετρία τους και κυμαίνονται από τα συμπαγή υλικά (bulk) μέχρι μια ευρεία ποικιλία από συστήματα μικρότερων διαστάσεων. Μερικοί τύποι νανοσωματιδίων είναι οι κβαντικές κουκκίδες, τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου.

Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται για δεκαετίες. Το χρωματιστό γυαλί που παρατηρείται σε πολλούς παλαιούς καθεδρικούς ναούς δημιουργήθηκε από χρυσά συμπλέγματα νανοδιαστάσεων και αναλόγως το μέγεθος των νανοσωματιδίων δημιουργούσαν διαφορετικό χρώμα. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα υλικού με νανοσωματίδια είναι το carbon black, το οποίο βρίσκει εφαρμογές εδώ και δεκαετίες στα εκτυπωτικά μελάνια, στα επικαλυπτικά στρώματα, πλαστικά, χαρτί, λάστιχα και προϊόντα ανοικοδόμησης.

Ένας λόγος που τα νανοσωματίδια έχουν διαφορετικές ιδιότητες (οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, χημικές και μηχανικές) από ένα bulk υλικό είναι ότι σε αυτές τις διαστάσεις αρχίζουν να επικρατούν κβαντομηχανικά φαινόμενα και ότι ο λόγος της επιφάνειας με τον όγκο αυξάνεται.

Η αύξηση του λόγου της επιφανείας ως προς τον συνολικό όγκο του σωματιδίου ενισχύεται συνεχώς καθώς μικραίνει ο όγκος του σωματιδίου. Καθώς τα σωματίδια γίνονται μικρότερα, τα άτομα εξωτερικά του σωματιδίου αρχίζουν να κυριαρχούν σε αυτά που βρίσκονται εσωτερικά του. Αυτό αλλάζει τις ιδιότητες του σωματιδίου και με ένα τρόπο επιδρά με άλλα υλικά στο γύρω χώρο. Αυτή η αύξηση της επιφάνειας τα κάνει πολύ ενδιαφέροντα στον βιομηχανικό τομέα, καθώς η μεγάλη περιοχή επιφάνειας είναι βασικός παράγοντας σε διατάξεις όπως π.χ. τα ηλεκτρόδια. Η μεγάλη περιοχή επιφάνειας αυξάνει επίσης το συνδυασμό με άλλα υλικά πράγμα το οποίο είναι σημαντικό κατά τον σχηματισμό σύνθετων υλικών.

Η βιβλιογραφία που αφορά στα νανοσωματίδια είναι αρκετά συγκεχυμένη λόγω των παραμέτρων που χαρακτηρίζουν ένα νανοσωματίδιο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα όρια μεγέθους τα οποία, σύμφωνα με το σύστημα SI, κυμαίνονται από 1-10nm και ορίζουν

τα νανοσωματίδια. Στην πραγματικότητα όμως, η διεθνής επιστημονική κοινότητα δε θέτει αυστηρά όρια στο μέγεθος που χαρακτηρίζει τα νανοσωματίδια, αν και οι περισσότεροι επιστήμονες δέχονται ότι για μέγεθος μεγαλύτερο των 1000nm παύει να υφίσταται ο χαρακτηρισμός νανοσωματίδιο.

### **1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ**

#### **➔ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ**

Εξαιτίας της νανομετρικής κλίμακας πολλές από τις μηχανικές ιδιότητες των νανοϋλικών τροποποιούνται σε σχέση με αυτές των αντίστοιχων συμπαγών υλικών, συμπεριλαμβανομένων της σκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας, της δυσθραυστότητας και της αντοχής κοπώσεως. Το μικρό μέγεθος κάποιες φορές απαλλάσσει τα υλικά από τις ατέλειες της εσωτερικής δομής όπως διαταραχές και προσμίξεις ξένων ουσιών. Οι προσμίξεις στις νάνο-διαστάσεις έχουν υψηλή ενέργεια και πηγαίνουν στην επιφάνεια μετά από ανόπτηση καθαρίζοντας το υλικό και αφήνοντας τέλειες δομές υλικού μέσα στα νανοϋλικά. Επιπλέον οι εξωτερικές επιφάνειες των νανοϋλικών έχουν λιγότερες ή καθόλου ατέλειες σε σχέση με το συμπαγές υλικό, βελτιώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Λόγω της ελαχιστοποίησης των προσμίξεων, παρατηρείται αυξημένη σκληρότητα αυτών.

#### **➔ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Οι θερμικές ιδιότητες των νανοϋλικών δεν έχουν ερευνηθεί σε βάθος. Αυτό οφείλεται στη δυσκολία της πειραματικής μέτρησης και ελέγχου της μεταφοράς θερμότητας σε νάνο διαστάσεις. Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) έχουν εισαχθεί για να μετρήσουν τη μεταφορά θερμότητας των νανοδομών με ανάλυση της κλίμακας του νανομέτρου αποτελώντας μια υποσχόμενη μέθοδος για τη διερεύνηση των ιδιοτήτων τους. Άλλες προσεγγίσεις συμπεριλαμβάνουν αριθμητικές λύσεις του νόμου του Fourier και υπολογισμούς βασισμένους στην εξίσωση μεταφοράς του Boltzman.

Πρόσφατες έρευνες σε πειράματα έδειξαν ότι συγκεκριμένα νανοϋλικά έχουν ασυνήθιστες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα συμπαγή υλικά. Σ' αυτό συμβάλλει το μικρό μέγεθος, το ξεχωριστό σχήμα, οι μεγάλες διεπιφάνειες που τροποποιούν τις ιδιότητες των νανοϋλικών. Καθώς οι διαστάσεις μικραίνουν το μέγεθος των νανοϋλικών είναι συγκρίσιμο με το μήκος κύματος και οι ελεύθερες μέσες διαδρομές έτσι ώστε η μεταφορά φωτονίων μέσα στα

υλικά θα αλλάξει σημαντικά εξαιτίας του περιορισμού των φωτονίων καταλήγοντας σε τροποποιημένες θερμικές ιδιότητες.

#### ➔ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι οπτικές ιδιότητες περιλαμβάνουν την εκπομπή φωτός, την μετάδοση, την αδιαφάνεια, τον φθορισμό, τον αντανάκλαση και άλλες. Μερικά λεπτά στρώματα έχουν τη δυνατότητα να εκπέμπουν φως χωρίς την ανάγκη για φωτισμό αντίθετης κατεύθυνσης. Τα λεπτά στρώματα μπορούν να σχεδιαστούν να είναι διαφανή ή αδιαφανή. ή και τα δύο σε εξάρτηση με την εφαρμοζόμενη τάση. Σε κάποιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται πολλαπλά στρώματα για επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων. Λεπτά στρώματα διηλεκτρικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν επιφανειακό συντονισμό πλασμονίων. Η νανοτεχνολογία παρέχει μια ακριβή γνώση στο ακριβές πάχος που απαιτείται για επιθυμητές οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

#### ➔ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι βασικές ιδιότητες των μαγνητικών νανοσωματιδίων επιβεβαιώθηκαν πειραματικά κατά την δεκαετία του 1960 χάρη στην ηλεκτρονική μικροσκοπία που ήδη είχε αναπτυχθεί. Οι μαγνητικές ιδιότητες των ατόμων ή ιόντων απορρέουν από την παρουσία ή απουσία ασύζευκτων ηλεκτρονίων και είναι χρήσιμες για την εύρεση των ηλεκτρονικών δομών. Στις διαμαγνητικές ουσίες, που απωθούνται ελαφρά από μαγνητικά πεδία, όλα τα ηλεκτρόνια των ατόμων ή ιόντων είναι συζευγμένα. Οι παραμαγνητικές ουσίες έλκονται ισχυρά μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αποτέλεσμα της ύπαρξης ατόμων ή ιόντων με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται κυρίως στην ιατρική είναι κάποια οξείδια του σιδήρου και κυρίως ο μαγκεμίτης ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) και ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), δυο βιοσυμβατές ενώσεις που, παρά την υπερπαραμαγνητικότητά τους, δεν αφήνουν μόνιμη μαγνήτιση σε περιπτώσεις in vivo εφαρμογών. Ο σίδηρος διαθέτει και άλλα οξείδια, όπως ο αιματίτης ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) και ο βουστίτης ( $\text{FeO}_2$ ), που είναι αντισιδηρομαγνητικά και δεν παρουσιάζουν βιοϊατρικό ενδιαφέρον.

Ο πίνακας 1 που παρατίθεται κάτωθι, συνδέει όλες τις ιδιότητες που μπορεί να παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια με τις αντίστοιχες εφαρμογές.

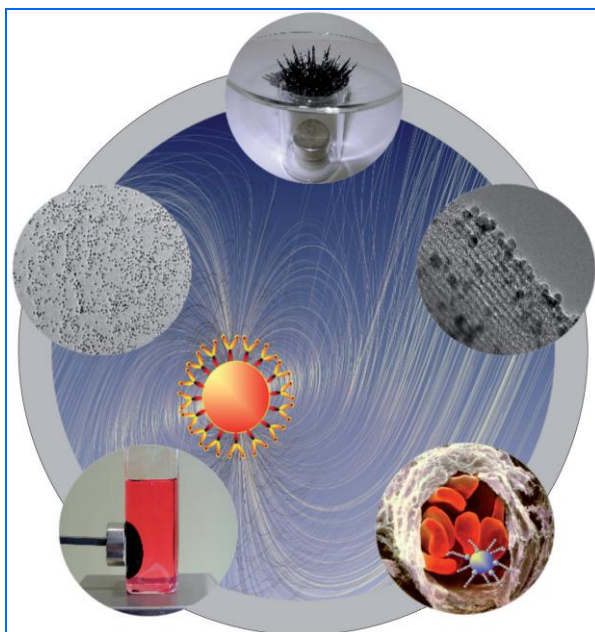
**Πίνακας 1:** Σύνδεση ιδιοτήτων και εφαρμογών που αφορούν τα νανοσωματίδια.

Ιδιότητες	Εφαρμογή
Οπτικές	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Επικαλύψεις με στόχο την δημιουργία επιφανειών που δεν αντανακλούν</li> <li>• Κατασκευή επιφανειών με συγκεκριμένο δείκτη διάθλασης</li> <li>• Ανιχνευτές φωτός για τη θεραπεία του καρκίνου .</li> </ul>
Μαγνητικές	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Αύξηση πυκνότητας στα μέσα αποθήκευσης (σκληροί δίσκοι)</li> <li>• Νανομαγνητικά σωματίδια για τη δημιουργία βελτιωμένης ακρίβειας και αντίθεσης στις εικόνες MRI</li> </ul>
Θερμικές	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ενίσχυση της μεταφοράς θερμότητας από ηλιακούς συλλέκτες σε αποθηκευτικούς χώρους</li> <li>• Βελτιστοποίηση της αποδοτικότητας των ψυκτικών στους μετασχηματιστές</li> </ul>
Μηχανικές	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Βελτιστοποιημένη αντίσταση στη φθορά</li> <li>• Νέες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες</li> <li>• Νέα σύνθετα υλικά ποιο ελαφριά και με μεγαλύτερες αντοχές</li> </ul>
Ηλεκτρονικές	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Υψηλή απόδοση και μικρότερα εξαρτήματα, π.χ. πυκνωτές για συσκευές χαμηλής κατανάλωσης όπως κινητά τηλέφωνα</li> <li>• Οθόνες φθινοότερες μεγαλύτερες, φωτεινότερες και ποιο αποτελεσματικές</li> <li>• Υλικά υψηλής αγωγιμότητας</li> </ul>
Ενεργειακές	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Μπαταρίες μεγαλύτερης ενέργειας και ποιο ανθεκτικές</li> <li>• Αποθήκευση υδρογόνου χρησιμοποιώντας μεταλλικά νανο-συστάδες (nanoclusters)</li> <li>• Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, υψηλής απόδοσης ηλιακές κυψελίδες</li> <li>• Ηλεκτροκαταλύτες για υψηλής απόδοσης κυψελίδες καυσίμου</li> <li>• Καταλύτες για μηχανές ανάφλεξης με στόχο την βελτίωση της αποτελεσματικότητας και ως εκ τούτου και της οικονομίας</li> </ul>

Βιοϊατρικές	<ul style="list-style-type: none"><li>• Αντιβακτηριακές επικαλύψεις ασημιού σε γάζες</li><li>• Αισθητήρες για την ανίχνευση ασθενειών (κβαντικές τελείες)</li><li>• Συστήματα μεταφοράς φαρμάκων ελεγχόμενης αποδέσμευσης</li></ul>
Περιβαλλοντικές	<ul style="list-style-type: none"><li>• Καθαρισμός των ρύπων του εδάφους και της μόλυνσης, π.χ. λάδι</li><li>• Βιοδιασπώμενα πολυμερή</li></ul>

#### **1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Ο σκοπός της ανάπτυξης και της χρήσης των νανοσωματιδίων είναι εξαιτίας των μοναδικών εφαρμογών τους σε πολλούς τομείς. Κάτωθι αναπτύσσονται εκτενώς πολλές από τις κυριότερες εφαρμογές αυτών.



**Εικόνα 1.2:** Εφαρμογές διαφόρων μαγνητικών νανοσωματιδίων.

#### **➔ ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

Οι εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων αξιοποιούνται σε ποικίλες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Για παράδειγμα, κατασκευάζονται δίοδοι εκπομπής φωτός με ακτινοβολούντα στοιχεία

στρώματα κολλοειδών ημιαγωγίμων νανοσωματιδίων, οι οποίες λειτουργούν υπό χαμηλή τάση και με ρυθμιζόμενο εκπεμπόμενο μήκος κύματος (από κόκκινο σε κίτρινο) μεταβάλλοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα ημιαγωγίμα νανοσωματίδια είναι επίσης ιδανικά για χρήση σε laser λόγω των διακριτών ενεργειακών σταθμών που παρουσιάζουν.

#### ➔ **ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ**

Υπό ανάπτυξη βρίσκονται καινοτόμες διατάξεις οι οποίες στηρίζονται σε κβαντικά φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρονίων. Τα νανοσωματίδια τα οποία παρουσιάζουν φαινόμενα διακριτής μεταφοράς ηλεκτρονίων αποτελούν υποψήφια υλικά για την ανάπτυξη λογικών στοιχείων και μνημών. Το τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (single electron transistor, SET) υλοποιείται με τη σύνδεση ενός ή περισσότερων κολλοειδών νανοσωματιδίων με οργανική επικάλυψη μεταξύ δύο απέναντι ηλεκτροδίων. Η μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ νανοσωματιδίου και ηλεκτροδίων γίνεται μέσω των οργανικών μορίων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου μέσω φαινομένου σήραγγας. Μεταλλικά και ημιαγωγίμα νανοσωματίδια, μεμονωμένα ή σε διάταξη, τα οποία εμφανίζουν φαινόμενα διακριτής φόρτισης των νανοκρυστάλλων έχουν χρησιμοποιηθεί σε τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου.

#### ➔ **ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΝΣΗ**

Ημιαγωγίμα και μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοαναλυτικές εφαρμογές. Η έντονη εκπομπή ακτινοβολίας των κολλοειδών νανοσωματιδίων και το παραπλήσιο με τα βιολογικά μόρια μέγεθός τους, αξιοποιούνται με την σύνδεσή τους σε βιολογικά μόρια και τη χρήση τους για την φωτοανίχνευση DNA, πρωτεϊνών, βακτηριδίων και ιών σε βιολογικούς αισθητήρες υψηλής ακρίβειας. Ιδιαίτερως χρησιμοποιούνται τα σφαιρικά νανοσωματίδια Au με διάμετρο 10-40 nm τα οποία έχουν έντονο κόκκινο χρώμα λόγω πλασματικής απορρόφησης, δεν είναι τοξικά, δεν φωτοαποσυντίθενται και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής.

#### ➔ **ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Αξίζει επίσης να αναφερθούμε στις εξαιρετικά ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες και εφαρμογές των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Σε αντίθεση με τα εκτεταμένων διαστάσεων σιδηρομαγνητικά υλικά στα οποία συνήθως παρουσιάζονται πολλαπλές μαγνητικές περιοχές, σε νανοσωματίδια πολύ μικρών διαστάσεων παρουσιάζεται μία μαγνητική περιοχή. Μια σημαντική εφαρμογή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι στις διατάξεις

μνήμης για υψηλή πυκνότητα αποθήκευσης πληροφορίας στους μόνιμους μαγνήτες και τα σιδηρομαγνητικά ρευστά.

### ➔ ΜΟΝΙΜΟΙ ΜΑΓΝΗΤΕΣ

Οι μόνιμοι μαγνήτες είναι ένα από τα βασικά υλικά που υπάρχουν στις σύγχρονες ηλεκτρονικές τεχνολογίες ενώ και ένα μεγάλο πλήθος καθημερινών συσκευών στηρίζονται στη χρήση τους. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι κινητήρες μηχανών και αυτοκινήτων, τα μαγνητικά γρανάζια και τριβείς, αισθητήρες, τα εξαρτήματα υπολογιστών, η δημιουργία μεταβλητών πεδίων και μαγνητικών ροών και ο μαγνητικός διαχωρισμός μετάλλων αλλά και διαλυμάτων νανοσωματιδίων. Η βασική λειτουργία των μονίμων μαγνητών είναι να παρέχει ένα στατικό μαγνητικό πεδίο σε έναν περιορισμένο χώρο στον οποίο μετατρέπεται ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική ενέργεια ή το αντίστροφο. Η μείωση των αποθεμάτων σπανίων γαιών και η ανάγκη για βελτίωση του ενεργειακού γινομένου έχουν οδηγήσει στην μελέτη των νανοσύνθετων μαγνητικών υλικών. Οι νανοσύνθετοι μαγνήτες είναι μόνιμοι μαγνήτες που αποτελούνται από ένα συνδυασμό μιας σκληρής μαγνητικής φάσης και μια σχετικά μαλακής μαγνητικής φάσης που παρουσιάζουν σύζευξη ανταλλαγής.

Τα συστήματα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι ο νανοκρυσταλλικός συνδυασμός  $Nd_2Fe_{14}B$  και  $Fe$  ή  $Fe_3O_4$  (μαγνητίτης) καθώς και τα νανοσωματίδια  $FePt$  σε ανάμιξη με  $Fe_3O_4$ . Αν και οι επιδόσεις αυτών των υλικών ακόμα απέχουν από τους συμβατικούς μαγνήτες και από εκείνες των ηλεκτρομαγνητών η θεωρία προβλέπει ότι υπάρχουν μεγάλες δυνατότητες βελτίωσης με ταυτόχρονη μείωση του κόστους και του βάρους. Εκτός από τους νανοσύνθετους μαγνήτες τα νανοσωματίδια μιας φάσης  $Fe$  ή οξειδίων του μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μονίμων μαγνητών. Αυτό συμβαίνει όταν το μέγεθός τους βρίσκεται στην περιοχή μετάβασης από την μονοπεριοχή σε πολλαπλές μαγνητικές περιοχές. Εκεί το συνεκτικό πεδίο αποκτά αρκετά μεγάλη τιμή σε σχέση με την bulk μορφή του ίδιου υλικού. Επομένως, η χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων με κατάλληλο μέγεθος από υλικά πολύ χαμηλού κόστους είναι σε θέση να αντικαταστήσει άλλα είδη μονίμων μαγνητών σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν μεγάλες απαιτήσεις σε μαγνητική ενέργεια.

### ➔ ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ (FERROFLUIDS)

Τα σιδηρομαγνητικά ρευστά είναι κολλοειδή αιωρήματα που αποτελούνται από σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια που διασπείρονται σε ένα υγρό μέσο, συνήθως οργανικό διαλύτη ή νερό. Τα σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια είναι επικαλυμμένα με ένα

επιφανειοδραστικό για την πρόληψη δημιουργίας συσσωματωμάτων (λόγω των van der Waals και των μαγνητικών δυνάμεων). Αν και το όνομα τους μας προϊδεάζει για σιδηρομαγνητική συμπεριφορά στην πραγματικότητα δεν εμφανίζουν απαραίτητα σιδηρομαγνητισμό καθώς δεν διατηρούν την μαγνήτιση τους όταν απουσιάζει το μαγνητικό πεδίο. Στην πραγματικότητα εμφανίζουν παραμαγνητική συμπεριφορά. Τα σιδηρομαγνητικά ρευστά αποτελούνται από σωματίδια (συνήθως διάμετρο 10 nm ή λιγότερο) μαγνητίτη, αιματίτη ή κάποια άλλη ένωση που περιέχει σίδηρο, και έχουν μια ποικιλία εφαρμογών από την αεροναυπηγική και τις στρατιωτικές εφαρμογές μέχρι την ιατρική και την οπτική.

### ➔ ΚΑΤΑΛΥΣΗ

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν λάβει ολοένα και μεγαλύτερη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της χρήσης τους ως καταλυτικά μέσα. Αυτή η χρήση έχει προκύψει από διάφορα πλεονεκτήματα χαρακτηριστικά των μαγνητικών νανοσωματιδίων, όπως η μεγάλη επιφάνεια σε αναλογία με τον όγκο, η ικανότητα να είναι εύκολα διασκορπισμένα και να μπορούν να ανακτηθούν εύκολα από το διάλυμα, η υψηλή θερμική σταθερότητα, και η ικανότητα για τροποποιήσεις της επιφάνειας. Μεταλλικά νανοσωματίδια, ιδιαιτέρως Pt επικαλυμμένα με οργανικά μόρια είναι ιδιαιτέρως ενεργά.

Ο μαγνητικός διαχωρισμός για την ανάκτηση των καταλυτών έχει διευκολύνει αρκετά την διαδικασία σε σχέση με μεθόδους διήθησης και φυγοκέντρισης με παράλληλη βελτίωση της απόδοσης. Το ζητούμενο είναι το καταλυτικό υλικό να συνδυάζει καλή διασπορά και δραστικότητα με μαγνητικές ιδιότητες, που θα επιτρέπουν την εύκολη απομάκρυνση από το μίγμα, ταυτόχρονα με την απουσία παρεμβολών (υπερπαραμαγνητικά υλικά). Μια προσέγγιση που χρησιμοποιείται σε καταλύτες σύμπλοκων ενώσεων μετάλλων είναι η ενσωμάτωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων μέσω φωσφονικών ομάδων της ένωσης. Νανοσωματίδια πυρήνα μαγνητικού υλικού (Co, Fe) και φλοιού καταλύτη (Pt) συνδυάζουν αύξηση της ενεργού επιφάνειας με την δυνατότητα μαγνητικού διαχωρισμού. Σε πολλές περιπτώσεις οι συνθήκες των αντιδράσεων προκαλούν διάβρωση ή μετασχηματισμούς στο μαγνητικό υλικό, οπότε προηγείται ενανθράκωση των νανοσωματιδίων και στην συνέχεια η ενσωμάτωση των σωματιδίων καταλύτη στην ενεργό επιφάνεια.

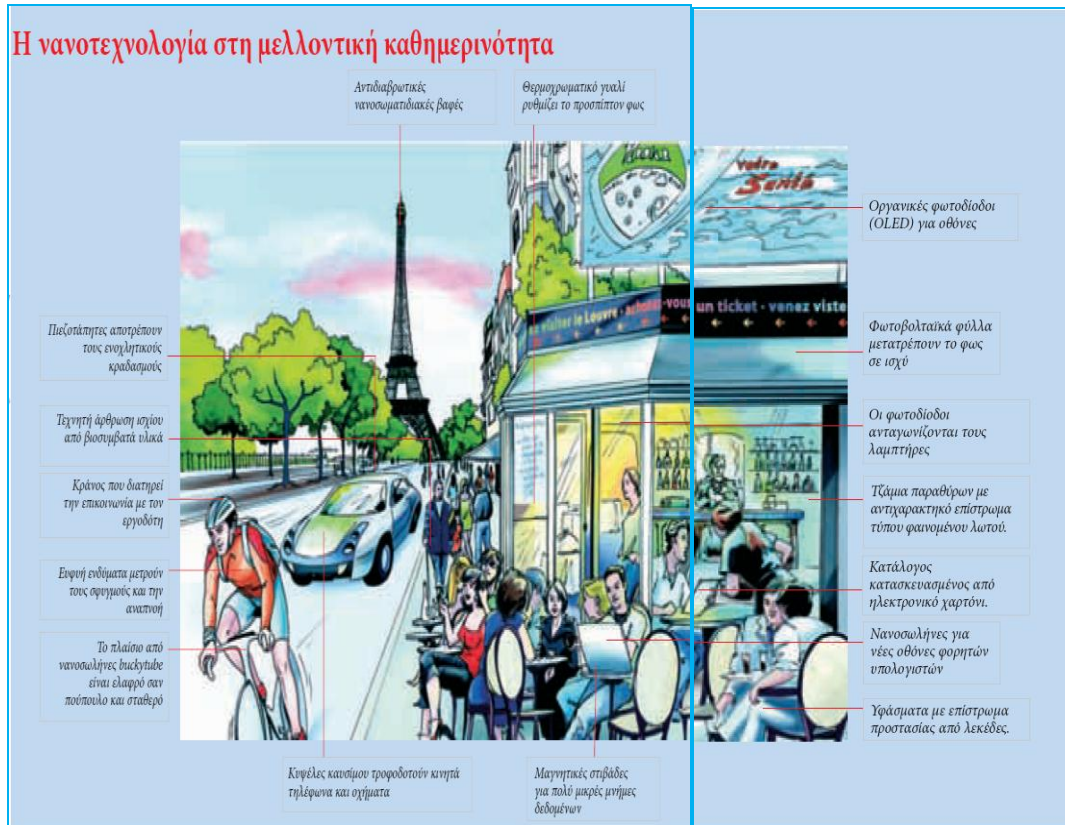
Τα μαγνητικά νανοσωματίδια σε πολλές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται περισσότερο για τις αυτοφυείς καταλυτικές ιδιότητες παρά για τον μαγνητικό διαχωρισμό τους. Κάτι τέτοιο συμβαίνει στην κατάλυση της μετατροπής του ορυκτού άνθρακα, του φυσικού αερίου και



πετροχημικών προϊόντων από Fe, σε εγκαταστάσεις βιολογικού καθαρισμού και απολύμανσης νερού. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η δυνατότητα απομάκρυνσης από διαλύματα βαρέων μετάλλων με προσρόφησή τους στην επιφάνεια νανοσωματιδίων Fe και οξειδίων του.

Τα βαρέα μέταλλα όπως το  $As^{3+}$ , το  $As^{5+}$ , το  $Cr^{6+}$  και ο  $Pb^{2+}$  θεωρούνται από τα πιο τοξικά ιχνοστοιχεία όταν εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Η λήψη τους από το πόσιμο νερό ή η παρουσία τους στο κυκλοφορικό σύστημα του ανθρώπου είναι δυνατό να περιοριστεί με την χρήση κλινών νανοσωματιδίων προληπτικά κατά την επεξεργασία του νερού ή με αιμοκάθαρση του προσβεβλημένου. Αν και θεωρείται ότι μεσοπορώδη υδροξείδια του Fe παρέχουν καλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης, τα μαγνητικά νανοσωματίδια πλεονεκτούν ως προς την μεγάλη ειδική επιφάνεια και την δυνατότητα διασποράς τους στο υγρό και ανάκτησής του με μαγνητικό διαχωρισμό. Εκτός από τα νανοσωματίδια  $Fe_3O_4$  μεγάλο εμπορικό ενδιαφέρον υπάρχει και για μη μαγνητικά νανοσωματίδια όπως το οξείδιο του τιτανίου( $TiO_2$ ).

### 1.5 Η ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΣΤΟ ΜΕΛΛΟΝ ΜΕ ΜΙΑ ΕΙΚΟΝΑ [3]



## 1.6 ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Με την σειρά τους, οι νανοδομές που αναπτύσσουν μαγνητικές ιδιότητες και χαρακτηρίζονται ως μαγνητικά υλικά απαντώνται με τους εξής τρεις τύπους:

- ☀ Μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια (μία διάσταση στη νανοκλίμακα), π.χ:(magnetic multilayers, spin valves, spin swithces).
- ☀ Μαγνητικά πολυστρωματικά υμένια σε διαμορφωμένα υποστρώματα (μία-δύο διαστάσεις στη νανοκλίμακα), π.χ:(columnar structures, nanowires, particulate media).
- ☀ Μαγνητικά νανοκρυσταλλικά σωματίδια, (τρεις διαστάσεις στη νανοκλίμακα), π.χ: (composite nanostructured permanent magnets, granular GMR materials, thin film magnetic recording media, ferrofluids).

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν φυσικές και χημικές ιδιότητες αλλά παρουσιάζουν και κβαντικά φαινόμενα τα οποία αλλάζουν εντελώς μερικές από τις μαγνητικές ιδιότητες των μαγνητικών σωματιδίων και παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα. Εξαιτίας αυτών των μοναδικών φυσικών, χημικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια (SPIO superparamagnetic iron oxides) προσφέρουν κατάλληλο έδαφος για εφαρμογή τους σε ιατρικά θέματα όπως στην υπερθερμία, στόχευση, επιδιόρθωση ιστών, και μεταφορά φαρμάκων κα. Για τις εφαρμογές αυτές, τα σωματίδια πρέπει να συνδυάζουν υψηλή μαγνήτιση κόρου, βιοσυμβατότητα. Επίσης πρέπει να έχουν ικανά επιφανειακά χαρακτηριστικά ώστε να μπορούν να βρουν εφαρμογή σε in vitro και in vivo εφαρμογές.

Μία εναλλακτική κατηγορία των μαγνητικών νανοσωματιδίων παρήχθη από μέταλλα όπως τα Fe, Ni και CO, τα οποία δείχνουν φερομαγνητική συμπεριφορά. Αντίθετα με τα SPIO αυτά τα μέταλλα διατηρούν τον μαγνητισμό όταν το μαγνητικό πεδίο απομακρύνεται.

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια για τις βιοϊατρικές εφαρμογές απαιτούν βελτιωμένες μαγνητικές ιδιότητες (όπως μικρό συνεκτικό πεδίο, υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά, μεγάλη μαγνήτιση κόρου) και μέγεθος μικρότερο από 100nm και να είναι καλώς ανεκτά από τους βιολογικούς ιστούς. Η βιοσυμβατότητα μπορεί να επιτευχθεί κατά περίπτωση με ειδική επιφανειακή επικάλυψη η οποία πρέπει να είναι μη τοξική και βιοσυμβατή με τον οργανισμό. Επίσης, πρέπει να διαθέτουν την ικανότητα να στοχεύουν (μέσω μαγνητικής

οδήγησης) σε μια συγκεκριμένη περιοχή που χρειάζεται. Για το λόγο αυτό η φύση της επιφανειακής επικάλυψης και η γεωμετρία του μαγνητικού νανοσωματιδίου παίζουν σημαντικό ρόλο στη βιοκινητική και στην βιοδιανομή.

Πιο πάνω αναφέρθηκε ο όρος «υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά» κατ'επέκταση και υπερμαγνητικά υλικά. Ένας ορισμός του φαινομένου αυτού είναι ότι τα μαγνητικά υλικά μπορούν να παρουσιάσουν παραμαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασίες μικρότερες της Curie. Ο υπερπαραμαγνητισμός συμβαίνει όταν το υλικό αποτελείται από πολύ μικρούς κόκκους (1-10) nm. Στην περίπτωση αυτή λοιπόν παρόλο που η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη της Curie και η θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή ώστε να ξεπεράσει τις δυνάμεις γειτονικών ατόμων, είναι όμως ικανή να αλλάξει την διεύθυνση της μαγνήτισης σε ολόκληρο τον κρύσταλλο. Η διακύμανση στην διεύθυνση της μαγνήτισης του υλικού κάνει το μαγνητικό πεδίο να έχει μια μέση τιμή στο μηδέν. Το υλικό συμπεριφέρεται περίπου σαν να ήταν παραμαγνητικό εκτός του ότι κάθε ξεχωριστό άτομο είναι ανεξάρτητο του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, η μαγνητική ροπή του συνολικού κρυστάλλου τείνει να γίνει παράλληλη με το μαγνητικό πεδίο.

Όμως και τα φερομαγνητικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν μειονεκτήματα. Το πιο σημαντικό είναι ότι στην ανάπτυξη τους μπορεί να είναι πολύπλοκη. Τα νανοσωματίδια Fe είναι τόσο ασταθή που μπορεί να οξειδωθούν όταν εκτεθούν στον αέρα. Τα Co σωματίδια είναι λιγότερο αντιδρώντα αλλά ένα περίβλημα οξειδίου θα σχηματισθεί όταν εκτεθεί στον αέρα. Έχουν καταβληθεί προσπάθειες για να κατασκευαστούν φερομαγνητικά υλικά νανοδιαστάσεων τα οποία θα περιβάλλονται από ένα λεπτό στρώμα χρυσού, Au, ώστε να εμποδιστεί οποιαδήποτε αντίδραση με το εξωτερικό περιβάλλον. Ο χρυσός παρέχει επίσης μια καλή επιφάνεια για επακόλουθες λειτουργίες, χημικές και βιολογικές.

### **1.7 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Τα νανοσωματίδια του σιδήρου παρουσιάζουν πλεονεκτήματα των οποίων η προέλευση σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά τους και λόγω αυτών χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς.

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες υπάρχει μία έκρηξη ενδιαφέροντος για τα μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου, γεγονός που οφείλεται σε πολλούς λόγους.

Τα πλεονεκτήματα αυτά, προέρχονται από τον συνδυασμό κάποιων χαρακτηριστικών του σιδήρου, καθιστώντας τα μαγνητικά νανοσωματίδια ως το πλέον εύχρηστο μαγνητικό

υλικό. Συγκρίνοντας τον σίδηρο με το γαδολίνιο θα μπορούσε να ειπωθεί ότι το γαδολίνιο, ενώ έχει υψηλότερη μαγνήτιση κόρου ( $\sigma_s$ ), παρουσιάζει θερμοκρασία Curie ( $T_c$ ) λίγο πιο πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου, άρα τίθεται θέμα πρακτικότητας. Σε σχέση με άλλα στοιχεία, όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο, ο σίδηρος παρουσιάζει την υψηλότερη μαγνήτιση κόρου και μία από τις υψηλότερες  $T_c$  και συνεπώς αποδεικνύεται η χρησιμότητα του για τις περισσότερες εφαρμογές. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι είναι ότι ο σίδηρος είναι πολύ μαλακό μαγνητικό υλικό, σε αντίθεση με το κοβάλτιο, ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει μικρή μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.

Επιπλέον, τα αρκετά μικρά σε μέγεθος νανοσωματίδια του σιδήρου εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά, όπου το μέγιστο μέγεθός τους για δεδομένη θερμοκρασία εξαρτάται άμεσα από τη μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία, γεγονός που επιτρέπει την παρασκευή μεγαλύτερων σωματιδίων σιδήρου από ότι κοβαλτίου (με υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά).

Ως προς το τμήμα της ιατρικής και της βιοτεχνολογίας, το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι παρόμοιο με τα βασικά μοριακά δομικά στοιχεία. Χρησιμοποιώντας σωματίδια μεγέθους νανομέτρων έχει γίνει απτή η :

- επιτάχυνση της μελέτης του γονιδιακού κώδικα
- χρήση νανοσωματιδίων για μεταφορά φαρμάκων
- τοπική μαγνητική υπερθερμία και η καταστροφή των καρκινικών κυττάρων
- κατασκευή γρήγορων διαγνωστικών με δυνατότητες ταυτόχρονης ανίχνευσης δεκάδων διαφορετικών ιδιοτήτων - παραμέτρων
- η ενίσχυση της διακριτικής ικανότητας σημάτων από αξονική τομογραφία με αποτέλεσμα την πρώιμη διάγνωση ασθενειών.
- δυνατότητα στόχευσης συγκεκριμένης περιοχής στο σώμα
- μείωση της ποσότητας του φαρμάκου που χρειάζεται στη περιοχή του όγκου.
- μείωση της συγκέντρωσης του φαρμάκου στις μη επιθυμητές περιοχές ελαχιστοποιώντας τις «παράπλευρες απώλειες»
- η δράση αυτών και σε επίπεδο ιστών και σε επίπεδο κυττάρων (ορισμένα μπορούν να διαπεράσουν την κυτταρική μεμβράνη και να μπουν και στο πυρήνα).



### **1.9 ΝΑΝΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ**

Ένα κύριο θέμα που αφορά την χρήση νανοσωματιδίων για βιοϊατρικές εφαρμογές είναι η νανοτοξικότητα. Μικρές ποσότητες αρκετών μετάλλων, όπως είναι ο χαλκός, το μαγνήσιο, το νάτριο, το θείο, το ασβέστιο και ο σίδηρος είναι απαραίτητες για τη εύρυθμη και σωστή λειτουργία όλων των βιολογικών οργανισμών. Μεγαλύτερη ποσότητα αυτών των μετάλλων έχει τοξική επίδραση ενώ η αυξημένη έκθεση σε μέταλλα μπορεί να οδηγήσει τους οργανισμούς σε ασθένειες [2]. Η είσοδος των μετάλλων στον οργανισμό μπορεί να επιτευχθεί είτε με εισπνοή, είτε με κατάποση ή με δερμική έκθεση.

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια δεν έχουν απαραίτητα τις ίδιες βλαβερές επιδράσεις με τα αντίστοιχα συμπαγή υλικά. Τα νανοσωματίδια λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους εισπνέονται πολύ εύκολα και έχουν συνήθως αρνητικές επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό οδηγώντας σε σοβαρές παθήσεις των πνευμόνων [2].

Υπάρχουν τρεις τύποι τοξικότητας: η χημική, η βιολογική και η φυσική. Για τα μαγνητικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές είναι όλοι σημαντικοί.

- Η χημική τοξικότητα περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των ανόργανων και οργανικών ουσιών. Για τα μαγνητικά σωματίδια οι ανόργανες τοξίνες περιλαμβάνουν κυρίως τις επιδράσεις του σιδήρου, κοβαλτίου, των αλάτων τους και κυρίως των οξειδίων τους. Οι οργανικές τοξίνες περιλαμβάνουν τις επιδράσεις από τα σωματίδια του περιβάλλοντος υλικού-μήτρας ή από τις επικαλύψεις των περιβλημάτων που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την αλλαγή ή τη βελτίωση της διαλυτότητας, επιτρέποντας την χημική τους λειτουργικότητα ή την εισαγωγή φαρμάκων μέσω αυτών.
- Η βιολογική τοξικότητα αναφέρεται στην επίδραση στο βιολογικό σύστημα. Χαρακτηριστικό της βιολογικής τοξικότητας είναι η “δόση κατώτατου ορίου” την οποία μπορεί να καταπολεμήσει ο οργανισμός στην περίπτωση που εισαχθεί, μεταβληθεί ή απομονωθεί η τοξίνη. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό της “δόσης κατώτατου ορίου” είναι το μέγεθος της τοξίνης, η οποία μπορεί να είναι πολύ μικρή ή να αλληλεπιδρά μακροπρόθεσμα με τον οργανισμό.
- Η φυσική τοξικότητα περιλαμβάνει την θερμότητα στη δόνηση, τις μηχανικές επιδράσεις και την μη ιονισμένη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όπως οι υπέρυθρες και το φυσικό φως ή η ιονισμένη ακτινοβολία. Τα μαγνητικά σωματίδια είναι πιθανό

να παράγουν φυσικά τοξικά καθώς ρέουν στην αρτηρία (προκαλώντας γδάρσιμο) ή στην έκθεσή τους σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο (προκαλώντας θερμότητα).

Η τοξικότητα ενός μαγνητικού υλικού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως από τον τρόπο εισαγωγής του στον οργανισμό (εφαρμογή στο δέρμα, διάχυση, εισπνοή ή κατάποση), από τον χρόνο έκθεσης, από τον αριθμό των επαναλήψεων της έκθεσης (μια δόση για πολλές εφαρμογές ή μια δόση για κάθε εφαρμογή), από την φυσική κατάσταση του υλικού (αέρια, υγρή, στερεά), από το οργανικό σύστημα με το οποίο αλληλεπιδρά (καρδιακό, νεφρικό, νευρικό κλπ) και τέλος από την γενετική διάπλαση των κυττάρων και οργάνων.

### 1.10 ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ ΚΑΙ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ

Ο όρος βιοϋλικά αναφέρεται σε μαγνητικά υλικά που αλληλεπιδρούν με ζωντανούς ιστούς ή βιολογικά ρευστά. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε in vivo θεραπείες, τα μαγνητικά νανοσωματίδια πρέπει να είναι ασφαλή και μη τοξικά. Έτσι λοιπόν, τα βιοϋλικά πρέπει να είναι **βιοενεργά, βιοανθεκτικά, βιοαδρανή και βιοδιασπώμενα**.

Ο όρος **βιοενεργό** προσδιορίζει το υλικό που αλληλεπιδρά με τους γύρω μαλακούς ιστούς και τα οστά πριν την μετάβασή του στην παθολόγο περιοχή. Αυτό συμβαίνει μέσω μιας χρονικά εξαρτημένης κινητικής τροποποίησης της επιφάνειας του υλικού, που προκαλείται από την εισαγωγή στον ζωντανό οργανισμό.

Ο όρος **βιοανθεκτικό** αναφέρεται σε κάθε υλικό με το οποίο το σώμα αλληλεπιδρά και το οποίο είναι τοποθετημένο σε μια ινώδη κάψουλα ώστε να ενσωματώνονται στον οργανισμό.

Ο όρος **βιοαδρανές** αναφέρεται σε υλικά που μετά την τοποθέτησή τους στον οργανισμό παρουσιάζουν ελάχιστη αλληλεπίδραση με τους γύρω ιστούς. Χαρακτηριστικά βιοαδρανή υλικά είναι το τιτάνιο, πολυαιθυλένιο και τα οξειδία του αλουμινίου.

Ο όρος **βιοδιασπώμενο** αναφέρεται σε υλικά που μετά την τοποθέτησή τους στον οργανισμό αρχίζουν να διαλύονται και επαναπροσλαμβάνονται από συγκεκριμένα κύτταρα τα οποία αργότερα αντικαθίστανται από αναπτυσσόμενους ιστούς. Τέτοιου τύπου υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες ή υλικά βάσης κατά τη διαδικασία σύνθεσης των μαγνητικών σφαιρικών σωματιδίων.

Συνεπώς, βιοσυμβατά είναι τα υλικά τα οποία αλληλεπιδρούν με τους ιστούς με έναν ορισμένο τρόπο, χωρίς να προκαλούν τοξικές παρενέργειες. Οι μέθοδοι σύνθεσης βιοσυμβατών υλικών αναπτύσσεται σε επόμενο κεφάλαιο.

Συνήθως τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια (αυτά που ανήκουν στην νανοκλίμακα) είναι πιο τοξικά από τα σωματίδια των μm λόγω τριών παραγόντων. Πρώτον, τα νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερο εμβαδόν επιφανείας συγκριτικά με την μάζα τους και συνεπώς μεγαλύτερη δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με τις κυτταρικές μεμβράνες και να μεταδίδουν τοξικές ουσίες. Δεύτερον, τα νανοσωματίδια συχνά αργούν να αποβληθούν από το σώμα μένοντας έτσι για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα και τρίτον, τα νανοσωματίδια μπορούν να διεισδύσουν βαθύτερα στους ιστούς σε αντίθεση με τα σωματίδια των μm.



### **1.11 ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

- [1] Anthony Seaton, Kenneth Donaldson, 2005, Nanoscience, nanotoxicology, and the need to think small, [www.thelancet.com](http://www.thelancet.com), Vol 365.
- [2] Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Κοινωνική Έρευνα, 2007, Νανοτεχνολογία, Καινοτομία για τον αυριανό κόσμο, Γενική Διεύθυνση Έρευνας, «Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες».
- [3] Κ.Α. Χαριτίδης, Αναπλ. Καθηγητής, 2007, Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Νανοδομών Ενότητα Νανομηχανικές & Νανοτριβολογικές Ιδιότητες Προηγμένων Υλικών & Συστημάτων, ΕΜΠ.

### **1.12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Dattatri Nagesha, Harikrishna Devalapally, Srinivas Sridhar, and Mansoor Amiji, Multifunctional Magnetic Nanosystems for Tumor Imaging, Targeted Delivery, and Thermal Medicine.
2. K. Donaldson, V. Stone, C. L. Tran, W. Kreyling, P. J. A. Borm, Nanotoxicology, [www.occenvmed.com](http://www.occenvmed.com).
3. Αναγνωστοπούλου Ευαγγελία–Ελένη, 2010, Τοξικότητα και Βιοσυμβατότητα μαγνητικών Υλικών, ΑΠΘ.
4. Αντώνης Μακρίδης, 2010, Σχεδιάζοντας Μαγνήτες για Αγωγές Υγείας, ΑΠΘ.
5. Αντώνης Πουλιόπουλος, 2011, Πολυλειτουργικά νανοσωματίδια Συνδυασμός Διάγνωσης - Θεραπείας, ΑΠΘ.
6. Θεόφιλος Γκίνης, 2009, Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Τεχνολογική Αξιοποίηση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων, ΑΠΘ.
7. Κ.Α. Χαριτίδης, Αναπλ. Καθηγητής, 2007, Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Νανοδομών Ενότητα Νανομηχανικές & Νανοτριβολογικές Ιδιότητες Προηγμένων Υλικών & Συστημάτων, ΕΜΠ.
8. Κομνηνακίδης Ευάγγελος, 2009, Μαγνητισμός στην Νανοκλίμακα, ΑΠΘ.
9. Μάριος Γαργανουράκης, 2006, Μαγνητικά νανοσωματίδια, drug-delivery υπερθερμία, ΑΠΘ.
10. Στέφανος Χαϊτογλου, 2010, Μαγνητική Υπερθερμία Υλικά & Προοπτικές, ΑΠΘ.

- 11.** Φράγκου Α. Βασιλική, “Εφαρμογές των Νανοϋλικών σε Ημιαγωγούς και Υπεραγωγούς”, 2010, ΕΜΠ.
- 12.** Χρήστος Ταπεινός, 2009, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσφαιρών Οξειδίων Σίδηρου, Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων Αιματίτη και Μαγκεμμίτη, Παν. Πατρών.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ**

**ΦΕΡΡΙΤΕΣ, ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΙ ΚΑΙ  
ΔΟΜΕΣ ΑΥΤΩΝ**

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**

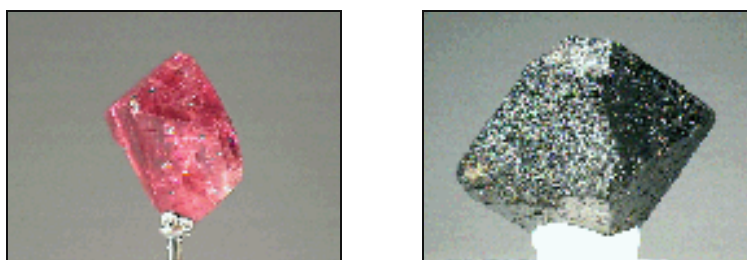
## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται αναλυτικά χαρακτηριστικά στοιχεία των φερριτών και των σπινελλίων τα οποία είναι χρήσιμα για την κατανόηση της δομής του μαγνητίτη και της εν γένει συμπεριφοράς του αφού είναι φερρίτης με δομή σπινελλίου.

### 2.1 ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΙ

Οι φυσικοί σπινέλλιοι είναι μία ομάδα ορυκτών της τάξης των σύνθετων (μεικτών) οξειδίων με γενικό τύπο  $AB_2O_4$  ή  $A(A, B)O_4$ . Το **A** αντιπροσωπεύει κάποιο δισθενές κατιόν μετάλλου όπως είναι το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος, όμως και το τετρασθενές πρωτεύον ιόν μπορεί να καταλάβει τη θέση αυτή. Το **B** αντιπροσωπεύει κάποιο τρισθενές κατιόν μετάλλου όπως το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το χρώμιο και το μαγγάνιο, το τιτάνιο μπορεί επίσης να καταλαμβάνει αυτή τη θέση με φορτίο +4 και με φορτίο +2 ο μόλυβδος. Επίσης, το **O** αντιπροσωπεύει κάποιο ανιόν οξειδίου.

Οι σπινέλλιοι περιλαμβάνουν ένα από τα σημαντικότερα ορυκτά του σιδήρου, τον μαγνητίτη, ένα από τα σημαντικότερα ορυκτά του χρωμίου, τον χρωμίτη, ένα από τα σημαντικότερα ορυκτά του μολύβδου, το μίνιο, ένα σημαντικό ορυκτό μαγγανίου, σιδήρου και ψευδαργύρου, τον φρανκλινίτη και πολλά άλλα.



**Εικόνα 2.1:** χαρακτηριστικές εικόνες του ορυκτού σπινελλίου και του ορυκτού μαγνητίτη.

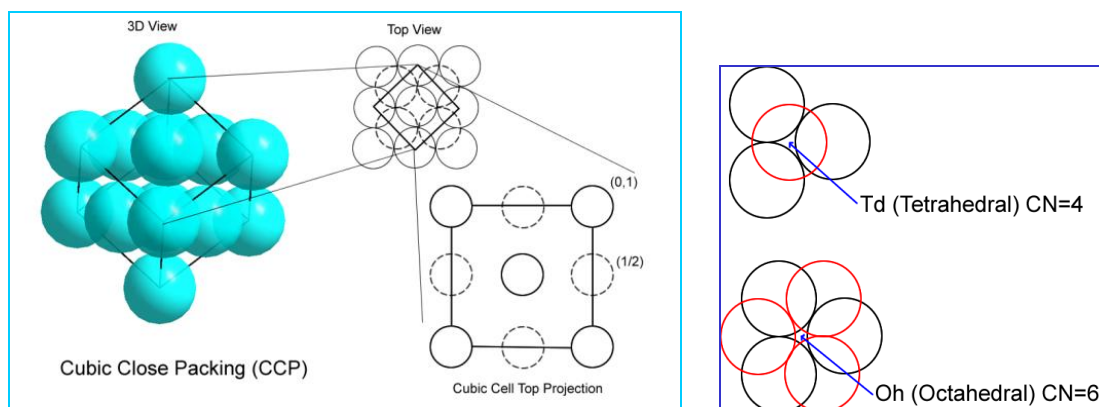
Οι σπινέλλιοι παρουσιάζουν παρεμφερείς δομές και το όνομα τους προέρχεται από το ορυκτό που τους αντιπροσωπεύει, τον σπινέλλιο με χημικό τύπο  $MgAl_2O_4$  που είναι οξείδιο μαγνησίου και αργιλίου. Αποτελούν σύστημα στερεών διαλυμάτων, με εκτενώς ανεπτυγμένο ισομορφισμό των A και B κατιόντων. Κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το κυρίαρχο B κατιόν ως σπινέλλιοι αλουμινίου, σιδήρου, χρωμίου, τιτανίου και βαναδίου. Η κατάσταση στερεού διαλύματος είναι συνηθισμένη σε αυτή την κατηγορία ορυκτών,

εννοώντας ότι κάθε διαφορετικός τύπος, περιέχει συγκεκριμένα ποσοστά διαφορετικών ιόντων.

*Σχόλιο: Ισομορφισμός ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο διαφορετικά ορυκτά κρυσταλλώνονται στο ίδιο σύστημα κρυστάλλωσης και μπορούν να δώσουν μεικτούς κρυστάλλους.*

Στα αρχαία κείμενα υπάρχουν πολλές αναφορές στον κόκκινο σπινέλλιο, που είχε την ονομασία «**ανθράκιον**» ή «άνθραξ». Η ονομασία αυτή δόθηκε στον κόκκινο σπινέλλιο, γιατί το χρώμα του είναι σαν του πυρωμένου κάρβουνου. Στον Επιφάνειο αναφέρεται συγκεκριμένα «άνθραξ είδος οξυφοίνικον (βαθυκόκκινο) δίκην άνθρακος σπινθηρίζων» Ο Διόδωρος Σικελιώτης ισχυρίζεται ότι το ανθράκιον σχηματίζεται από συμπυκνωμένο ισχυρό φως: «τας των ανθράκων φύσεις φωτός δύναμιν εμπλησθείσαν τη φύσει φασίν αποτελείν». Στον Πλίνιο τέλος ο σπινέλιος έχει την ονομασία *carbunculus* (καρβουνάκι). Οι αναφορές αυτές είναι πιθανό να αφορούν και άλλους κόκκινους πολύτιμους λίθους, τον κόκκινο γρανάτη, την κόκκινη τουρμαλίνη και το ρουμπίνι.

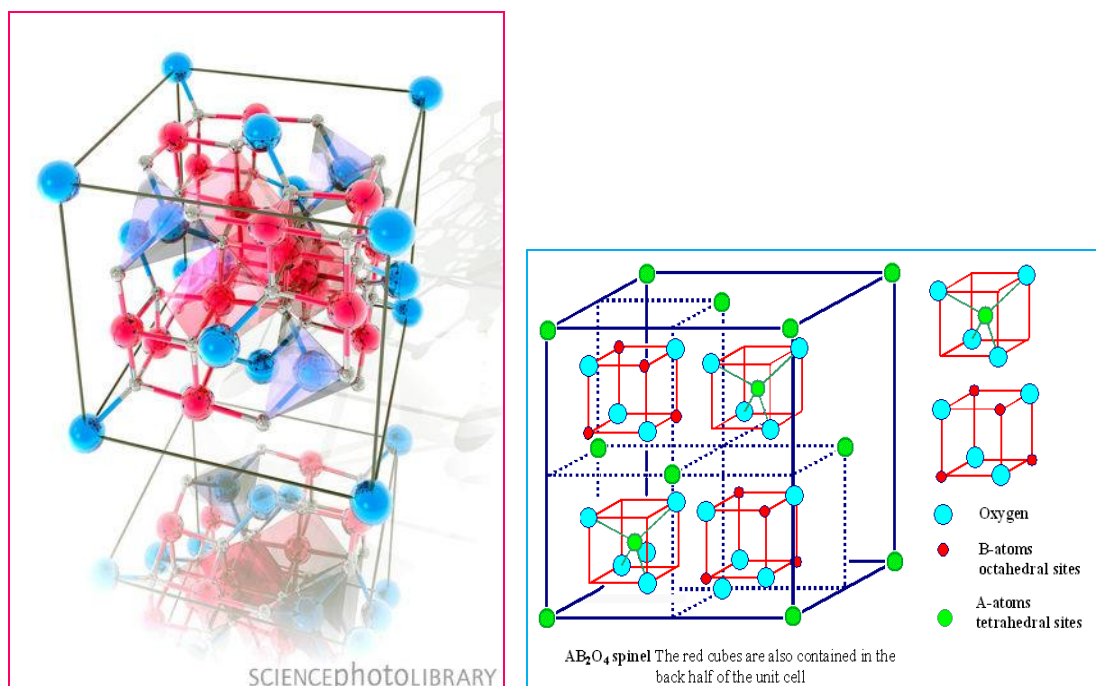
Η δομή των σπινελλίων βασίζεται στη δομή του διαμαντιού, με το οποίο έχουν την ίδια υψηλή συμμετρία,  $4/m\bar{3}2/m$ . Η θέση των ιόντων A είναι σχεδόν παρόμοια με τις θέσεις που καταλαμβάνουν τα άτομα του άνθρακα στη δομή του διαμαντιού. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την σχετικά υψηλή σκληρότητα και την υψηλή πυκνότητα που είναι τυπική σε αυτή την κατηγορία. Η διάταξη των υπόλοιπων ιόντων στη δομή διαμορφώνεται σύμφωνα με την συμμετρία που παρουσιάζει η δομή διαμαντιού. Οι σπινέλλιοι κρυσταλλώνονται σε μία μεικτή, λόγω της παρουσίας δύο διαφορετικών ειδών μεταλλοκατιόντων, *ευτακτική*, κυβική διάταξη  $O^2-$ , μέγιστης πυκνότητας, σχηματίζοντας αρχικά οκταεδρικούς κρυστάλλους. Στη μοναδιαία κυψελίδα της δομής σπινελλίου (εδροκεντρωμένη κυβική δομή), 24 κατιόντα και 32 ανιόντα οξυγόνου σχηματίζουν κυβική στοίβαξη μέγιστης πυκνότητας με 64 τετραεδρικά κενά A (8 κατειλημμένα από κατιόντα) και 32 οκταεδρικά κενά B (16 κατειλημμένα από κατιόντα) με τα ιόντα οξυγόνου να καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου και οκταέδρου, αντίστοιχα και στο κέντρο τους τα ιόντα μετάλλων.



**Εικόνα 2.2:** μοναδιαία κυψελίδα μεγίστης πυκνότητας κυβικής δομής και η οκταεδρική και τετραεδρική πλεγματική θέση, όπου στο κέντρο βρίσκεται το ιόν του μετάλλου και στις κορυφές τους τα ιόντα οξυγόνου

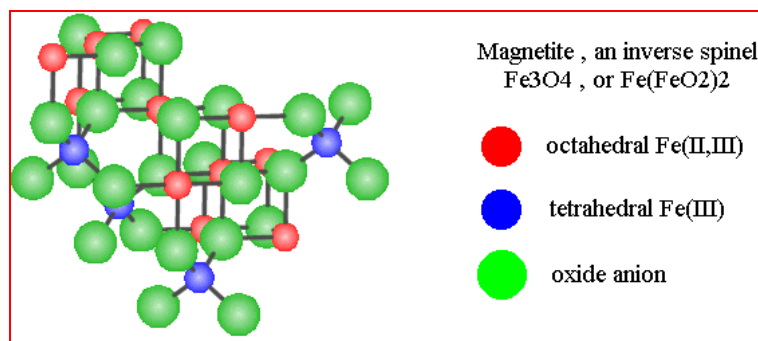
Επομένως αν υποθέσουμε ότι τις τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνουν τα δισθενή ιόντα (A) και τις οκταεδρικές τα τρισθενή (B) τότε προκύπτει ότι το συνολικό θετικό φορτίο της μοναδιαίας κυψελίδας είναι  $(8x(+2)+16x(+3))=+64$  το οποίο και αντισταθμίζει αρνητικό φορτίο από τα ιόντα οξυγόνου  $(32x(-2))=-64$ . Ακολούθως ο γενικός τύπος της δομής του σπινελλίου παίρνει τη μορφή  $[AB_2O_4]_8$ .

Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από την επανάληψη οκτώ τυπικών μονάδων, δηλαδή οκτώ φορές το σύνολο των ατόμων που αντιστοιχούν στο χημικό τύπο του σπινελλίου. Ο κύβος μπορεί να διαχωριστεί σε ογδοημόρια δύο διαφορετικών τύπων, τεσσάρων τύπου -A και τεσσάρων τύπου-B. τα ιόντα A καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις (θέσεις A): μία στο κέντρο ενός ογδοημορίου τύπου-A και τις υπόλοιπες στα σημεία που αντιστοιχούν στις κορυφές και τις θέσεις εδροκέντρωσης της μοναδιαίας κυψελίδας. Τα ιόντα B καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις (θέσεις B), τέσσερις σε κάθε ογδοημόριο τύπου-B. συνεπώς, τα κατιόντα συντάσσονται τόσο σε τετράεδρα όσο και σε οκτάεδρα, όπως φαίνεται και στις εικόνες κάτωθι.



**Εικόνα 2.3:** Η μοναδιαία κυψελίδα του σπινελίου και οι τυπικές μονάδες και ο καταμερισμός τους, (Πηγή: [http://www.tf.unikel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_2/basics/b2\\_1\\_6.html](http://www.tf.unikel.de/matwis/amat/def_en/kap_2/basics/b2_1_6.html))

Οι σπινέλλιοι κατατάσσονται, σύμφωνα με την κατανομή των κατιόντων τους στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις της δομής τους, σε κανονικούς σπινέλλιους (8 τετράεδρα καταλαμβάνονται από  $A^{2+}$  κατιόντα και 16 οκτάεδρα από  $B^{3+}$  κατιόντα), αντίστροφους σπινέλλιους (8 τετράεδρα καταλαμβάνονται από  $B^{3+}$  κατιόντα και 16 οκτάεδρα καταλαμβάνονται από 8  $B^{3+}$  και 8  $A^{2+}$  κατιόντα με κοινή διατεταγμένη κατανομή των  $B^{3+}A^{2+}$  κατιόντων στα οκταεδρικά κενά, να είναι πιθανή), και ενδιάμεσους σπινέλλιους. Ο σπινέλλιος και ο γαλαξίτης είναι σπινέλλιοι με κανονική δομή, ενώ ο μαγνητίτης και ο ιακωβοσίτης ανήκουν σε αυτούς με αντίστροφη δομή. Ένας μεγάλος αριθμός ορυκτών με την ενδιάμεση δομή είναι επίσης γνωστός. Η δομή συγκεκριμένων σουλφιδίων με τον χημικό τύπο  $RX_2S_4$ , όπου το  $R^{2+}$  είναι κάποιο από τα: Co, Ni, Fe, ή Cu και το  $X^{3+}$  είναι κάποιο από τα: Co, Ni, Cr, κατηγοριοποιούνται επίσης στη δομή σπινελίου. Ο μαγκεμίτης παρουσιάζει αντικανονική δομή σπινελίου.



**Εικόνα 2.4:** κρυσταλλική δομή μαγνητίτη, δομή αντίστροφου σπινελλίου, (Πηγή: <http://www.chemexplore.net/mixed-valent.htm>).

Όλα τα ορυκτά με δομή σπινελλίου χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτη σκληρότητα (5-8 της κλίμακας Mohs), από χημική και θερμική σταθερότητα, παρουσιάζουν τον ίδιο τύπο διδυμίας και το ειδικό τους βάρος είναι 3.5-4.1. Ποικίλουν από διαφανείς σε αδιαφανείς, με λάμψη θαμπή και υαλώδη. Μερικοί σπινέλλιοι είναι άχρωμοι αλλά τις περισσότερες φορές παρουσιάζονται σε διάφορες αποχρώσεις του κόκκινου, μπλε, πράσινου, κίτρινου, καφέ και μαύρου χρώματος.

Οι σπινέλλιοι είναι πρωταρχικά φορείς των μαγνητικών ιδιοτήτων των πετρωμάτων. Η πυκνότητα, η ανακλαστική τους ικανότητα, η σκληρότητα, το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας και οι μαγνητικές και οι ηλεκτρικές δυνατότητες τους, βασίζονται κυρίως στην σύνθεση και στη φύση της κατανομής των κατιόντων και διαφέρουν αισθητά σε κάθε κατηγορία. Οι σπινέλλιοι τυπικά, σχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι ανεκτικοί στην αποσάθρωση και έχουν αρκετή επάρκεια ως αποθέματα. Εφαρμογές βρίσκουν κυρίως στην κεραμοποιεία, ως δύστηκτα υλικά και στις θερμάντοχες βαφές.

Πολλοί τεχνητοί σπινέλλιοι είναι γνωστό ότι περιέχουν, εκτός από τα κατιόντα τα τυπικά της φύσης των σπινέλλιων και ιόντα λιθίου, ινδίου, ασβεστίου, χαλκού, βολφραμίου, γάλλιου, αργύρου, αντιμονίου, νιόβιου, και γερμανίου. Όντας ποικιλίες φερριτών (φερροσπινέλλιοι), οι τεχνητοί σπινέλλιοι αποτελούν τη βάση πολλών μαγνητικών υλικών και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατασκευή μηχανημάτων, στην μηχανική των ραδιοεπικοινωνιών, στην βιομηχανία των κεραμικών καθώς και σε πληθώρα βιοϊατρικών εφαρμογών.



## **2.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Blasse, G. Kristallokhimiia ferroshpinelei. Moscow, 1968. (Translated from English.)Mineraly: Spravochnik, vol. 2, fasc. 3. Moscow, 1967.
2. G. P. KUDRIAVTSEVA: The Great Soviet Encyclopedia, 3rd Edition (1970-1979). © 2010 The Gale Group, Inc.
3. Trukhin, V. I. Vvedenie v magnetizm gornykh porod. Moscow, 1973.

### 2.3 ΦΕΡΡΙΤΕΣ

Με τον όρο φερρίτες εννοείται μία μεγάλη οικογένεια μαγνητικών υλικών, που αποτελούνται από τη χημική ένωση διαφόρων οξειδίων των μετάλλων με τον σίδηρο να αποτελεί το κύριο συστατικό τους. Οι φερρίτες παρότι δεν είναι υλικά που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια, καθώς έκαναν την εμφάνισή τους δεκαετίες νωρίτερα, εξακολουθούν να βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών. Μεταβάλλοντας τη χημική σύσταση τους και τις συνθήκες παρασκευής τους, είναι δυνατή η παρασκευή φερριτών με διαφορετικές ιδιότητες και συνεπώς με εφαρμογή σε διαφορετικές χρήσεις.

Οι φερρίτες χαρακτηρίζονται ως σκούρα γκρι ή μαύρα κεραμικά μονωτικά υλικά, πολύ σκληρά, εύθραυστα και χημικά αδρανή. Χωρίζονται σε μαλακούς - με τις περισσότερες εφαρμογές, σκληρούς γνωστούς ως κεραμικούς φερρίτες, θερμικούς και ειδικούς. Οι περισσότεροι σύγχρονοι μαλακοί φερρίτες έχουν κυβική πολυκρυσταλλική δομή.

Ο γενικός τύπος των φερριτών είναι  $MeO \cdot Fe_2O_3$ , όπου  $Me$ =μέταλλο-α μπορεί να αντικατασταθεί από ένα ή περισσότερα μονοθενή, δισθενή ή τρισθενή μέταλλα, όπως Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Cu, Fe, Mg, Li, Y. Οι φερρίτες Zn και Cd σε αντίθεση με τους υπόλοιπους είναι μη σιδηριμαγνητικοί.

Από τα γενικά χαρακτηριστικά των φερριτών δύο είναι αυτά που τους κάνουν να ξεχωρίζουν και να απαντώνται σε τόσες εφαρμογές: η υψηλή μαγνητική τους διαπερατότητα και η υψηλή τους ηλεκτρική αντίσταση. Όταν κάποιο υλικό βρεθεί σε μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, αναπτύσσονται στο εσωτερικό του ρεύματα εξ επαγωγής, γνωστά και ως δινορρεύματα. Η δημιουργία των δινορρευμάτων έχει ως αποτέλεσμα αφενός την αύξηση της θερμοκρασίας του ίδιου του υλικού και αφετέρου την μείωση της απόδοσής του. Τα δινορρεύματα είναι ανάλογα με τη συχνότητα λειτουργίας των υλικών και αντιστρόφως ανάλογα στην αντίσταση του υλικού και ως εκ τούτου είναι πολύ πιο έντονα σε υλικά όπως τα μέταλλα. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι φερρίτες είναι οι ιδανικοί αντικαταστάτες των μεταλλικών υλικών. Ο συνδυασμός της υψηλής μαγνητικής διαπερατότητας και της υψηλής αντίστασης τα καθιστούν υλικά με μικρές απώλειες ισχύος και υψηλή απόδοση στη περιοχή των υψηλών συχνοτήτων. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι η αύξηση των μη σιδηριμαγνητικών στο διάλυμα των στερεών σιδηριμαγνητικών φερριτών ενώ αυξάνει την αρχική και τη μέγιστη μαγνητική διαπερατότητα, μειώνει το σημείο Curie, την ένταση του μαγνητικού πεδίου και τις απώλειες λόγω υστέρησης.

## 2.4 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΕΡΡΙΤΩΝ

Κάτωθι, παρατίθεται μια σύντομη περιγραφή του μηχανισμού της μαγνήτισης και της μαγνητικής συμπεριφοράς των φερριτών ξεκινώντας από το μικροσκοπικό και καταλήγοντας στο μακροσκοπικό επίπεδο.

### ■ Μηχανισμός μαγνήτισης φερριτών

Η μαγνητική συμπεριφορά των φερριτών εξηγήθηκε για πρώτη φορά από τον Neel το 1948 με την εισαγωγή της θεωρίας του σιδηριμαγνητισμού. Η θεωρία αυτή ερμηνεύει την ύπαρξη μαγνήτισης του υλικού στηριζόμενη στην ύπαρξη μοριακού πεδίου και στις δυνάμεις υπερανταλλαγής μεταξύ των ιόντων των δύο διαφορετικών υποπλεγμάτων που απαρτίζουν τον κρύσταλλο.

### ■ Σιδηριμαγνητισμός

Σε ορισμένα κεραμικά υλικά τα ιόντα από τα οποία αποτελούνται παρουσιάζουν διαφορετικές μαγνητικές ροπές, οι οποίες υπό την επίδραση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου προσανατολίζονται αντιπαράλληλα, δηλαδή κάποια ιόντα προσανατολίζουν τις μαγνητικές τους ροπές παράλληλα προς το πεδίο και κάποια άλλα αντίθετα σε αυτό. Επειδή όμως οι μαγνητικές ροπές των διαφορετικών ιόντων είναι διαφορετικού μεγέθους, προκύπτει τελικά μια συνισταμένη μαγνητική ροπή διαφορετική του μηδενός, η οποία προκαλεί ενίσχυση του μαγνητικού πεδίου. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται σιδηριμαγνητισμός και παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές, κυρίως λόγω του γεγονότος ότι τα σιδηριμαγνητικά υλικά είναι κακοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Αυτό σημαίνει ότι κατά τις μεταβολές του μαγνητικού πεδίου δεν επάγονται σε αυτά δινορρεύματα με συνέπεια να μην παρατηρούνται ενεργειακές απώλειες.

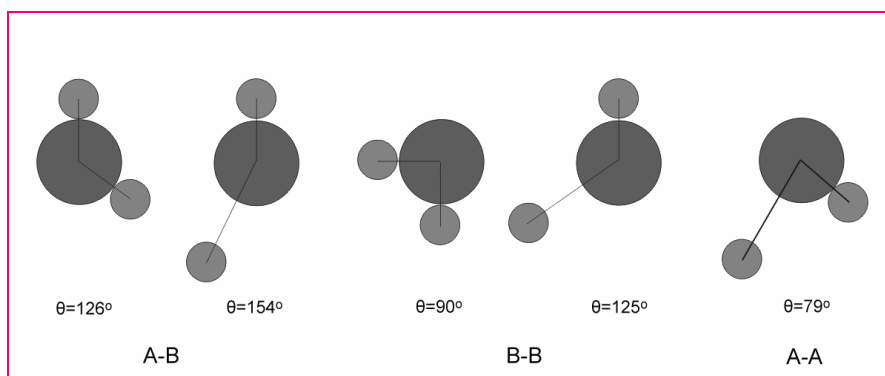
Τα κυριότερα σιδηριμαγνητικά υλικά είναι οι φερρίτες οι οποίοι είναι μικτά οξείδια του σιδήρου με άλλα μέταλλα. Αναφέρονται οι κυβικοί φερρίτες (σπινέλλιοι), με γενικό χημικό τύπο  $MO:Fe_2O_3$ , όπου όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο Μ ένα δισθενές μεταβατικό μέταλλο, π.χ. Ni, Co, Mn, Zn, οι φερρίτες σπανίων γαιών, με γενικό χημικό τύπο  $3M_2O_3:5 Fe_2O_3$ , όπου Μ τρισθενές μέταλλα σπανίων γαιών, π.χ. Y ή Gd και οι εξαγωνικοί φερρίτες με γενικό χημικό τύπο  $MO:6Fe_2O_3$ , όπου Μ δισθενές μέταλλο της ομάδας IIA του περιοδικού πίνακα, π.χ. Ba, Ca, Sr.

Οι φερρίτες έχουν και αυτοί μαγνητικές περιοχές και βρόγχους υστέρησης όπως τα σιδηρομαγνητικά υλικά. Τα μαγνητικά πεδία που παράγονται σε αυτούς είναι αρκετά ισχυρά και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, αλλά οι μαγνητίσεις κορεσμού τους δεν είναι τόσο μεγάλες όσο των σιδηρομαγνητικών υλικών.

Όσον αφορά τον μαγνητίτη, ο χημικός τύπος του μπορεί να γραφεί αναλυτικότερα ως  $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$  όπου τα ιόντα του Fe υπάρχουν και στις δύο οξειδωτικές βαθμίδες, +2 και +3 σε αναλογία 1:2. Μια συνολική μαγνητική ροπή υπάρχει και για τα δύο ιόντα  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Fe}^{3+}$  που αντιστοιχεί σε 4 και 5 μαγνητόνες του Bohr αντίστοιχα για τους δύο τύπους ιόντων. Επίσης, τα ιόντα οξυγόνου  $\text{O}^{2-}$  είναι μαγνητικά ουδέτερα. Υπάρχει μια αντιπαράλληλη αλληλεπίδραση σύζευξης της ροπής του spin ανάμεσα στα ιόντα του σιδήρου ανάλογη με αυτή που συμβαίνει στον αντισιδηρομαγνητισμό. Όμως, η συνολική σιδηρομαγνητική ροπή οφείλεται στην ημιτελή εξουδετέρωση των στροφορμών του spin.

#### ■ Σιδηρομαγνητική συμπεριφορά φερριτών

Στην περίπτωση του σιδηρομαγνητισμού, η δομή του υλικού αποτελείται από δύο μη ισοδύναμα υποπλέγματα, A και B, τα μεταλλικά ιόντα των οποίων αλληλεπιδρούν με δυνάμεις υπερανταλλαγής. Οι δυνάμεις αυτές ασκούνται μεταξύ των ιόντων των δύο υποπλεγμάτων μέσω των ιόντων οξυγόνου και εξαρτώνται τόσο από τις αποστάσεις με τα ιόντα οξυγόνου όσο και από τη γωνίες που αυτά σχηματίζουν. Και μάλιστα όσο πιο μεγάλη η γωνία και μικρότερη η ενδοιοντική απόσταση, τόσο μεγαλύτερη και η δύναμη υπερανταλλαγής. Στην εικόνα 5 παρουσιάζονται συνδυασμοί αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων τετραεδρικών και οκταεδρικών θέσεων σπινέλλιου. Όπως προκύπτει οι πιο ισχυρές αλληλεπιδράσεις είναι αυτές μεταξύ των A-B πλεγματικών θέσεων.



**Εικόνα 2.5:** Ενδοιοντικές αποστάσεις και γωνίες των πλεγματικών θέσεων για τη δομή σπινέλλιου.

Οι προαναφερθείσες αλληλεπιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των ιοντικών μαγνητικών ροπών, στο κάθε υπόπλεγμα, παράλληλα μεταξύ τους και αντιπαράλληλα μεταξύ των υποπλεγμάτων. Εφόσον οι ολικές μαγνητικές ροπές μεταξύ των υποπλεγμάτων A και B είναι άνισες μεταξύ τους προκύπτει μια συνολική μαγνητική ροπή και τα υλικά παρουσιάζουν σιδηριμαγνητική συμπεριφορά.

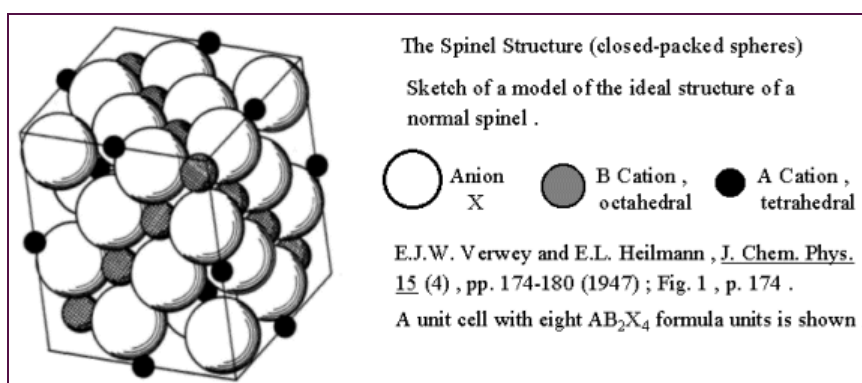
## 2.5 ΦΕΡΡΙΤΕΣ ΜΕ ΔΟΜΗ ΣΠΙΝΕΛΛΙΟΥ

Στην περίπτωση των φερριτών με δομή σπινέλλιου, ο γενικός τύπος της δομής του σπινέλλιου που αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο μπορεί να γραφεί και ως εξής:  $(A_{1-i}^{2+}B_i^{3+})[A_i^{2+}B_{2-i}^{3+}]O_4^{2-}$ , όπου οι παρενθέσεις και οι αγκύλες υποδηλώνουν τις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις αντίστοιχα και το  $i$  το βαθμό αντιστροφής, ο οποίος ορίζεται από το λόγο των κατειλημμένων τετραεδρικών θέσεων από τα τρισθενή ιόντα (τύπου-B). Στην περίπτωση που τα δισθενή ιόντα βρίσκονται μόνο στις τετραεδρικές θέσεις και τα τρισθενή στις οκταεδρικές, τότε  $i=0$  και ο κρύσταλλος χαρακτηρίζεται ως κανονικός σπινέλλιος. Στην άλλη ακραία περίπτωση όπου όλες οι τετραεδρικές θέσεις είναι κατειλημμένες από τα ιόντα τύπου B, τότε  $i=1$  και η δομή χαρακτηρίζεται ως αντίστροφος σπινέλλιος. Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση όπου τα δισθενή και τρισθενή ιόντα κατανέμονται τυχαία στο πλέγμα του κρυστάλλου προκύπτει ο ενδιάμεσος σπινέλλιος τη δομή του οποίου ακολουθούν ως επί το πλείστον οι φερρίτες.

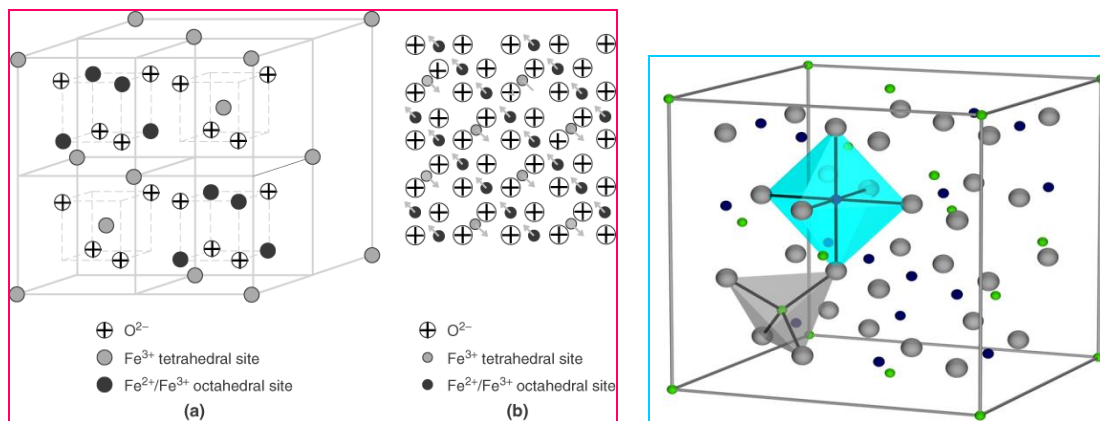
Ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τις προτιμητέες θέσεις των διαφόρων ιόντων στην κυψελίδα του σπινέλλιου είναι το σχετικό μέγεθος του ιόντος έναντι της πλεγματικής

θέσης. Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δισθενή ιόντα έχουν μεγαλύτερη ακτίνα σε σχέση με τα τρισθενή και ότι οι οκταεδρικές θέσεις είναι μεγαλύτερες από τις τετραεδρικές προκύπτει η γενική τάση κατάληψης των ιόντων. Για παράδειγμα ο δισθενής και τρισθενής σίδηρος ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) προτιμά τις οκταεδρικές και τετραεδρικές θέσεις αντίστοιχα. Το νικέλιο ( $\text{Ni}^{2+}$ ) και ο χαλκός ( $\text{Cu}^{2+}$ ), όντας δισθενή ιόντα, καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις.

Εξάιρεση αποτελεί ο ψευδάργυρος ( $\text{Zn}^{2+}$ ) που έχει την τάση να καταλαμβάνει τετραεδρικές θέσεις. Ο φερρίτης ψευδαργύρου αποτελεί αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της δομής κανονικού σπινέλλιου ενώ ο φερρίτης σιδήρου, μαγνητίτης ( $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ ) αντιστροφου σπινέλλιου.



**Εικόνα 2.6:** αντιπροσωπευτική εικόνα δομής κανονικού σπινέλλιου



**Εικόνα 2.7:** αντιπροσωπευτική εικόνα δομής αντίστροφου σπινελλίου όπου παρουσιάζεται η πρόσοψη της κυβικής κυψελίδας καθώς και η φερρομαγνητική οργάνωση του μαγνητίτη στην προβολή του επιπέδου [1,1,1](Πηγή: <http://wires.wiley.com/WileyCDA/WiresArticle/wisId-WNAN36.html>) και ο σχηματισμός τετραέδρων και οκταέδρων.

## 2.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Goldman Alex Goldman, 1999, *“Handbook of modern ferromagnetic materials”*, Kluwer Academic Publisher.
2. N.Sivakumar, A. Narayanasamy et all, 2006, J. Phys. D: Appl.Phys. 39, 4688-4694.
3. S.Bid, S.K.Pradhan, 2004, Materilas Chem. Phys. 84, 291-301.
4. T.T.Ahmed, I,Z,Rahman, M.A. Rahman, Journal of Materials Processing Technolofy 153-154, 797-803.
5. Αθανάσιος Γκικόκας, 1997, Εγχειρίδιο ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και υλικών Παπασωτηρίου.
6. Δέσποινα Σακελλάρη, 2009, Μελέτη της Επίδρασης της Μικροδομής στις Ηλεκτρικές και Μαγνητικές Ιδιότητες Φερριτών Νικελίου-Ψευδαργύρου ΑΠΘ.
7. Δρ. Σ. Καλογεροπούλου, 2011, Άσκηση 7. Μαγνητικά Υλικά, Γενικό Τμήμα Φυσικής Χημείας & Τεχνολογίας Υλικών Τομέας Χημείας & Τεχνολογίας Υλικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας Υλικών.
8. Μ. Μπουρουσιάν, 2005, Χημεία Στερεάς Κατάστασης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ**

**ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ:  
ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ,  
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ,  
ΜΑΓΚΕΜΜΙΤΗΣ**

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**

## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται αναλυτικά τα τρία κύρια οξείδια του σιδήρου, ο μαγνητίτης, ο αιματίτης και μαγκεμίτης. Εκτενής ανάλυση γίνεται όμως μόνο στον μαγνητίτη καθώς αυτός αποτελεί το κύριο παραγόμενο υλικό της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας.

### 3.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ

Ο μαγνητίτης απαντάται στην φύση είτε **φυσικά**, είτε **τεχνητά**.

#### Φυσικός μαγνητίτης:

Το όνομα του πιθανά προέρχεται από την αρχαία Μαγνησία, στη Μικρά Ασία, όπου και εντοπίστηκε κατά την αρχαιότητα. Κατά τον Πλίνιο, το όνομα προήλθε από τον βοσκό *Μάγνητα* που, κατά τα μυθολογούμενα, καθώς έβοσκε τα πρόβατά του ανακάλυψε πρώτος το ορυκτό που ασκούσε έντονη έλξη στην άκρη της μεταλλικής ράβδου του, ή μάλλον διαπίστωσε ότι μεγάλη ποσότητα άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή.

Ο μαγνητίτης είναι ένα εκ των τριών κυριοτέρων οξειδίων του σιδήρου μαζί με τον μαγκεμίτη ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), τον αιματίτη ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) και τον βουσίτη ( $\text{FeO}$ ) και ανήκει στη σημαντική κατηγορία των κεραμικών οξειδίων που ονομάζονται φερρίτες οι οποίοι είναι μέλη της ομάδας των σπινελλίων. Ο μαγνητίτης είναι γνωστός με διάφορες ονομασίες, όπως, ως το μαύρο οξείδιο του σιδήρου, ως μαγνητικό ορυκτό, ως σιδηρούχος φερρίτης ή Ηράκλεια λίθος. Χαρακτηρίζεται από τον χημικό τύπο  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ή  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+}\text{O}_2)_2$ .

Ο μαγνητίτης διαθέτει τον ισχυρότερο μαγνητισμό από τα οξείδια των μεταβατικών μετάλλων. Ανάλογες μαγνητικές ιδιότητες έχει και ο μαγκεμίτης ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ο οποίος αποτελεί μετασταθή φάση του αιματίτη ενώ σχηματίζει στερεά διαλύματα με τον μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) σε κάθε αναλογία. Σε αντίθεση, ο αιματίτης ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) και ο βουσίτης ( $\text{FeO}$ ) είναι αντισιδηρομαγνητικά ορυκτά και συνεπώς, μη μαγνητικά.

Ο μαγνητίτης έχει δομή αντίστροφου κυβικού σπινελλίου η οποία περιγράφεται από την διευθέτηση των κατιόντων Fe στα οκταεδρικά ή τετραεδρικά διάκενα που σχηματίζονται από τα ανιόντα οξυγόνου, τα οποία σχηματίζουν κυβική εδροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή (fcc).

Στον  $Fe_3O_4$  και τον  $\gamma-Fe_2O_3$  τα ανιόντα οξυγόνου έχουν κυβική διάταξη. Ειδικότερα, στον  $Fe_3O_4$  τα ιόντα  $Fe^{3+}$  τοποθετούνται τυχαία στα οκταεδρικά και τα τετραεδρικά κενά ενώ τα  $Fe^{2+}$  στα οκταεδρικά. Η διατεταγμένη δομή του  $Fe_3O_4$  περιγράφεται ως  $(Fe^{3+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ , όπου με ( ) οι τετραεδρικές θέσεις και [ ] οι οκταεδρικές.

Ο μαγνητίτης ως σιδηριμαγνητικό ορυκτό στην θερμοκρασία δωματίου, έχει θερμοκρασία Curie 850 K. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων του γίνει μικρότερο από κάποιο όριο γίνεται υπερπαραμαγνητικός. Ωστόσο, το ακριβές σημείο μετάβασης εξαρτάται από την μέθοδο σύνθεσης και την κρυσταλλική του μορφολογία. Πιο συγκεκριμένα, το σχήμα των σωματιδίων, η διάταξη του κρυσταλλικού πλέγματος και επιφανειακά φαινόμενα που παρατηρούνται στην νανοκλίμακα καθορίζουν την μαγνήτιση και το συνεκτικό πεδίο του μαγνητίτη.

Κάτωθι παρατίθεται πίνακας με γενικές πληροφορίες που χαρακτηρίζουν τον μαγνητίτη.

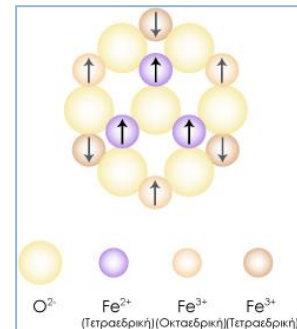
**Πίνακας 1:** Συνοπτικά στοιχεία που αφορούν τον μαγνητίτη.

Ιδιότητα	Μέγεθος
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	<b>5,18</b>
Σημείο τήξεως (oC)	<b>1583</b>
Σκληρότητα	<b>5,5</b>
Μαγνητισμός	<b>σιδηριμαγνητικός</b>
Θερμοκρασία Curie (K)	<b>850-860</b>
Μαγνήτιση κόρου (Am <sup>2</sup> /kg)	<b>86-100</b>
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού(kJ/mol)	<b>-1012,6</b>
Κρυσταλλογραφικό σύστημα	<b>Κυβικό Αντίστροφος σπινέλλιος Fd3m</b>
Σταθερά κυψελίδας (nm)	<b>a=0,8396</b>

### ◆ Σιδηριμαγνητισμός μαγνητίτη

Καθώς τα ιόντα οξυγόνου είναι, μαγνητικά ουδέτερα, στη μαγνήτιση συνεισφέρουν μόνο τα ιόντα του σιδήρου. Κρίσιμος παράγοντας είναι η διευθέτηση των στροφομών του spin των ιόντων σιδήρου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9. Οι στροφομές του spin

όλων των



**Εικόνα 3.1:** Σχηματική αναπαράσταση της διευθέτησης των μαγνητικών ροπών του

spin για τα ιόντα  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  στο  $Fe_3O_4$ .

ιόντων  $Fe^{3+}$  που βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις προσανατολίζονται παράλληλα η μια προς την άλλη. Όμως, κατευθύνονται αντίθετα από εκείνες των ιόντων  $Fe^{2+}$  που είναι τοποθετημένα στις τετραεδρικές θέσεις και οι οποίες είναι επίσης προσανατολισμένες. Αυτό είναι αποτέλεσμα της αντιπαράλληλης σύζευξης των προσκείμενων ιόντων σιδήρου. Έτσι, οι στροφορμές του spin όλων των ιόντων  $Fe^{3+}$  εξουδετερώνουν η μια την άλλη και δε συνεισφέρουν στη συνολική μαγνήτιση του υλικού. Όλα τα ιόντα  $Fe^{2+}$  έχουν τις ροπές τους προσανατολισμένες στην ίδια διεύθυνση και η συνολική μαγνήτιση οφείλεται στη συνολική τους ροπή. Έτσι, η συνολική μαγνήτιση ενός σιδηριμαγνητικού υλικού μπορεί να υπολογιστεί από το γινόμενο της συνολικής μαγνητικής ροπής για κάθε ιόν  $Fe^{2+}$  και του αριθμού των  $Fe^{2+}$  ιόντων. Αυτό θα αντιστοιχεί στον αμοιβαίο προσανατολισμό όλων των μαγνητικών ροπών των ιόντων  $Fe^{2+}$  στο δείγμα του  $Fe_3O_4$ .

### **3.1.1 ΔΟΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

Ο μαγνητίτης ( $Fe_3O_4$  ή  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ) ή μαγνητικό οξειδίο του σιδήρου, είναι ένα μαγνητικό ορυκτό με 72.4% σίδηρο και 27.6% οξυγόνο, όταν είναι καθαρό. Έχει γκρίζο έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος 5,2g/cm<sup>3</sup>. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, περιέχει 32 ιόντα οξυγόνου, 16 ιόντα τρισθενούς σιδήρου και 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου και έχει 64 τετραεδρικά και 32 οκταεδρικά ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ ατόμων. Τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα μεταξύ και τα μικρότερα ιόντα σιδήρου είναι κατανεμημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Σε αυτή την αντίστροφη δομή σπινελίου, 8 ιόντα τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε τετραεδρικές θέσεις, ενώ 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε οκταεδρικές θέσεις.

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

Ο μαγνητίτης ο οποίος σχηματίζει στερεά διαλύματα με τον ιλμενίτη ( $FeO \cdot TiO_2$ ) και αναφέρεται ως τιτανιούχος μαγνήτης, δεν είναι μαγνητικός. Ομοίως, συχνά ο μαγνητίτης περιέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του Cr ( $Cr_2O_3$ ).

### **3.1.2 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ-ΠΗΓΕΣ**

Ο μαγνητίτης απαντάται σε μεγάλες ποσότητες στην άμμο των παραλιών (μαύρη άμμος) και κυρίως σε περιοχές όπως η Καλιφόρνια και η δυτική ακτή της Νέας Ζηλανδίας. Σημαντικά κοιτάσματα μαγνητίτη απαντώνται επίσης, σε χώρες όπως οι Σκανδιναβικές, οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη υφίσταται στην τοποθεσία Χάλαρα στη Σέριφο. Άλλες περιοχές είναι η Τήνος, η Ερμιόνη, η Σκύρος και το Πήλιο. Ο μαγνητίτης αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά της σμύριδας Νάξου ή Ναξίας σμύριδος. Η απόθεση του μαγνητίτη στις ακτές των παραπάνω περιοχών γίνεται μέσω των ποταμών, λόγω αποσάθρωσης και συγκεντρώνεται μέσω των κυμάτων και των υδάτινων ρευμάτων.

Παρόλο που αποτελεί το πλουσιότερο σε σίδηρο ορυκτό, η οικονομική του σημασία είναι περιορισμένη λόγω της μικρής έκτασης που καταλαμβάνουν τα κοιτάσματά το, τα οποία είναι συνήθως μεικτά κοιτάσματα Fe-Ti, γεγονός που αποτρέπει τη χρήση του μεταλλεύματος, δεδομένου ότι το Ti σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,6% θεωρείται δυσμενές στοιχείο για τη μεταλλουργία σιδήρου διότι αυξάνει το ιξώδες του τήγματος. Τα κοιτάσματα αυτά αξιοποιούνται ως κοιτάσματα Ti αν η περιεκτικότητά τους σε TiO<sub>2</sub> είναι σημαντική (μεγαλύτερη του 6%).

#### **◆ Τεχνητός μαγνητίτης**

Ωστόσο, ο μαγνητίτης παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες για διάφορες εφαρμογές που παρατίθενται κάτωθι και με τεχνητούς τρόπους οι οποίοι παρατίθενται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο.

### **3.1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ (ΦΥΣΙΚΟΥ ΚΑΙ ΤΕΧΝΗΤΟΥ)**

#### **✚ Χημικές ιδιότητες μαγνητίτη**

Η πιο σημαντική ιδιότητα του μαγνητίτη είναι η παρουσία ιόντων σιδήρου στη δισθενή και τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα με αποτέλεσμα να λειτουργεί διττά, ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο. Ο χημικός όρος του μαγνητίτη είναι το επιτετατροξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) και περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο (O<sub>2</sub>). Η επίσημη χημική του ονομασία σύμφωνα με το IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) είναι μεικτό οξείδιο δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου ενώ η κοινή χημική ονομασία του είναι σιδηρούχο φερριτικό οξείδιο. Ο χημικός τύπος του μαγνητίτη μπορεί να γραφεί και ως

$\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  από και όπου διακρίνεται η μείξη των δύο ορυκτών που αποτελούν τον μαγνητίτη, εκ των οποίων το πρώτο είναι ο βουσίτης ( $\text{FeO}$ ) και το δεύτερο ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Η θερμοκρασία τήξης του μαγνητίτη τοποθετείται μεταξύ των θερμοκρασιών 1583-1597°C.

Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο έως μαύρο και μεταλλική λάμψη. Βρίσκεται σε κοκκώδη και φλοιώδη συσσωματώματα σε μορφή κόκκων με το όνομα «μαγνητίτης άμμος». Είναι πολύ διαδεδομένος κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων πνευματολυτικής προέλευσης.

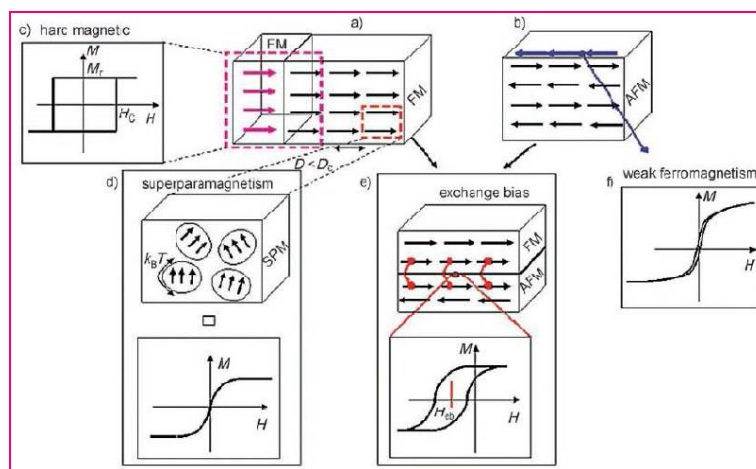
*Σχόλιο: Πνευματόλυση καλείται η δράση των αερίων που ακολουθεί την περίοδο στερεοποίησης του μάγματος. Στα ηφαιστειογενή πετρώματα ακολουθεί περίοδος εκλύσεως αερίων γνωστών με την ονομασία ατμίδες. Οι ατμίδες των καυτών αερίων κατά την έξοδό τους επιδρώντας στα παρακείμενα πετρώματα προκαλούν σε αυτά διάφορες αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις (αλλοιώσεις) που μακροχρόνια λαμβάνουν χώρα αποτελούν τα πνευματολυτικά φαινόμενα, τα δε ορυκτά που μ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται καλούνται πνευματολυτικά), σχηματίζοντας πολλές φορές και αυτοτελή κοιτάσματα, καθώς και σε κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα ιδίως χλωριτικών σχιστόλιθων, ή μέσα σε άμμο σε μορφή αυτούσιων εκλύτων κόκκων, που συνοδεύεται συνήθως από σφαλερίτη, αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ολιβίνη, γρανάτη, απατίτη, ασβεσίτη και μαρμαρυγία.*

Μορφολογικά, μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιλμενίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη. Ο μαγνητίτης είναι πολύ σημαντικός στη διαμόρφωση των συνθηκών υπό τις οποίες τα πετρώματα σχηματίζονται και εξελίσσονται. 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 ηφαιστειογενή πετρώματα περιέχουν κόκκους οι οποίοι εμφανίζονται είτε μεταξύ μαγνητίτη και ουλβίτη ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) 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.

### ✦ Μαγνητικές ιδιότητες

Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων ήταν δύσκολο να επιβεβαιωθούν πειραματικά τα προηγούμενα χρόνια. Η επιβεβαίωση της ύπαρξης τους ήρθε αρκετά αργότερα με την ανακάλυψη και την εφαρμογή της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας καθώς προσδιορίστηκε με ακρίβεια το μέγεθος, το σχήμα και η θέση των νανοσωματιδίων. Οι προσδιορισμοί αυτοί, έχουν άμεση σχέση με τις μαγνητικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια και αυτό εξηγείται ως εξής: η μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων οδηγεί σε αύξηση της ενεργότητας καθώς επίσης και σε μείωση της θερμοκρασίας Curie για τα σιδηρομαγνητικά υλικά. Οι περισσότερες εφαρμογές για αυτό το είδος των υλικών απαιτούν υψηλές τιμές παραμένουσας μαγνήτισης σε θερμοκρασία δωματίου η οποία συναντάται στα μαλακά μαγνητικά υλικά πάνω από συγκεκριμένη τιμή διαμέτρου ανάλογα με το υλικό (>10 nm για το Co), καθώς και υψηλές τιμές ανισοτροπίας η οποία συναντάται στα σκληρά μαγνητικά υλικά (κράματα).

Απόρροια της συνεχούς μείωσης του μεγέθους των νανοσωματιδίων είναι το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού. Ο προσανατολισμός της μαγνητικής πόλωσης σε κάθε νανοκρύσταλλο μεταβάλλεται τυχαία λόγω θερμικής ενέργειας με αποτέλεσμα οι νανοκρύσταλλοι να μην μπορούν πλέον να χρησιμοποιηθούν για μαγνητική αποθήκευση. Για παράδειγμα υπάρχουν εξαιρετικά μαλακά μαγνητικά υλικά (εφαρμόσιμα σε μετασηματιστές, διάφορους αισθητήρες κτλ) και επίσης σκληρά μαγνητικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από νανομεγέθους δομικές μονάδες.



**Σχήμα 3.1:** Τα διαφορετικά μαγνητικά φαινόμενα που συμβαίνουν σε μαγνητικά νανοσωματίδια.

Στο σχήμα 3.1 φαίνονται τα διαφορετικά μαγνητικά φαινόμενα που συμβαίνουν στα μαγνητικά νανοσωματίδια. Η κατεύθυνση των spin στο a) σε ένα σιδηρομαγνήτη και b) σε ένα αντισιδηρομαγνήτη όπου  $D$ =διάμετρος και  $D_c$ =κρίσιμη διάμετρος. c) Συνδυασμός δύο διαφορετικών σιδηρομαγνητικών φάσεων (μωβ βέλη και μαύρα βέλη στο (a)) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να δημιουργήσουν καινοτόμα λειτουργικά νανοϋλικά, για παράδειγμα μόνιμους μαγνήτες, τα οποία είναι υλικά με υψηλή παραμένουσα μαγνήτιση και υψηλό συνεκτικό πεδίο, όπως φαίνεται σχηματικά στη μαγνητική καμπύλη (c), d) μία απεικόνιση των μαγνητικών ροπών σε έναν υπερπαραμαγνήτη. f) Καθαρά αντισιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να παρουσιάσουν υπερπαραμαγνητικό εφησυχασμό ενώ επίσης η καθαρή μαγνήτιση αυξάνεται μη αντισταθμισμένα spins (μπλε βέλη στο (b)). Στο σχήμα αυτό, είναι αρκετά απλοποιημένη η απεικόνιση των φαινομένων που παρουσιάζονται στα μικρά μαγνητικά σωματίδια. Στην πραγματικότητα, ο ανταγωνισμός ανάμεσα στα φαινόμενα καθορίζει την τελική μαγνητική συμπεριφορά.

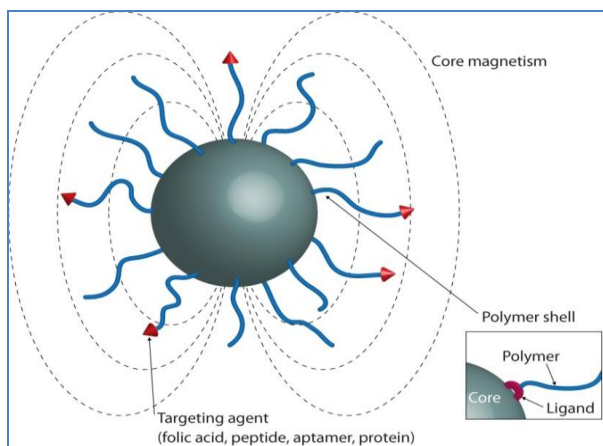
Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων που δρουν ως μαγνητικά βιοϋλικά θα πρέπει να διατηρούνται εντός υδατικού διαλύματος με μεταβαλλόμενο pH για ένα επαρκώς αρκετό χρονικό διάστημα, να παραμένουν στο κυκλοφορικό σύστημα και να μην ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας συσσωματώματα αλλά να σχηματίζουν ευσταθείς δομές. Τέλος, για τις *in vivo* εφαρμογές απαραίτητη προϋπόθεση είναι η βιοσυμβατότητα. Για τις *in vitro* εφαρμογές η βιοσυμβατότητα δεν αποτελεί περιορισμό, αλλά για τις τεχνικές που εμπεριέχουν ζωντανά κύτταρα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πιθανή επίδραση των υλικών στο δείγμα που μελετάτε κάθε φορά.

#### ✚ Βιοτοξικότητα

Στους ζωντανούς οργανισμούς, η κυτταρική θανάτωση επέρχεται είτε μέσω του προγραμματισμένου κυτταρικού θανάτου λόγω βιοχημικών διεργασιών που συμβαίνουν σε αυτούς, είτε λόγω κάποιου εξωτερικού παράγοντα. Στους εξωτερικούς παράγοντες συμπεριλαμβάνονται ο τραυματισμός του κυττάρου μέσω μηχανικής πίεσης καθώς και η έκθεση σε τοξικές ουσίες, τις λεγόμενες κυτταροτοξικές. Συνεπώς, τα μαγνητικά βιοϋλικά μορφής νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούνται ως διαγνωστικά-θεραπευτικά, οφείλουν να έχουν τον ελάχιστο βαθμό τοξικότητας, ώστε τα νανοσωματίδια να μην γίνονται αντιληπτά από το ανοσοποιητικό σύστημα και το επηρεάζουν.



Τα νανοσωματίδια των οξειδίων του σιδήρου (iron oxide nanoparticles-IONPs – εικόνα 3.2) όπως ο μαγνητίτης και ο μαγκεμίτης αποτελούν ασφαλείς επιλογές όσον αφορά τη μη-τοξικότητα τους. Η τοξικότητα, για παράδειγμα των νανοσωματιδίων αργύρου, είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους τους, με τα μικρότερα νανοσωματίδια να έχουν μεγαλύτερη τοξική δράση από αυτά των μεγαλύτερων.



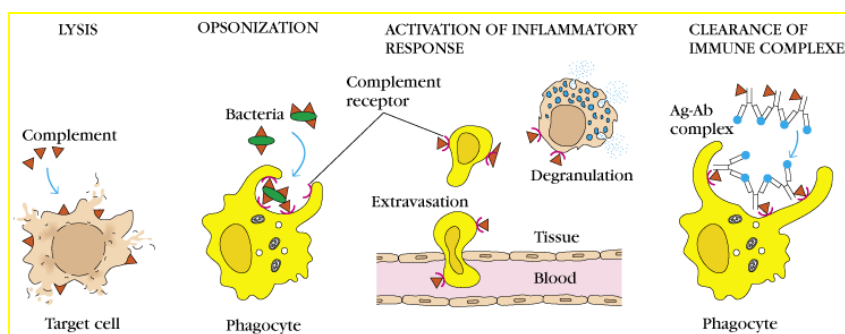
**Εικόνα 3.2:** Σχηματική ενός λειτουργικού νανοσωματιδίου σιδήρου (IONPs). Πηγή:[*The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications*, Cyrille Boyer, Michael R. Whittaker, Volga Bulmus, Jingquan Liu and Thomas P. Davis, University of New South Wales, Australia, *NPG Asia Mater.* 2(1) 23–30 (2010) doi: 10.1038/asiamat.2010.6]

Τα IONPs είναι αρκετά εύχρηστα διότι είναι βιοσυμβατά, οικονομικής παραγωγής με αρκετές επιλογές κατασκευής και σε διαφορετικά μεγέθη, έχουν υψηλούς λόγους επιφάνειας προς όγκο και μπορούν να είναι είτε υπερπαραμαγνητικά είτε σιδηριμαγνητικά. Τα υπερπαραμαγνητικά IONPs, διαχωρίζονται σε μεγαλύτερου μεγέθους υπερπαραμαγνητικά οξείδια του σιδήρου (SPIO nanoparticles) με μέση διάμετρο 50-100 nm και σε μικρότερου μεγέθους υπερπαραμαγνητικά οξείδια του σιδήρου (ultra-small superparamagnetic iron oxide nanoparticles - USPIO nanoparticles) με μέση διάμετρο κάτω των 50 nm. Όσον αφορά τα οξείδια που χρησιμοποιούνται ως βιοϋλικά, αυτά μεταβολίζονται προς στοιχειακό σίδηρο Fe και οξυγόνο O με την βοήθεια υδρολυτικών ενζύμων. Ως παρατήρηση θα μπορούσε να αναφερθεί ότι τα οξείδια του σιδήρου εμφανίζουν συγκριτικά μικρές μαγνητικές επιδεκτικότητες σε σχέση π.χ. με τα νανοσωματίδια μεταλλικού σιδήρου, αλλά τα τελευταία οξειδώνονται πολύ εύκολα.

### ✦ Χρόνος εκκαθάρισης

Κύρια ιδιότητα των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι ο μέγιστος χρόνος που μπορούν να διατηρήσουν τις ιδιότητες τους υπό φυσιολογικές συνθήκες *in vivo*. Όταν τα νανοσωματίδια εισέρχονται στην ροή του αίματος, πολύ γρήγορα καλύπτονται από συστατικά της κυκλοφορίας, όπως πρωτεΐνες πλάσματος, με μια διαδικασία που ονομάζεται *οψονοποίηση* (μετάφραση της αγγλικής λέξης "opsonization" σύμφωνα με το λεξικό της Ελληνικής Εταιρίας Ανοσολογίας).

Κύριο χαρακτηριστικό της οψονοποίησης είναι ότι καθιστά τα νανοσωματίδια αναγνωρίσιμα από τον κύριο μηχανισμό άμυνας του οργανισμού το οποίο ονομάζεται δικτυοενδοθηλιακό σύστημα RES (reticuloendothelial system). Το σύστημα RES αποτελείται από φαγοκύτταρα, τα οποία απορροφούν τον ξένο παράγοντα που μπορεί να συνιστά κίνδυνο και τον διαλύουν, και συσχετίζονται κυρίως με το ήπαρ, την σπλήνα και τους λεμφαδένες. Η οψονοποίηση και η φαγοκυττάρωση φαίνονται σχηματικά στην εικόνα 3.3.



**Εικόνα 3.3:** Οψονοποίηση και φαγοκυττάρωση. [Πηγή:

<http://www.profelis.org/amc/vorlesungen/immunologie/komplementsystem.html>]

Ένα σημαντικό μέρος των νανοσωματιδίων απομακρύνεται από το κυκλοφορικό σύστημα σε λιγότερο από 15 λεπτά. Ο ρυθμός εκκαθάρισης των νανοσωματιδίων εξαρτάται από τους κάτωθι παράγοντες:

- ➔ Μέγεθος νανοσωματιδίου.
- ➔ Φορτίο.
- ➔ Υδροφοβικότητα επιφάνειας.
- ➔ Αριθμός και είδος λειτουργικών ομάδων επιφάνειας.

Τα ανιονικά σωματίδια, δηλαδή αυτά που έχουν αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια και άρα μεγάλη συνάφεια με την κυτταρική μεμβράνη, απορροφώνται πολύ εύκολα κατά την διαδικασία της ενδοκύττωσης.

Τα κατιονικά σωματίδια μαγνητίτη (π.χ. MCLs: Magnetite Cationic Liposomes) εμφανίζουν μικρότερους ρυθμούς απωλειών και δυνατότητα ηλεκτροστατικής σύνδεσης με μόρια DNA για μεταφορά γονιδίων, αλλά και μεγάλη τοξικότητα που εξαρτάται από το μέγεθος του επιφανειακού φορτίου. Ως συμπέρασμα μπορεί να γραφεί ότι όσο πιο έντονα κατιονικό είναι ένα νανοσωματίδιο, τόσο πιο τοξικό είναι για τον οργανισμό.

Όσον αφορά τις υδρόφιλες επιφάνειες, δηλαδή τις υδρόφιλες επικαλύψεις όπως το dextran, το PEG, το οξείδιο του πολυαιθυλενίου PEO κ.α., αυτές παρέχουν ένα δυναμικό «νέφος» υδρόφιλων και ουδέτερων αλυσίδων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου το οποίο απωθεί τις πρωτεΐνες του πλάσματος και εμποδίζει την γρήγορη εκκαθάριση από το κυκλοφορικό σύστημα.

#### **3.1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

Τα μαγνητικά σωματίδια μαγνητίτη έχουν μελετηθεί ευρέως και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον οι εφαρμογές τους. Οι περισσότερες εφαρμογές αφορούν αυτές που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο των νανοϋλικών. Κάτωθι θα παρατεθούν επιπλέον εφαρμογές από αυτές οι οποίες είναι μοναδικές για τον μαγνητίτη και εκτείνονται περισσότερο σε βιοϊατρικούς τομείς. Είναι βεβαίως περιττό να αναφερθεί πως για οποιαδήποτε βιοϊατρική εφαρμογή ο καθαυτό μαγνητίτης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει αλλά με τροποποιημένη την εξωτερική του επιφάνεια ώστε να δημιουργηθεί ένα πολυλειτουργικό σωματίδιο κατάλληλο για την κάθε εφαρμογή αυτού του είδους. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των μαγνητικών νανοσωματιδίων επηρεάζουν την απόδοσή τους μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό. Η μορφή της επιφάνειάς τους, το επιφανειακό τους φορτίο, το μέγεθός των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, είναι όλοι εξεταζόμενοι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την κίνηση των φαρμάκων στους οργανισμούς, την τοξικότητά των σωματιδίων αλλά και την βιοκατανομή.

Τα νανοσωματίδια μαγνητίτη έχουν φυσικές και χημικές ιδιότητες που δεν συναντώνται ούτε στα άτομα ούτε στους όγκους των αντίστοιχων συμπαγών υλικών. Τα φαινόμενα κβαντικού μεγέθους και η μεγάλη επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων μεταβάλλουν δραματικά τις μαγνητικές ιδιότητες του μαγνητισμού και παρουσιάζουν

υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα και κβαντικά «τούνελ» μαγνητισμού, επειδή κάθε μόριο μπορεί να θεωρηθεί μια ανεξάρτητη μαγνητική πηγή. Λόγω των μοναδικών μεσοσκοπικών φυσικών, χημικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων, τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια μαγνητίτη έχουν υψηλή αποδοχή σε αρκετές βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως :

- Απεικόνιση με μαγνητικό συντονισμό.
- Υπερθερμία.
- Μαγνητική στοχοθέτηση.
- Μαγνητική βιοδιανομή.

Για τις εφαρμογές αυτές θα πρέπει τα μόρια να συνδυάζουν τις ιδιότητες του υψηλού μαγνητικού κορεσμού, βιοσυμβατότητα και διαδραστικές λειτουργίες στην επιφάνεια.

#### ● **ΒΙΟΪΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Τα τελευταία χρόνια, οι μαγνητικές ιδιότητες νανοσωματιδιακών κόνεων οξειδίων του σιδήρου όπως  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  έχουν μελετηθεί ευρέως και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον επειδή μπορούν να βρουν ένα πλήθος βιοϊατρικών εφαρμογών. Παρόλο που διατίθενται ήδη κάποια εμπορικά σκευάσματα, υπάρχει έντονη ερευνητική προσπάθεια με στόχο την επίτευξη αρκετά μεγάλης ευαισθησίας η οποία είναι απαραίτητη για την ανίχνευση κακοηθειών σε πρώιμα στάδια.

Οι βιοϊατρικές εφαρμογές απαιτούν νανοσωματίδια διακριτά και υπερπαραμαγνητικά με μικρή διάμετρο σωματιδίων και στενή κατανομή μεγέθους, ούτως ώστε να έχουν ενιαίες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τις ιατρικές εφαρμογές διότι η βιοσυμβατότητά του έχει ήδη αποδειχθεί.

Για τις διαγνωστικές και θεραπευτικές εφαρμογές, τα σωματίδια μαγνητίτη, πρέπει να συνδυάζουν υψηλή μαγνήτιση πυρήνα, βιοσυμβατότητα και να διαθέτουν κατάλληλα επιφανειακά χαρακτηριστικά ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε *in vitro* και *in vivo* εφαρμογές ακόμα και στην εκλεκτική κατεύθυνση σε συγκεκριμένα όργανα ή ιστούς με χρήση μονοκλωνικών αντισωμάτων συζευγμένων με αυτά.

Με στόχο την σήμανση καρκινικών κυττάρων και την ευκολότερη ανίχνευση τους με μαγνητική τομογραφία (MRI) έχει αναπτυχθεί μεθοδολογία για την σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων με στενή κατανομή μεγέθους, την δραστικοποίηση αυτών, και την σύζευξη τους με ειδικά αντισώματα έναντι καρκινικών αντιγόνων. Επίσης, τα μαγνητικά νανοσωματίδια προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες στην βελτίωση της ποιότητας και

διαγνωστικής ευαισθησίας της απεικόνισης με Μαγνητική Τομογραφία (Magnetic Resonance Imaging, MRI) όπου χρησιμοποιούνται ως σκιαγραφικές ουσίες.

Οι πιο σημαντικές βελτιώσεις μπορούν να επιτευχθούν όταν οι σκιαγραφικές ουσίες κατευθύνονται εκλεκτικά σε συγκεκριμένα όργανα ή ιστούς με χρήση δραστικών παραγόντων (π.χ. μονοκλωνικών αντισωμάτων) συζευγμένων με νανοσωματίδια.

### ● Απεικόνιση Με Μαγνητικό Συντονισμό (MRI)

Η πυρηνική μαγνητική τομογραφία (MRI) είναι μια μέθοδος απεικόνισης και διάγνωσης που παρέχει εικόνες μελών τού σώματος. Βασίζεται στην ικανότητα δέσμευσης των σημάτων που εκπέμπουν τα άτομα υδρογόνου που υπάρχουν στους ιστούς, ιδιαίτερα σ' εκείνους που είναι πλούσιοι σε νερό. Όταν βρεθούν μέσα σε μαγνητικό πεδίο επιτυγχάνεται η διέγερση των ατόμων υδρογόνου. Συνήθως ο προσανατολισμός των πυρήνων του υδρογόνου στους ιστούς είναι τυχαίος. Στη μαγνητική τομογραφία ο ασθενής εκτίθεται σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο (αντίστοιχο, αλλά χίλιες φορές μεγαλύτερο από το μαγνητικό πεδίο της Γης) ικανό να προσανατολίσει τους πυρήνες σε κανονική διάταξη με τη βοήθεια μιας ακολουθίας ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Μετά τη διέγερση αυτή, τα άτομα επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση εκπέμποντας ακτινοβολία. Αυτή την ακτινοβολία συλλαμβάνουν ειδικοί δέκτες και τη στέλνουν υπό μορφή ηλεκτρικών ώσεων σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Εκεί γίνεται η επεξεργασία των σημάτων και η μετατροπή τους σε εικόνα. Οι ιστοί απεικονίζονται με διαφορετικό τρόπο, και όσο πιο ανοιχτό χρώμα έχουν τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωσή τους σε νερό. Η μαγνητική τομογραφία ενδείκνυται λοιπόν στην αναπαραγωγή εικόνων από τένοντες, μυς ή σπλαχνικά όργανα. Η συσκευή που χρησιμοποιείται κατά την εξέταση είναι ένα τούνελ στο μέγεθος του ανθρώπου, ανοιχτό στα άκρα του, τα τοιχώματα του οποίου αποτελούνται από μαγνήτες που δημιουργούν ένα μόνιμο μαγνητικό πεδίο.

Οι σκιαγραφικές ουσίες είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται, όπως και στις άλλες απεικονιστικές μεθόδους για ενίσχυση της αντίθεσης μεταξύ δυο ιστών. Στο μαγνητικό συντονισμό η ενίσχυση της αντίθεσης βασίζεται στη μεταβολή των χρόνων μαγνητικής αποκατάστασης. Οι χρησιμοποιούμενες ουσίες είναι κυρίως παραμαγνητικά ιόντα, παραμαγνητικά σύμπλοκα και μοριακό οξυγόνο. Αυτό που ενδιαφέρει, ως προς την ενίσχυση της αντίθεσης είναι η ελάττωση του χρόνου μαγνητικής αποκατάστασης. Η ελάττωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση του σήματος που προέρχεται από τον

εξεταζόμενο ιστό. Η ελάττωση του χρόνου μαγνητικής αποκατάστασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της παραμαγνητικής ουσίας και του τετραγώνου της μαγνητικής ροπής. Η χορήγηση των σκιαγραφικών ουσιών μπορεί να γίνει με ενδοαγγειακή έγχυση, από το στόμα ή και με εισπνοή.

Με την αποκλειστική χρήση μαγνητικού τομογράφου είναι δυνατή η λήψη πληροφοριών σχετικά με την βιοχημική κατάσταση των ιστών με την μορφή εικόνων και φασμάτων. Η MRI προσφέρει την δυνατότητα του έγκαιρου εντοπισμού διαφόρων βιοχημικών αλλαγών οι οποίες συμβαίνουν πριν το σχηματισμό κακοήθειας. Επίσης σε σχέση με άλλες απεικονιστικές μεθόδους, οι οποίες βασίζονται στην ανίχνευση συγκεκριμένων ιχνηθετών με εξειδικευμένη δράση, προσφέρουν μεγαλύτερη ευαισθησία, καλύτερη διακριτική ικανότητα και μεγαλύτερη ευελιξία στην εφαρμογή. Η μαγνητική τομογραφία προσφέρει μία πληθώρα εργαλείων για την εύρεση και την παρακολούθηση της πορείας διαφόρων βλαβών καθώς επίσης και την δυνατότητα πολλών επαναλήψεων μιας και οι ασθενείς δεν επιβαρύνονται με ιοντίζουσες ακτινοβολίες ή άλλες χημικές ουσίες. Επίσης η εφαρμογή της γεφυρώνει το χάσμα της ανατομικής απεικόνισης και της μοριακής απεικόνισης καθώς προσφέρει την δυνατότητα χωρικής απεικόνισης της λειτουργικής κατάστασης των ιστών. Με την βοήθεια της μαγνητικής τομογραφίας είναι δυνατή η σταδιοποίηση και ο χαρακτηρισμός, η εκτίμηση της πορείας της νόσου και η παρατήρηση της ανταπόκρισης των ιστών στην θεραπεία. Η δυνατότητα εφαρμογής σε όλες σχεδόν τις ανατομικές περιοχές και η ραγδαία εξέλιξη της σχετικής τεχνολογίας υπόσχονται ταχύτερη, καλύτερη και ακόμα πιο έγκαιρη διάγνωση σε σχέση με άλλες πιο πολύπλοκες και ακριβότερες διαγνωστικές μεθόδους.

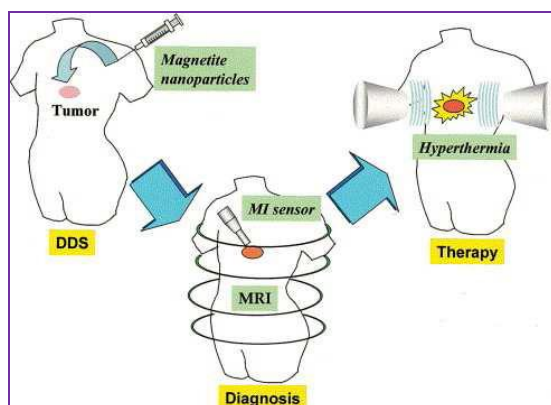
Η μαγνητική τομογραφία, παρότι έχει φέρει νέα επανάσταση στην ακτινοδιαγνωστική εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία είναι:

- Η αφθονία εφαρμογών και η απαίτηση σύνθετης γνώσης φυσικών παραμέτρων, υπολογιστών, μαθηματικών, φυσιολογίας και ανατομίας για την σωστή εκμετάλλευση αυτού του εργαλείου καθιστά σχετικά δύσκολη την εφαρμογή του.
- Η μεγάλη χρονική διάρκεια εκτέλεσης ορισμένων ακολουθιών.
- Η ερμηνεία και η επεξεργασία των εικόνων και των ποσοτικών δεδομένων καθώς επίσης και η δυσκολία αναγνώρισης των ψευδενδείξεων.
- Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται στην ιατρική έχουν υψηλό κόστος.

### ● Υπερθερμία

Είναι γνωστό ότι τα καρκινικά κύτταρα είναι περισσότερο ευπαθή από τα υγιή σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Αύξηση της θερμοκρασίας ενός όγκου στους 42° C οδηγεί στην εκλεκτική καταστροφή των καρκινικών κυττάρων. Η επίτευξη του παραπάνω στόχου επιτυγχάνεται με την εισαγωγή στην περιοχή του όγκου μιας δόσης μαγνητικών νανοσωματιδίων και την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια απορροφούν ενέργεια με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας γύρω από τον όγκο και την καταστροφή των καρκινικών κυττάρων.

Έχει αποδειχθεί ότι η υπερθερμία προάγει σημαντικά την κυτταροτοξικότητα της ακτινοβολίας και της φαρμακευτικής αγωγής σε σειρές κυττάρων των όγκων του εγκεφάλου, πράγμα που επίσης επιβεβαιώθηκε και σε έρευνες με διάφορα πειραματόζωα όπως ποντίκια και κουνέλια. Οι κλινικές έρευνες που διεξήχθησαν μέχρι σήμερα απέδειξαν ότι η υπερθερμία του εγκεφάλου είναι εφικτή και η τοξικότητα γίνεται ανεκτή με αυστηρό έλεγχο της θερμότητας και περιορισμό της στοχευόμενης περιοχής.



**Σχήμα 3.2:** Σχηματική απεικόνιση της συνδυαστικής διαγνωστικής-θεραπευτικής τεχνικής με τη χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια συσσωρεύονται στους καρκινικούς ιστούς μέσω συστήματος drug delivery. Η διάγνωση γίνεται με τη χρήση μαγνητικής τομογραφίας (MRI) και η θεραπεία με τη χρήση υπερθερμίας. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ένα εργαλείο για διάγνωση του καρκίνου με τη βοήθεια του MRI.

### ● Μαγνητική Στοχοθέτηση

Κλινικές μελέτες έδειξαν ότι η ανίχνευση μορίων ή παθογόνων μικροβίων στο οργανισμό, μπορεί να γίνει με την ανίχνευση της προσκόλλησης αντισωμάτων στην επιφάνεια των εξωτερικών «εισβολέων». Αν τα αντισώματα αυτά έχουν δεικτοδοτηθεί με μαγνητικά

νανοσωματίδια και όταν φτάσουν στον τελικό τους προορισμό (στόχο), βραχεία έκθεση σε μαγνητικό πεδίο, οδηγεί σε ισχυρό σήμα στην περιοχή του στόχου, ενώ αντίθετα αν τα αντισώματα αφεθούν χωρίς μαγνητική σήμανση δεν εμφανίζουν συγκεντρωτικό σήμα και δεν είναι εγγυημένη η προσκόλληση τους στον στόχο. Κατ' αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η χαρτογράφηση προβληματικών ιστών χωρίς να χρειάζεται προηγουμένως απομάκρυνση (πλύση) των μη προσκολλημένων αντισωμάτων.

Με τη μαγνητική παράδοση φαρμάκου προκαλείται ομοιόμορφη διάθεση του φαρμάκου σε επιλεγμένο σημείο ή ζωτικό όργανο. Έτσι, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση των παράπλευρων επιδράσεων και υπάρχει ελεγχόμενος ρυθμός απελευθέρωσης του φαρμάκου. Η μέθοδος αυτής είναι ιδιαίτερα σημαντική στην θεραπεία του καρκίνου και έως σήμερα βρίσκεται στο στάδιο των κλινικών δοκιμών. Η ανάπτυξη των μαγνητικών νανοσωματιδίων που έχουν την ικανότητα να κυκλοφορούν μέσα στον οργανισμό έχει επιτρέψει την απεικόνιση των ιδιαίτερων παθολογιών, όπως των όγκων, των φλεγμονών και των μολυσματικών περιοχών. Αυτό είναι βασισμένο στο γεγονός ότι αυτοί οι ιστοί έχουν διαπερατή αγγείωση των οργάνων, το οποίο επιτρέπει στα μακρομόρια και στα νανοσωματίδια να συσσωρεύονται ευκολότερα. Αυτός ο τύπος συσσώρευσης περιγράφεται με τα νανοσωματίδια που κυμαίνονται σε μέγεθος από 10 σε 500nm. Τέτοια στοχοθέτηση μπορεί επίσης να εμφανιστεί μέσω της εκκαθάρισης από το RES-δίκτυο-ενδοθηλιακό σύστημα, με το οποίο η φαγοκύτωση από τα μονοκύτταρα αίματος και τα μακροφάγα ιστού των mNPs παρέχει ένα μέσο παράδοσης σε αντίθεση με τους παράγοντες και τους μεταφορείς φαρμάκων στα σχετικά όργανα.

#### ● Μεταφορέας φαρμάκων μέσα στο κύτταρο (μαγνητική διανομή)

Όπως αναφέρθηκε, τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να μεταφέρουν ουσίες(φάρμακα) μέσα στα κύτταρα. Η διεργασία αυτή που ονομάζεται μαγνητική διανομή είναι παραπλήσια με τον μαγνητικό διαχωρισμό. Κατά την μαγνητική διανομή χορηγείται ενδοφλεβίως ποσότητα μαγνητικών νανοσωματιδίων μαζί με την φαρμακευτική ουσία και έπειτα με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου καθοδηγούνται στην περιοχή που επιθυμούμε να δράσει το φάρμακο. Η χρήση αυτή των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι σπουδαία αν αναλογιστεί κανείς πως σε σοβαρές ασθένειες όπως ο καρκίνος, η δυσκολία θεραπείας δημιουργείται από την αδυναμία χορήγησης απαραίτητης ποσότητας φαρμάκου την κατάλληλη στιγμή στο ιδανικό σημείο.



Με τα μαγνητικά νανοσωματίδια και την χορήγησή τους στην φαρμακευτική ουσία επιτυγχάνουμε τον έλεγχο της πορείας και της διαδρομής του φαρμάκου στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω του εφαρμοζόμενου εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Η χορήγηση των νανοσωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται είτε ενδοφλεβίως είτε από το δέρμα. Αφού το μαγνητικό νανοσωματίδιο προσεγγίσει το βακτήριο με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου συγκεκριμένων ραδιοσυχνοτήτων επιτυγχάνεται η αύξηση της θερμοκρασίας των σωματιδίων με αποτέλεσμα την καταστροφή σημαντικών ζωτικών λειτουργιών του βακτηρίου. Ακόμη με την εφαρμογή χαμηλότερων ραδιοσυχνοτήτων επιτυγχάνεται η καταστροφή της μικροβιακής μεμβράνης του βακτηρίου που ουσιαστικά σημαίνει και το θάνατό του. Ιδανικά, ένα πετυχημένο νανοσωματιδιακό σύστημα πρέπει να έχει την δυνατότητα για υψηλές φορτώσεις σε φάρμακο, ώστε να απαιτούνται μικρές ποσότητες νανοσωματιδίων για την χορήγηση των απαιτούμενων δόσεων του φαρμάκου και να μην δημιουργείται κίνδυνος συσσώρευσης της επικάλυψης του πολυμερούς των νανοσωματιδίων μαγνητίτη στον οργανισμό που μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα τοξικότητας.

Η φόρτωση ενός φαρμάκου στα νανοσωματίδια μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- Με ενκαψακίωση κατά την διάρκεια παρασκευής των νανοσωματιδίων.
- Με προσρόφηση του φαρμάκου σε προσχηματισμένα νανοσωματίδια και με επώαση των νανοσωματιδίων με πυκνό διάλυμα του φαρμάκου.

- **Βιολογικές εφαρμογές**

Κρύσταλλοι μαγνητίτη έχουν βρεθεί σε κάποια βακτήρια (*Magnetospirillum magnetotacticum*), στο μυαλό των μελισσών, σε τερμίτες(έντομα), σε ψάρια, πουλιά, ακόμα και στον άνθρωπο. Αυτοί οι κρύσταλλοι συνδέονται άμεσα με την ικανότητα δηλαδή ανίχνευσης της πόλωσης ή της ροπής του μαγνητικού πεδίου της γης. Επίσης οι χιτώνες (είδος οστρακοειδών), έχουν δόντια που αποτελούνται από μαγνητίτη τα οποία σε συνδυασμό με την πολύ αιχμηρή τους γλώσσα καθιστούν το είδος αυτό ικανό να εξάγει τροφή από τα πετρώματα που γνωρίζουμε όλοι πόσο μεγάλη σκληρότητα έχουν.

- **Περιβαλλοντικές εφαρμογές**

Νανοσωματίδια μαγνητίτη απομακρύνουν αποτελεσματικά το As(III) και το As(V) από το νερό. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων του μαγνητίτη, τόσο αποτελεσματικότερη είναι η απομάκρυνση των As(III) και As(V) από το νερό. Το πόσιμο

νερό το οποίο έχει μολυνθεί από As αποτελεί ένα μεγάλο διεθνές πρόβλημα το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση του μαγνητίτη σαν ροφητικό μέσο.

- **Εφαρμογές σε κοσμήματα**

Ένα νέο είδος θεραπείας που συναντούμε συχνά στις μέρες μας είναι η θεραπεία μέσω μαγνητικών κοσμημάτων. Η μαγνητική θεραπεία με μαγνητικά κοσμήματα, αν και αμφισβητείται από πολλούς η αποτελεσματικότητά της, επιτρέπει στους ασθενείς να φορούν το κόσμημα στην περιοχή που πονούν. Υπάρχουν πολλοί τύποι μαγνητικών κοσμημάτων που είναι διαθέσιμα όπως μαγνητικά σκουλαρίκια, βραχιόλια, κολιέ που υποτίθεται ότι βοηθούν τους ασθενείς να απαλλαγούν από τους πόνους στην πλάτη, στους ώμους, στα πόδια κλπ. Σύμφωνα με μελέτες, τα μαγνητικά πεδία που δημιουργούνται από αυτούς τους μαγνήτες είναι αρκετά αποτελεσματικά για τα ανθρώπινα αιμοφόρα αγγεία και μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να ανακουφίσουν τοπικά άλγη.

Ο λόγος που ένα μαγνητικό κόσμημα μπορεί να ανακουφίσει από τον πόνο είναι το μαγνητικό πεδίο που προκαλεί. Αυτό παράσχει αυξημένη ροή αίματος στο σημείο που υπάρχει κάποιο πρόβλημα(μια φλεγμονή για παράδειγμα). Έρευνες έχουν δείξει πως οι περισσότεροι πόνο που προκαλούνται σε κάποιο σημείο του σώματος οφείλονται στην κακή κυκλοφορία αίματος και στην έλλειψη οξυγόνου στην πληγείσα περιοχή. Με την αύξηση της ροής του αίματος που επιτυγχάνεται από τα μαγνητικά κοσμήματα πιστεύεται ότι ο πόνος μπορεί να μειωθεί αισθητά. Συνήθως στα μαγνητικά κοσμήματα συναντάται ο μαγνητίτης.

### 3.2 ΜΑΓΚΕΜΜΙΤΗΣ



Ο μαγκεμμίτης ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) έχει παρόμοια δομή με αυτή του μαγνητίτη και είναι επίσης σιδηριμαγνητικός. Διαφέρει από τον μαγνητίτη στο ότι όλο ή ο περισσότερος σίδηρος Fe είναι στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα. Κενές θέσεις κατιόντων (οπές) συμβάλουν για την οξείδωση του Fe(II).

Ο μαγκεμμίτης έχει κυβική μοναδιαία κυψελίδα της οποίας η πλεγματική σταθερά  $\alpha$  προσδιορίστηκε από τον Hagg το 1935. Η τιμή της πλεγματικής σταθεράς  $\alpha$  που είναι αποδεκτή σήμερα είναι 0,834 nm. Κάθε μοναδιαία κυψελίδα μαγκεμμίτη περιέχει 32  $\text{O}^{2-}$  ιόντα,  $21+1/3$  Fe(III) και  $2+1/3$  οπές. Οκτώ κατιόντα καταλαμβάνουν τετραεδρικές θέσεις και τα εναπομείναντα κατιόντα διανέμονται τυχαία σε οκταεδρικές θέσεις. Οι οπές περιορίζονται στις οκταεδρικές θέσεις.

Ο μαγκεμμίτης σχηματίζεται από την τοποτακτική οξείδωση ορυκτού μορφής σπινελλίου που περιέχει Fe(II), όπως ο μαγνητίτης, σε χαμηλή θερμοκρασία. Εμφανίζει κίτρινο χρώμα σε χερσαία ιζήματα και εδάφη. Το όνομα του προήλθε το 1927 από ένα συμβάν στο ορυχείο του Iron Mountain, στη βορειοδυτική Redding στην Καλιφόρνια. Το όνομα του υπαινίσσεται τον κάπως ενδιάμεσο χαρακτήρα μεταξύ του μαγνητίτη και του αιματίτη. Το χρώμα με το οποίο απαντάται είναι συνήθως μπλε με γκρι σκιά, άσπρο ή καφέ. Οι κρύσταλλοί του κατανέμονται ισομετρικά. Ο πίνακας 2 κάτωθι παρουσιάζει συνοπτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά του μαγκεμμίτη.

**Πίνακας 2:** στοιχεία που αφορούν τον μαγκεμίτη

<b>Κατηγορία</b>	Μεταλλικά οξειδία
<b>Χημικός τύπος</b>	$\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>Κρυσταλλική συμμετρία</b>	Ισομετρική
<b>Μοναδιαία κυψελίδα</b>	$a=8,33\text{\AA}$ ; $Z=8$ ή $a=8,35\text{\AA}$ $c=24.99\text{\AA}$ ; $Z=32$ για τετραεδρική κυψελίδα
<b>Χρώμα</b>	Καφέ, κυανό μαύρο, καφέ προς κίτρινο σε εκπεμπόμενο φως, άσπρο προς κυανό γκρι σε ανακλώμενο φως.
<b>Σύστημα κρυστάλλωσης</b>	Κυβικό με τετραεδρική κυψελίδα
<b>Σκληρότητα κατά Mohs</b>	5
<b>Ράβδωση</b>	Καφέ
<b>Διαφάνεια</b>	Θολό, διαφανές σε λεπτά θραύσματα
<b>Ειδικό βάρος</b>	4,860
<b>Οπτικές ιδιότητες</b>	Ισοτροπικό
<b>Άλλα χαρακτηριστικά</b>	Πολύ μαγνητικό (σιδηριμαγνητικό)

Υπάρχουν πειραματικά και θεωρητικά στοιχεία που δείχνουν πως τα κατιόντα  $\text{Fe(III)}$  και οι οπές τείνουν να συνταχθούν σε οκταεδρικές θέσεις, με τρόπο τέτοιο ώστε να μεγιστοποιεί την ομοιογένεια της διανομής και να ελαχιστοποιεί την ηλεκτροστατική ενέργεια του δικτύου.

Ο μαγκεμίτης είναι ημιαγωγικό υλικό με ένα χάσμα της τάξεως των 2 eV, ωστόσο η ακριβής τιμή του κενού εξαρτάται από τα ηλεκτρονιακά σπίν.

### 3.2.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ο μαγκεμίτης είναι σιδηριμαγνητικό υλικό με θερμοκρασία Curie που κυμαίνεται μεταξύ 820 – 986K σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος και την χημική σταθερότητα οδήγησε στην ευρεία εφαρμογή του ως ένα μαγνητικό χρώμα στα ηλεκτρονικά μέσα εγγραφής μέχρι τη δεκαετία του 1940. Μαγνητικά σωματίδια μικρότερα των 10 nm είναι υπερπαραμαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα νανοσωματίδια του μαγκεμίτη χρησιμοποιούνται επίσης στην βιοϊατρική, επειδή είναι βιοσυμβατά και μη τοξικά στον άνθρωπο, καθώς ο μαγνητισμός τους επιτρέπει την απομακρυσμένη μεταχείριση με εξωτερικά πεδία.

Μια ακόμη εφαρμογή μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η υπερθερμία στην καρκινική θεραπεία. Υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια, όταν εκτίθενται σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να θερμάνουν και να καταστραφούν τα καρκινικά κύτταρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών 41 – 45°C, όπου η καταστροφή ιστού για τον κανονικό ιστό είναι ανατρέψιμη ταυτόχρονα με την καταστροφή των καρκινικών κυττάρων.

### **3.3 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ**

Ο αιματίτης είναι γνωστός από την αρχαιότητα και βρίσκεται σε πετρώματα και στο έδαφος. Περιέχει 70% περίπου σίδηρο και 30% οξυγόνο, όταν είναι καθαρός. Είναι επίσης γνωστός σαν οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Ο αιματίτης έχει το χρώμα του αίματος(έντονο κόκκινο) αν είναι λεπτομερώς διαχωρισμένος ενώ είναι μαύρος ή γκρι όταν βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή. Έχει ειδικό βάρος 4.9-5.3 g/cm<sup>3</sup>. Ο σίδηρος στον αιματίτη βρίσκεται στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης. Είναι επίσης ιδιαίτερα σταθερός σε περιβαλλοντικές συνθήκες και συχνά αποτελεί το τελικό προϊόν της μεταφοράς από άλλα οξείδια του σιδήρου.

Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα και 12 ιόντα τρισθενούς σιδήρου τα οποία καταλαμβάνουν τα δυο τρίτα των οκταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.

Όσον αφορά το χρώμα του αιματίτη είναι συνήθως μεταλλικό γκρι, σε βοτρυοειδείς κρυστάλλους. Σπανιότερα απαντά ως κιτρινέρυθρο συσσωμάτωμα υπό μορφή αιματέρυθρων κρυστάλλων. Ορισμένοι αιματίτες εμφανίζουν ιριδισμό σε παράλληλες λωρίδες. Η λάμψη του είναι μεταλλική, ενίοτε γαιώδης (σε κιτρινέρυθρα συσσωματώματα) ενώ όσον αφορά τη διαφάνειά του είναι ολοσχερώς αδιαφανής.

Επιπρόσθετο σημαντικό χαρακτηριστικό του αιματίτη είναι η χημική του σύσταση. Ο αιματίτης είναι μη σιδηρομαγνητικό υλικό. Πρόκειται λοιπόν για οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ενώ υπό μορφή προσμίξεων απαντούν συνήθως τιτάνιο, μαγγάνιο, αργίλιο. Το σύστημα κρυσταλλώσεως του αιματίτη είναι το τριγωνικό. Έχει γραμμή κόνεως αιματέρυθρη και δεν εμφανίζει σχισμό. Η θραύση του είναι κογχοειδής ή ανώμαλη και η σκληρότητά είναι 6.5 στην κλίμακα Mohs.

### **3.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Cafer T. Yavuz, J. T. Mayo, Carmen Suchecki, Jennifer Wang, Adam Z. Ellsworth, Helen D’Couto, Elizabeth Quevedo, Arjun Prakash, Laura Gonzalez, Christina Nguyen, Christopher Kelty, Vicki L. Colvin, 2010, Pollution magnet: nano-magnetite for arsenic removal from drinking water, Environ Geochem Health.
2. Dale L. Huber, 2005, “Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles”, Small, No 5, p.p. 482-501.
3. Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang, 2007, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, Chemical Engineering Journal 129 , 51–65.
4. Dattatri Nagesha, Harikrishna Devalapally, Srinivas Sridhar, and Mansoor Amiji, Multifunctional Magnetic Nanosystems for Tumor Imaging, Targeted Delivery, and Thermal Medicine.
5. Everett E. Carpenter, 2001, Iron nanoparticles as potential magnetic carriers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 225, 17-20.
6. M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, 2010, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications, J. Iran. Chem. Soc., Vol. 7, No. 1., pp. 1-37.
7. T.K. Indira, P.K. Lakshmi. 2010, Magnetic Nanoparticles – A Review, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology Volume 3 , Issue 3.
8. Αντώνης Μακρίδης, 2010, Σχεδιάζοντας Μαγνήτες για Αγωγές Υγείας, ΑΠΘ.
9. Αντώνης Πουλιόπουλος, 2011, Πολυλειτουργικά νανοσωματίδια Συνδυασμός Διάγνωσης - Θεραπείας, ΑΠΘ.
10. Γεωργία Μαρία Τσαούση, 2010, Σύνθεση Μαγνητίτη από Υδατικά Διαλύματα Δισθενούς και Τρισθενούς Σιδήρου, ΕΜΠ.
11. Ευάγγελος Μακρυγιάννης, 2011, Χρήση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων ως Σκιαστικών σε Διατάξεις MRI, ΑΠΘ.
12. Θεόφιλος Γκίνης, 2009, Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Τεχνολογική Αξιοποίηση Μαγνητικών νανοσωματιδίων, ΑΠΘ.
13. Ιωάννα-Ελπίδα Λασηθιωτάκη, 2009, Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός κόνεων φερρίτη με νόθευση Y και Gd, ΕΜΠ.

- 14.** Κάιρ Αλέξανδρος Μπέικερ, 2011, Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Συνθέτου Υλικού με Μήτρα Πολύ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και πρόσθετο Σίδηρο και Οξειδία του, ΕΜΠ.
- 15.** Μάριος Γαργανουράκης, 2006, Μαγνητικά νανοσωματίδια, drug delivery – υπερθερμία, ΑΠΘ.
- 16.** Νικηφόρος Ευαγγέλου, 2009, Μαγνητική Υπερθερμία, ΑΠΘ.
- 17.** Στέφανος Χαϊτογλου, 2010, Μαγνητική Υπερθερμία Υλικά & Προοπτικές, ΑΠΘ.
- 18.** Ταράνη Ευαγγελία, 2010, Βιομαγνητισμός, ΑΠΘ.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΪΔΙΚΩΝ,  
ΤΕΧΝΙΚΕΣ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ  
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**



## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά οι τεχνικές σύνθεσης των νανοϋλικών και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανοκόνεων μαγνητίτη που εξετάζονται στην παρούσα εργασία και οι οποίες είναι η τεχνική χημικής συγκαταβύθισης και η τεχνική μικρογαλακτώματος.

### **4.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ**

Για τη δημιουργία νανοϋλικών υπάρχουν δύο γενικές τεχνικές. Οι τεχνικές αυτές χαρακτηρίζονται με τους αγγλικούς όρους ως "top-down" και ως "bottom-up".

Στην "bottom-up" προσέγγιση τα νανοσωματίδια δημιουργούνται από το ατομικό επίπεδο, άτομο-άτομο. Χαρακτηριστική είναι η πληροφορία ότι ένα σωματίδιο με διάμετρο 3nm αποτελείται από 3000-5000 άτομα. Διάφορες στρατηγικές είναι δυνατές να παραγάγουν τέτοια υλικά, και κυρίως η χημική σύνθεση, η αυτό-οργάνωση και τοποθέτηση μεμονωμένων νανοσωματιδίων σε μήτρες. Οι χημικές μέθοδοι βασίζονται κυρίως στην χημεία κolloειδών διαλυμάτων και οργανομεταλλικών ενώσεων.

Η αξιοποίηση τους τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει στην σύνθεση μεγάλης ποικιλίας μονοδιασπαρμένων νανοσωματιδίων διαφόρων μεγεθών, σχημάτων και διαμορφώσεων. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι είναι η συγκαταβύθιση αλάτων, η αναγωγή ιόντων και η αποσύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων. Το μέσο αντίδρασης μπορεί να είναι υδατικό ή οργανικό διάλυμα σε μία φάση, μικρογαλακτώματα δύο φάσεων ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις αντιδράσεων σε αερολύματα.

Στην "top-down" προσέγγιση, ένα μεγάλων διαστάσεων υλικό μειώνεται βαθμιαία έως ότου η δομική μονάδα αγγίξει την νανοκλίμακα. Σε αυτού του είδους την προσέγγιση, τα νανοσωματίδια προκύπτουν από τον διαδοχικό τεμαχισμό υλικών μεγάλων διαστάσεων προς μικρότερες σταθερές δομές. Οι τεχνικές στερεάς φάσης περιλαμβάνουν κυρίως μεθόδους μηχανικής άλεσης μέσω μηχανοχημικής σύνθεσης.

Ωστόσο, οι περισσότερες από τις μεθόδους που αναφέρονται έχουν κυρίως ερευνητικό χαρακτήρα και σπάνια εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα με εξαίρεση τις εφαρμογές υψηλής προστιθέμενης αξίας. Σε αυτό το γεγονός συμβάλλει το μεγάλο κόστος πρώτων

υλών (αντιδραστηρίων), το λειτουργικό κόστος (υψηλές θερμοκρασίες) και οι ειδικές συνθήκες που συχνά απαιτούνται. Σε εφαρμογές όπου απαιτείται μεγάλη ποσότητα υλικού χωρίς να είναι απαραίτητη μεγάλη ακρίβεια στα ποιοτικά χαρακτηριστικά (κατάλυση) συνήθως προτιμώνται μέθοδοι υψηλής απόδοσης που βασίζονται σε υπάρχουσες τεχνολογίες και διαθέσιμες πρώτες ύλες. Τέσσερις κύριες προσεγγίσεις εξετάζονται αυτήν την περίοδο για τη μεγάλης κλίμακας παραγωγή των νανοσωματιδίων.

- Αέριες διαδικασίες συμπύκνωσης φάσης, οι οποίες περιλαμβάνουν την πυρόλυση φλογών, την υψηλής θερμοκρασίας εξάτμιση και τη σύνθεση σε πλάσμα, που περιλαμβάνει τα φαινόμενα πυρηνοποίησης και εξάτμισης (bottom-up προσέγγιση).
- Σύνθεση από την εξάτμιση και την απόθεση ατμού (bottom-up προσέγγιση).
- Σχηματισμός κολλοειδών από τις χημικές αντιδράσεις με την υγρή φάση ή τους κολλοειδείς διαλύτες, που περιλαμβάνει ελεγχόμενα φαινόμενα συγκαταβύθισης (bottom-up προσέγγιση).
- Μηχανικές διαδικασίες άλεσης (top-down προσέγγιση).

#### **4.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

Για τη δημιουργία μαγνητικών κόνεων υπάρχουν ποικίλες τεχνικές οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε σε εργαστηριακή είτε σε βιομηχανική κλίμακα. Η επιλογή της μεθόδου παρασκευής γίνεται ανάλογα με τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μίας και βάσει των απαιτήσεων για το παραγόμενο υλικό όπως, η κρυσταλλική δομή, το κοκκομετρικό μέγεθος και η καθαρότητα.

Οι μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, τις φυσικές και τις χημικές. Οι φυσικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως για την σύνθεση λεπτών υμενίων και είναι οι εξής: μέθοδος ηλεκτροαπόθεσης [1], μέθοδος απόθεσης μέσω χημικής εξάχνωσης, μέθοδος επιταξίας, μέθοδος άλεσης με σφαιρόμυλο [3] και μέθοδος βομβαρδισμού σωματιδίων. Τα μειονεκτήματα των φυσικών μεθόδων είναι ο μέτριος έλεγχος του μεγέθους και η αδυναμία σύνθεσης μονοδιασπαρμένων νανοσωματιδίων.

Αντίστοιχα, οι χημικές μέθοδοι σε υγρή φάση χρησιμοποιούνται για την σύνθεση κολλοειδών αιωρημάτων μαγνητικών νανοσωματιδίων και είναι οι εξής: μέθοδος αντίστροφων μικκυλίων, μέθοδος ηχητικοχημικής σύνθεσης, θερμολυτική μέθοδος [2], μέθοδος οργανομεταλλικής σύνθεσης [8], μέθοδος συγκαταβύθισης [5], μέθοδος λύματος –

πηκτής [7], μέθοδος μικρογαλακτώματος [6] και μέθοδοι που χρησιμοποιούν βιολογικά μέσα [4].

Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν είναι κάποιες από τις αντιπροσωπευτικότερες των δύο κατηγοριών χωρίς αυτό να αποκλείει και την ύπαρξη άλλων. Τα αρχικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή κόνεων είναι συνήθως οξειδία ή πρόδρομα υλικά οξειδίων των κατιόντων. Για να παραχθεί το τελικό προϊόν, ακολουθούνται δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την προετοιμασία των κόνεων και το δεύτερο την έψηση ή πυροσυσσωμάτωση. Η προετοιμασία των κόνεων μπορεί να γίνει σε πρώτο στάδιο με μία από τις προαναφερθείσες μεθόδους ενώ το δεύτερο στάδιο διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του τελικού προϊόντος.

Η τεχνική παρασκευής των κόνεων, που αποτελούν και το κύριο θέμα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η μέθοδος χημικής συγκαταβύθισης για την οποία παρατίθενται επαρκή στοιχεία κάτωθι.

#### **4.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ**

Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης έχει εφαρμογή τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Γενικά, τα καταβυθιζόμενα μέρη μπορεί να είναι υδροξείδια, ανθρακικά ή εστέρες οξαλικού οξέος. Όλα αυτά μπορούν στη συνέχεια να αφυδατωθούν θερμικά (έψηση) και να δώσουν τα αντίστοιχα οξειδία. Η συγκαταβύθιση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ηλεκτρολυτικά είτε χημικά. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου χημικής σύνθεσης ή διαφορετικά χημικής συγκαταβύθισης, συνοψίζονται και είναι τα εξής [1]:

- ⊗ Έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων.
- ⊗ Έλεγχος της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων ( $\sigma < 5\%$ ).
- ⊗ Σύνθεση υλικών με την επιθυμητή κρυσταλλική δομή.
- ⊗ Έλεγχος του σχήματος των σωματιδίων - Σύνθεση μη σφαιρικών και ανισότροπων νανοσωματιδίων.
- ⊗ Αυτό-οργάνωση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια διαφόρων υποστρωμάτων.

Η χημική συγκαταβύθιση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες της υδρομεταλλουργίας, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παραγωγή μεταλλικών ενώσεων ή μετάλλων από διαλύματα, τον καθαρισμό διαλυμάτων από ανεπιθύμητα συστατικά και την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Καταβύθιση ονομάζεται, γενικά, ο σχηματισμός μίας στερεάς φάσης (άμορφης ή κρυσταλλικής), από υγρό διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Ένα τέτοιο διάλυμα ονομάζεται υπέρκορο στο συγκεκριμένο συστατικό. Κατάσταση υπερκορεσμού μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- ⊕ με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού,
- ⊕ με εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη και
- ⊕ με χημική αντίδραση, κατόπιν προσθήκης στο διάλυμα καταλλήλου χημικού αντιδραστηρίου.

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων με τους δύο πρώτους τρόπους αναφέρεται στη βιβλιογραφία ειδικότερα ως κρυστάλλωση (crystallisation), ενώ ο σχηματισμός στερεών μετά από χημική αντίδραση αναφέρεται ως καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (precipitation). Ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τον όρο 'κρυστάλλωση', και για τις τρεις περιπτώσεις, για διαλύματα με χαμηλό βαθμό υπερκορεσμού και τον όρο 'καταβύθιση' για διαλύματα με υψηλό βαθμό υπερκορεσμού .

Όλες οι διεργασίες χημικής καταβύθισης περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια:

- 🌈 Επίτευξη κατάστασης υπερκορεσμού,
- 🌈 Σχηματισμός κρυσταλλικών πυρήνων ή πυρηνοποίηση και
- 🌈 Ανάπτυξη των κρυστάλλων.

Οι παραπάνω διεργασίες θεωρούνται ότι μπορούν να λάβουν χώρα κατά διαδοχικά στάδια ή ταυτοχρόνως.

#### **4.4 ΑΝΑΓΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ**

Ίσως η σημαντικότερη διαδικασία στην παραγωγή μαγνητικών νανοσωματιδίων για βιοϊατρικές εφαρμογές, είναι η διαδικασία της επικάλυψης του μαγνητικού πυρήνα του νανοσωματιδίου με κάποιο βιοσυμβατό υλικό, φυσικό (όπως οι πρωτεΐνες) ή συνθετικό (όπως το dextran). Βέβαια το ότι το υλικό που θα επιλεγεί ως επένδυση μπορεί να είναι βιοσυμβατό, δεν σημαίνει κατ' ανάγκη ότι και το τελικό νανοσωματίδιο που θα προκύψει θα είναι βιοσυμβατό. Οι ενώσεις αυτές περιτυλίγονται γύρω από τον μαγνητικό πυρήνα (συνήθως  $Fe_3O_4$  ή  $\gamma-Fe_2O_3$ ) και δημιουργούν ένα επιπλέον στρώμα. Γενικώς οι επικαλύψεις προσφέρουν τα εξής:

- ▶ Ενίσχυση αντοχής στην οξείδωση.

- ▶ Κολλοειδή σταθερότητα υπό φυσιολογικές συνθήκες.
- ▶ Ενίσχυση της λειτουργικότητας (functionalisation).
- ▶ Αντίσταση στη φαγοκυττάρωση.
- ▶ Μηχανική σταθερότητα.
- ▶ Βιοσυμβατότητα.

Σε βιοϊατρικές εφαρμογές, η δυνατότητα της λειτουργικότητας είναι η πλέον κρίσιμη. Η πολυλειτουργικότητα έχει να κάνει με την ικανότητα του υλικού που χρησιμοποιούμε ως επικάλυψη να ενώνεται, με χημικό ή ηλεκτροστατικό τρόπο, με πολλά διαφορετικά μόρια ταυτόχρονα, ώστε κάθε ένα από αυτά τα μόρια να επιτελεί αυτόνομα και ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα την λειτουργία που επιθυμούμε (για παράδειγμα ταυτόχρονη ανίχνευση καρκινικών κυττάρων μέσω ενίσχυσης του σήματος του MRI ή μέσω φθορισμού στο ορατό και στοχευμένη απελευθέρωση χημειοθεραπευτικού – κυτταροτοξικού παράγοντα).

Τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές ενώσεις ως επικαλύψεις. Ο χρυσός είναι μια πολύ δημοφιλής επικάλυψη, καθώς η χημεία λειτουργικοποίησης του είναι γνωστή και προσφέρει αξιοσημείωτη αντίσταση στην διάβρωση και στην οξειδωση. Εντούτοις η βιοσυμβατότητα του δεν είναι η επιθυμητή, αφού ο Au δεν υπάρχει υπό φυσιολογικές συνθήκες στον οργανισμό, οπότε θεωρείται ξένο σώμα και μπορεί να προκαλέσει ανοσολογική αντίδραση. Οι πολυσακχαρίτες, δηλαδή μεγάλα μόρια υδατανθράκων αλυσιδωτής ή διακλαδωμένης μορφής (αποτελούμενα από πολλές ομάδες μονοσακχαριτών που ενώνονται μεταξύ τους με αντιδράσεις συμπύκνωσης, είναι εξαιρετικά βιοσυμβατοί και προσφέρουν πολλές δυνατότητες λειτουργικοποίησης, όμως είναι δομικά ασταθείς ενώσεις και μπορούν να διαλυθούν σε όξινα περιβάλλοντα. Παραδείγματα επενδύσεων από πολυσακχαρίτες είναι τα dextran (αποτελούμενο από πολλά μόρια γλυκόζης, με χημικό τύπο , starch και chitosan.

Ένα άλλο είδος επικάλυψης, που θα αναφερθεί αργότερα ως επικάλυψη πολυλειτουργικών νανοσωματιδίων, είναι η επικάλυψη με βάση το πυρίτιο (silicon-based coating). Αυτές οι επικαλύψεις χρησιμοποιούνται για την προστασία των νανοσωματιδίων από την λυσοσωμική ενζυμική πέψη, βελτιώνοντας ταυτόχρονα τις μηχανικές ιδιότητες και την χημική σταθερότητα. Επειδή όμως οι επικαλύψεις αυτές είναι συνήθως πορώδεις, τα συστατικά που μπορεί να βρίσκονται στο εσωτερικό τους ενδέχεται να διαλυθούν ή να οξειδωθούν. Τέλος, πολύ χρήσιμα για επένδυση μεταλλικών ή κεραμικών νανοσωματιδίων ή προσκόλληση νανοσωματιδίων στην επιφάνεια τους αποδεικνύονται και τα πολυμερή. Το

πιο συχνό πολυμερές που λειτουργεί ως επικάλυψη είναι το PEG ( Polyethelene Glycol. Άλλα είδη επικάλυψης είναι τα «αμφίφιλα» μόρια (με υδρόφιλες κεφαλές και υδρόφοβες ουρές) όπως τα καρβοξυλικά οξέα και τα φωσφολιπίδια, τα sol-gel based coatings κ.α.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται συνοπτική θεωρητική ανασκόπηση των μηχανισμών της χημικής καταβύθισης, της κινητικής της, καθώς επίσης και της επίδρασης των συνθηκών καταβύθισης στο μέγεθος και τα χαρακτηριστικά των παραγομένων κρυστάλλων.

#### **4.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΓΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ**

##### **I. Υπερκορεσμός**

Ένα διάλυμα το οποίο ευρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας με μία στερεά φάση ονομάζεται κορεσμένο ως προς τη φάση αυτή. Ένα διάλυμα ευρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού όταν η συγκέντρωση ενός συστατικού του υπερβαίνει τη συγκέντρωση κορεσμού. Σε δεδομένο διάλυμα, ο υπερκορεσμός εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι η ωθούσα δύναμη της καταβύθισης. Ανάμεσα στις πιο συνήθεις εκφράσεις της κατάστασης υπερκορεσμού είναι η ωθούσα δύναμη της συγκέντρωσης ή απόλυτος υπερκορεσμός,  $\Delta C$ , ο λόγος υπερκορεσμού,  $S$ , ο σχετικός υπερκορεσμός  $\sigma$  και το ποσοστό υπερκορεσμού,  $100\sigma$ . Οι παραπάνω ποσότητες εκφράζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\Delta C = c - c^*, S = c/c^*, \sigma = \Delta c/c^* \quad c = S - 1$$

όπου:  $c$  είναι η συγκέντρωση της εν διαλύσει ουσίας που σχηματίζει το ίζημα και  $c^*$  η συγκέντρωση κορεσμού της ουσίας, η οποία καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας του ιζήματος σε δεδομένη θερμοκρασία.

Ο σχετικός υπερκορεσμός θεωρείται η ωθούσα δύναμη για το σχηματισμό πυρήνων, ενώ ο απόλυτος υπερκορεσμός η ωθούσα δύναμη για την ανάπτυξη (αύξηση του μεγέθους) των κρυστάλλων.

Υψηλή τιμή σχετικού υπερκορεσμού προκαλεί υψηλό ρυθμό πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυάριθμων και μικρού μεγέθους πυρήνων, οι οποίοι, εν συνεχεία, οδηγούν στο σχηματισμό λεπτοκρυσταλλικών ιζημάτων, τα οποία είναι, γενικώς, ανεπιθύμητα. Επίσης, σε τέτοιες συνθήκες είναι δυνατόν να καταβυθισθούν μετασταθείς φάσεις.

Συνθήκες καταβύθισης οι οποίες διατηρούν χαμηλή την τιμή του σχετικού υπερκορεσμού, κατά τη φάση της πυρηνοποίησης, εξασφαλίζουν το σχηματισμό καλώς ανεπτυγμένων

κρυστάλλων. Τέτοιες συνθήκες μπορούν να επιτευχθούν είτε με σταδιακό και αργό ρυθμό προσθήκης του μέσου καταβύθισης είτε με τη θέρμανση του διαλύματος, ώστε να αυξηθεί η τιμή της συγκέντρωσης κορεσμού,  $c^*$ . Άλλοι τρόποι ελέγχου της τιμής του σχετικού υπερκορεσμού, είναι οι ακόλουθοι:

- ⓐ Με συμπλοκοποίηση του προς καταβύθιση στοιχείου (κυρίως μετάλλου) και σταδιακή αποσύνθεση του συμπλόκου,
- ⓑ Με αραίωση του διαλύματος καταβύθισης,
- ⓒ Με έλεγχο του δυναμικού οξειδοαναγωγής, στην περίπτωση που η αντίδραση καταβύθισης είναι οξειδοαναγωγική.

Παράδειγμα ελέγχου του λόγου υπερκορεσμού αποτελεί η υδρολυτική καταβύθιση μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Γενικώς, τα υδροξείδια των μετάλλων παρουσιάζουν την τάση, σε συνθήκες υψηλού υπερκορεσμού, σχηματισμού αμόρφων ιζημάτων. Η τάση αυτή μπορεί να ανασχεθεί με τη διατήρηση του λόγου υπερκορεσμού του διαλύματος σε χαμηλές τιμές.

Η διατήρηση του υπερκορεσμού, κατά την καταβύθιση ενός μετάλλου, σε χαμηλές τιμές έχει μεγάλη σημασία για τη βιομηχανία, καθώς με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η λήψη αμόρφων ιζημάτων μεγάλου όγκου, τα οποία έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά, υψηλή υγρασία και κακές ιδιότητες καθίζησης και φιλτραρίσματος.

## II. Πυρηνοποίηση

Την κατάσταση υπερκορεσμού ενός διαλύματος ακολουθεί η καταβύθιση στερεάς φάσης, η οποία, όπως ήδη αναφέρθηκε, περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των αρχικώς σχηματισθέντων πυρήνων σε κρυστάλλους. Αυτά τα δύο στάδια της καταβύθισης είναι συνήθως μη διακριτά μεταξύ τους, καθώς λαμβάνουν χώρα, πρακτικώς, ταυτόχρονα.

Πυρηνοποίηση καλείται η διεργασία σχηματισμού στο διάλυμα καταβύθισης υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων, τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης, φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, οφειλόμενη στον υψηλό βαθμό υπερκορεσμού και ονομάζεται ομογενής ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων και ονομάζεται ετερογενής. Η πυρηνοποίηση αυτού του τύπου ονομάζεται πρωτογενής ενώ η πυρηνοποίηση που προκαλείται από σωματίδια της ίδιας ουσίας ονομάζεται δευτερογενής.

## III. Ανάπτυξη των κρυστάλλων

Μετά το σχηματισμό πυρήνων με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, αρχίζει η ανάπτυξή τους σε κρυστάλλους. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις βασικές θεωρίες οι οποίες επιχειρούν να περιγράψουν το μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτές είναι η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας, η θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης και η θεωρία της διάχυσης, οι οποίες περιγράφονται, συνοπτικά, παρακάτω.

### ➔ Θεωρία της επιφανειακής ενέργειας

Η βασική αρχή της θεωρίας της επιφανειακής ενέργειας είναι ότι η ολική ελεύθερη ενέργεια ενός κρυστάλλου, ο οποίος ευρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι, για δεδομένο όγκο, η ελάχιστη δυνατή. Εάν υποθεθεί για έναν κρύσταλλο ότι η ανά μονάδα όγκου ελεύθερη ενέργεια είναι σταθερή τότε ισχύει η ακόλουθη σχέση:  $\sum_i^n \alpha_i g_i = \text{minimum}$

όπου  $\alpha_i$  είναι το εμβαδόν της  $i$  κρυσταλλικής επιφάνειας και  $g_i$  η ελεύθερη ενέργεια της  $i$  κρυσταλλικής επιφάνειας.

Επομένως, ένας κρύσταλλος, ο οποίος ευρίσκεται σε ένα υπέρκορο διάλυμα αναπτύσσεται κατά τέτοιον τρόπο ώστε να έχει την ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Η ταχύτητα ανάπτυξης του κρυστάλλου, όπως και το σχήμα του σε κατάσταση ισορροπίας, σχετίζεται με τις ελεύθερες ενέργειες των επιφανειών του. Έχει αποδειχθεί ότι η ελεύθερη ενέργεια μίας κρυσταλλικής επιφάνειας και η ταχύτητα ανάπτυξης της είναι αντιστρόφως ανάλογες της πυκνότητας πλέγματος της. Κατά συνέπεια, επιφάνειες με χαμηλή πυκνότητα πλέγματος θα αναπτύσσονται ταχύτερα. Στην πράξη, οι κρύσταλλοι κατά την ανάπτυξη τους δε διατηρούν το αρχικό γεωμετρικό σχήμα τους, καθώς οι επιφάνειες με τις μεγαλύτερες ταχύτητες ανάπτυξης εξαφανίζονται. Στην περίπτωση αυτή οι επιφάνειες με το μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης επικρατούν και δίνουν τη τελική μορφή του κρυστάλλου.

### ➔ Θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης

Η βασική αρχή των θεωριών αυτών στηρίζεται στην ύπαρξη μίας στοιβάδας προσρόφησης στην επιφάνεια ενός αναπτυσσόμενου κρυστάλλου εντός διαλύματος η οποία αποτελείται από μονάδες κρυστάλλωσης άτομα μόρια ή ιόντα του καταβυθισμένου στερεού. επιφάνεια δε συνδέονται ένα χαλαρά προσροφημένο στρώμα, το οποίο ευρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με το υπόλοιπο διάλυμα. Το στρώμα αυτό, παίζει ένα ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου.



Οι μονάδες κρυστάλλωσης συνδέονται με το κρυσταλλικό πλέγμα σε συγκεκριμένες θέσεις, όπου οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες. Οι θέσεις αυτές ονομάζονται ενεργά κέντρα και αποτελούν τις περιοχές στις οποίες διαχέονται επιφανειακά οι μονάδες κρυστάλλωσης και σχηματίζουν επιφανειακούς, δισδιάστατους όπως συνήθως ονομάζονται, πυρήνες. Η ανάπτυξη με τον τρόπο αυτό γίνεται σταδιακά με την δημιουργία επάλληλων στρωμάτων. Όταν η κρυσταλλική ανάπτυξη οφείλεται στο σχηματισμό ενός επιφανειακού πυρήνα, ονομάζεται μονοπυρηνική, ενώ όταν οφείλεται στον ταυτόχρονο σχηματισμό πολλών νέων πυρήνων, ονομάζεται πολυπυρηνική. Η μονοπυρηνική επιφανειακή πυρηνογένεση λαμβάνει χώρα σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού ενώ η πολυπυρηνική σε υψηλότερες. Οι θέσεις στις οποίες μπορεί να προσκολληθεί ένα άτομο ή μόριο είναι τριών ειδών. Οι επίπεδες, οι βαθμωτές και οι πλήρεις. Σύμφωνα με τη θεωρία του Stranski, η πιθανότητα ανάπτυξης ενός κρυστάλλου είναι η μέγιστη στα σημεία εκείνα της επιφανείας του όπου η δομική μονάδα σχηματίζει με το κρυσταλλικό πλέγμα ισχυρότερους δεσμούς. Τέτοια σημεία εντοπίζονται σε εσοχές της κρυσταλλικής επιφάνειας και σε βαθμίδες οι οποίες δημιουργούνται κατά τον σχηματισμό των δυσδιάστατων πυρήνων. Έχει αποδειχθεί ότι σε πλήρεις και βαθμωτές θέσεις, οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες δυνάμεις σε θέσεις επίπεδες και επομένως εκεί παρατηρείται ταχύτερη κρυσταλλική ανάπτυξη.

Ο παραπάνω μηχανισμός ανάπτυξης κατά στρώματα με επιφανειακή πυρηνογένεση, αδυνατούσε να ερμηνεύσει την ανάπτυξη κρυστάλλων σε διαλύματα με πολύ χαμηλές τιμές υπερκορεσμού (χαμηλότερες από 2). Για τις περιπτώσεις αυτές, προτάθηκε η θεωρία των Burton, Cabrera και Frank, σύμφωνα με την οποία ο κρύσταλλος αναπτύσσεται μέσω μίας κοχλιωτής διαταραχής. Η διαταραχή αυτή συνίσταται σε μία γραμμή ελαττώματος που διαχωρίζει ένα μέρος του κρυστάλλου που έχει ολισθήσει από ένα άλλο που παραμένει σταθερό. Ο μηχανισμός αυτός προβλέπει ότι η ανάπτυξη ξεκινά από την κοχλιωτή διαταραχή και εξελίσσεται σπειροειδώς με διατήρηση της αρχικής διαταραχής, στο βήμα της οποίας προστίθενται συνεχώς νέα μόρια ή άτομα.

### ➔ Θεωρία της διάχυσης

Οι θεωρίες της διάχυσης εφαρμόζονται, ως επί το πλείστον, για τις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση λαμβάνει χώρα σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού με υψηλούς ρυθμούς πυρηνοποίησης.

Σύμφωνα με τον Nernst, μία αναπτυσσόμενη κρυσταλλική επιφάνεια καλύπτεται από μία ακίνητη υγρή στοιβάδα, μέσω της οποίας διαχέονται τα μόρια της καταβυθισμένης ουσίας. Το πάχος αυτής της στοιβάδας εξαρτάται από το ρυθμό ανάδευσης του συστήματος και μπορεί να κυμανθεί από 20 – 150 μm, ενώ, για πολύ έντονη ανάδευση, μπορεί να εξαλειφθεί. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας, ο οποίος είναι ίσος με το ρυθμό ανάπτυξης της κρυσταλλικής επιφάνειας, εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:  $Dm/dt = D/\delta A(c - c^*)$  όπου: m είναι η μάζα του στερεού που αποτίθεται σε χρόνο, t, A είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του κρυστάλλου, c είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, c\* είναι η συγκέντρωση κορεσμού, D είναι ο συντελεστής διάχυσης της ουσίας και Δ είναι το μήκος της στοιβάδας διάχυσης.

Ο παραπάνω μηχανισμός τροποποιήθηκε από τους Berthoud και Valetton, οι οποίοι διέκριναν δύο στάδια κατά την απόθεση μίας ουσίας σε κρυσταλλική επιφάνεια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη διάχυση μονάδων κρυστάλλωσης της ουσίας από τον κύριο όγκο του διαλύματος στη στερεά επιφάνεια και το δεύτερο την 'αντίδραση' των μορίων στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Η μεταφορά μάζας για τα δύο αυτά στάδια εκφράζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$Dm/dt = K_d A(c - c_i) \text{ (Διάχυση)}, Dm/dt = K_r A(c - c^*) \text{ (Αντίδραση)}$$

όπου:  $K_d$  είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας με διάχυση,  $K_r$  είναι η σταθερά για την αντίδραση στην επιφάνεια του κρυστάλλου και  $c_i$  είναι η συγκέντρωση της ουσίας στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος.

Οι παραπάνω εξισώσεις δεν είναι εύκολο να χρησιμοποιηθούν στην πράξη, διότι περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις στην διεπιφάνεια, οι οποίες είναι δύσκολο να μετρηθούν. Αντ' αυτών χρησιμοποιείται η παρακάτω γενική εξίσωση:

$$Dm/dt = K_G A(c - c^*)^n$$

όπου:  $K_G$  είναι ο συντελεστής ανάπτυξης του κρυστάλλου. Ο εκθέτης n αναφέρεται συνήθως ως τάξη της κρυσταλλικής ανάπτυξης.

Αποδεικνύεται ότι, για εξαιρετικά ταχείες αντιδράσεις στην επιφάνεια των κρυστάλλων, ισχύει  $K_G \sim K_d$  και, επομένως, η κρυστάλλωση ελέγχεται από τη διάχυση. Παρομοίως, για υψηλές τιμές της σταθεράς  $K_d$ , ισχύει  $K_G \sim K_r$  και, κατά συνέπεια, η κρυστάλλωση ελέγχεται από την επιφανειακή αντίδραση.

Πρακτικά, το πρόβλημα της εύρεσης του μηχανισμού της κρυσταλλικής ανάπτυξης είναι αρκετά πολύπλοκο και περιλαμβάνει περισσότερα από δύο στάδια. Σε ένα ιοντικό, για παράδειγμα, διάλυμα λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες διεργασίες:

- i. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της στοιβάδας διάχυσης,
- ii. Διάχυση ενυδατωμένων ιόντων μέσω της προσροφημένης στοιβάδας,
- iii. Επιφανειακή διάχυση ενυδατωμένων ή μη ενυδατωμένων ιόντων,
- iv. Ολική ή μερική απομάκρυνση των νερών ενυδάτωσης,
- v. Ενσωμάτωση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα,
- vi. Εκρόφηση των νερών ενυδάτωσης.

Μέχρι σήμερα, δεν έχει προταθεί μία ενιαία θεωρία κρυσταλλικής ανάπτυξης, η οποία να αποτελεί συνδυασμό των τριών βασικών θεωριών, που εν συντομία αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Η θεωρία της διάχυσης, αν και παρουσιάζει αρκετές ελλείψεις (δεν μπορεί να ερμηνεύσει, για παράδειγμα, την ανάπτυξη των κρυστάλλων κατά στρώματα), χρησιμοποιείται περισσότερο, κυρίως λόγω της πληρέστερης μαθηματικής περιγραφής της.

#### **IV. Επίδραση ξένων ουσιών κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων**

Η παρουσία μίας ξένης ουσίας σε ένα σύστημα καταβύθισης μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στην ανάπτυξη του κρυστάλλου. Μερικές ουσίες μπορούν να εμποδίσουν, σε μεγάλο βαθμό, την ανάπτυξη, ενώ άλλες να την αυξήσουν ή, ακόμη, να την ευνοήσουν κατά τη διεύθυνση συγκεκριμένου κρυσταλλογραφικού άξονα. Κάθε ουσία ξένη προς την ουσία που καταβυθίζεται θεωρείται ακαθαρσία. Υπό την αυστηρότερη έννοια του ορισμού αυτού, ακόμη και ο διαλύτης, στον οποίο λαμβάνει χώρα η καταβύθιση, μπορεί να θεωρηθεί ακαθαρσία, καθώς επιδρά σημαντικά στη μορφολογία του κρυστάλλου.

Οι ακαθαρσίες μπορούν να επιδράσουν στην κρυσταλλική ανάπτυξη με πολλούς τρόπους. Μπορούν να μεταβάλουν τις ιδιότητες του διαλύματος και την συγκέντρωση κορεσμού της καταβυθισμένης ουσίας ή να αλλάξουν τα χαρακτηριστικά της στοιβάδας προσρόφησης στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος, επηρεάζοντας με τον τρόπο αυτό την ενσωμάτωση των μορίων ή ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Είναι δυνατόν, επίσης, να προσροφηθούν εκλεκτικά στις κρυσταλλικές επιφάνειες και να εμποδίσουν την ομαλή τους ανάπτυξη. Τέλος, μπορούν να ενσωματωθούν στο πλέγμα του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου και να

σηματίσουν στερεό διάλυμα, εφόσον οι ακαθαρσίες παρουσιάζουν παρόμοια δομή πλέγματος με τον κρύσταλλο.

Υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές, οι οποίες εξετάζουν λεπτομερειακά τους παραπάνω μηχανισμούς επίδρασης των ακαθαρσιών στην κρυσταλλική ανάπτυξη. Μεταξύ αυτών ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του Mullin για την αρνητική επίδραση μεταλλοκατιόντων, όπως του  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  κα, στην ανάπτυξη κρυστάλλων σε όξινα διαλύματα. Η επίδραση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι τα μεταλλοκατιόντα βρίσκονται στο διάλυμα υπό μορφή ενυδατωμένων συμπλόκων, τα οποία, ελκυσόμενα στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – διαλύματος μεταβάλλουν τη συγκέντρωση της καταβυθισμένης ουσίας στη στοιβάδα διάχυσης και επιβραδύνουν την ανάπτυξη. Η ίδια επίδραση παρατηρείται στην περίπτωση προσρόφησης των μεταλλοκατιόντων, η οποία οφείλεται στη απώλεια των μορίων ενυδάτωσης και στην επακόλουθη μεταβολή της συγκέντρωσης στη διεπιφάνεια.

Οι τρόποι που συνήθως εφαρμόζονται στη βιομηχανία για την αποφυγή της μόλυνσης του ιζήματος με ακαθαρσίες είναι οι ακόλουθοι:

- με τον έλεγχο του βαθμού υπερκορεσμού του διαλύματος, ώστε να επιτυγχάνεται καταβύθιση ιζήματος χαμηλής ειδικής επιφάνειας, σχετικά υψηλής κοκκομετρίας και χαμηλής ροφητικής ικανότητας
- με συμπλοκοποίηση της ακαθαρσίας,
- με προσθήκη φύτρων, δια ανακύκλωσης μέρους του ιζήματος στο κύκλωμα καταβύθισης και
- με καθαρισμό του διαλύματος καταβύθισης από τις περιεχόμενες ακαθαρσίες.

#### V. Γήρανση του ιζήματος

Η γήρανση περιλαμβάνει όλες τις μη αντιστρεπτές χημικές και δομικές μεταβολές που συμβαίνουν σε ένα ίζημα μετά το σχηματισμό του. Μετά το πέρας της καταβύθισης το παραγόμενο ίζημα είναι συνήθως μικροκρυσταλλικό με διαταραγμένο πλέγμα (ενεργός μορφή του ιζήματος). Οι μικρού μεγέθους κρυσταλλικοί κόκκοι έχουν την τάση να αναδιαλυθούν, ενώ οι μεγαλύτεροι να αυξήσουν περαιτέρω το μέγεθος τους σε βάρος των μικρών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην τάση του στερεού προϊόντος της καταβύθισης να μειώσει την ολική ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά του. Το φαινόμενο αυτό περιγράφηκε πρώτα από τον Ostwald και ονομάζεται γήρανση ή ωρίμανση του ιζήματος κατά Ostwald. Η γήρανση κατά Ostwald μπορεί επίσης να ερμηνευθεί ως εξής: Με τη μείωση του λόγου

υπερκορεσμού, μετά το πέρας της καταβύθισης, το κρίσιμο μέγεθος των κρυσταλλικών κόκκων αυξάνει. Για το λόγο αυτό τεμάχια που αρχικώς ήταν θερμοδυναμικώς σταθερά, μετά τη διέλευση κάποιου χρονικού διαστήματος, επαναδιαλύονται, καθώς έχουν πλέον μέγεθος μικρότερο από το κρίσιμο.

Η ωθούσα δύναμη για τη γήρανση του ιζήματος είναι η διαφορά στη διαλυτότητα των μικρών και μεγάλων σε μέγεθος κόκκων. Η ταχύτητα της γήρανσης ενός ιζήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των κόκκων του. Κρύσταλλοι, για παράδειγμα, με σχετικώς υψηλή διαλυτότητα και χαμηλό μέγεθος κόκκου θα υποστούν γήρανση γρηγορότερα από κρυστάλλους με χαμηλότερη διαλυτότητα και με υψηλό μέγεθος κόκκου.

Η ταχύτητα της διεργασίας της γήρανσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαλυτότητα, το μέγεθος κόκκων του ιζήματος και τη θερμοκρασία. Η γήρανση μειώνει την ειδική επιφάνεια του ιζήματος και μεταβάλλει τα κοκκομετρικά χαρακτηριστικά του.

#### **VI. Συσσωμάτωση του ιζήματος**

Στις περιπτώσεις διαλυμάτων με πολύ υψηλό λόγο υπερκορεσμού, όπως συνήθως συμβαίνει στις διεργασίες της χημικής καταβύθισης, το παραγόμενο ίζημα δεν αποτελείται από διακριτούς κρυσταλλικούς κόκκους αλλά από συσσωματωμένους κρυστάλλους. Η συσσωμάτωση, η οποία αποτελεί ένα βασικό μηχανισμό μεγέθυνσης των κόκκων του ιζήματος στη χημική καταβύθιση, προκαλείται από τη σύγκρουση των σωματιδίων σε ένα συνεχώς αναδευόμενο διάλυμα καταβύθισης. Η συσσωμάτωση ευνοείται ιδιαίτερα όταν το σχηματιζόμενο ίζημα αποτελείται από τόσο λεπτά σωματίδια που οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals υπερτερούν των βαρυτικών δυνάμεων. Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατόν η έλξη των σωματιδίων να καταλήξει σε σχηματισμό συσσωματώματος.

Ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης βασίζεται στην ύπαρξη της στοιβάδας προσρόφησης, η οποία περιβάλλει έναν αναπτυσσόμενο κρύσταλλο. Σύμφωνα με τον Mullin σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού η στοιβάδα προσρόφησης είναι αρκετά λεπτή και συνδέεται ισχυρά με την κρυσταλλική επιφάνεια. Αντίθετα, σε διαλύματα με πολύ υψηλό υπερκορεσμό η στοιβάδα προσρόφησης έχει μεγαλύτερο πάχος και συνδέεται χαλαρά με την επιφάνεια του κρυστάλλου. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε η σύγκρουση δύο σωματιδίων να έχει ως αποτέλεσμα τη συγκόλλησή τους μέσω των στοιβάδων προσρόφησης.

## VII. Έψηση

Η έψηση των μαγνητικών κόνεων αποτελεί το τελευταίο στάδιο στην παρασκευή τους και είναι στενά συνδεδεμένη με τις τελικές τους ιδιότητες. Γενικά, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης ή της έψησης του υλικού οι οποίες εξαρτώνται από τις τελικές ιδιότητες που πρέπει να έχει το προϊόν, ανάλογα με τις προοριζόμενες εφαρμογές του. Οι στόχοι της πυροσυσσωμάτωσης ή της έψησης των μαγνητικών κόνεων είναι τρεις:

- η ολοκλήρωση της εσωτερικής διάχυσης των συνιστούντων μεταλλικών ιόντων μέσα στο επιθυμητό κρυσταλλικό πλέγμα,
- η σταθεροποίηση των κατάλληλων σθενών για τα ιόντα που έχουν πολλά σθένη με κατάλληλο έλεγχο του οξυγόνου και
- η ανάπτυξη της καταλληλότερης μικροδομής για την εφαρμογή που προορίζονται.

Η έψηση των φερριτών γίνεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 1250°C σε αέρα και με ελεγχόμενη πίεση οξυγόνου λόγω των δισθενών ιόντων που υπάρχουν σε αυτούς.

#### 4.6 BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed, 2005, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, Chem. Rev., 105, 1025-1102.
2. Dattatri Nagesha, Harikrishna Devalapally, Srinivas Sridhar, and Mansoor Amiji, Multifunctional Magnetic Nanosystems for Tumor Imaging, Targeted Delivery, and Thermal Medicine.
3. M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, 2010, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications, J. Iran. Chem. Soc., Vol. 7, No. 1., pp. 1-37.
4. T.K. Indira, P.K. Lakshmi. 2010, Magnetic Nanoparticles – A Review, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology Volume 3 , Issue 3.
5. Wei Wu, Quanguo He, Changzhong Jiang, 2008, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, Nanoscale Res Lett, 3:397–415.
6. Αντώνης Πουλιόπουλος, 2011, Πολυλειτουργικά νανοσωματίδια Συνδυασμός Διάγνωσης - Θεραπείας, ΑΠΘ.
7. Βασίλης Τζιτζιός, Δρ. Χημείας, 2005, Χημική Σύνθεση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων, Σύγχρονες εφαρμογές, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.
8. Θεόφιλος Γκίνης, 2009, Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Τεχνολογική Αξιοποίηση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων, ΑΠΘ.
9. Μαρία Φιλιπούση, 2009, Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Μελέτη νέων Φορέων Παλλαδίου για Βιοϊατρικές Εφαρμογές, ΑΠΘ.
10. Πέτρος Κουναλάκης, 2011, Παρασκευή και Μελέτη Δομής Ηλεκτρομαγνητικών Οξειδίων  $\text{La}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ , ΕΜΠ.
11. Χρήστος Ταπεινός, 2009, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσφαιρών Οξειδίων Σίδηρου, Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων Αιματίτη και Μαγκεμμίτη, Παν. Πατρών.

#### 4.7 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] C.Y Wang, G.M Zhu, Z.Y Chen, Z.G Lin, The preparation of magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and its morphology control by a novel arc-deposition method, 2002, Materials Research Bulletin 37, 2525-2529.
- [2] Wenli Pei, H. Kumada, T. Natusme, H. Saito, S. Ishio, 2007, Study on magnetite nanoparticles synthesized by chemical method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, 2375–2377.
- [3] Chun-Rong Lin, Yuan-Ming Chu, Sheng-Chang Wang, 2006, Magnetic properties of magnetite nanoparticles prepared by mechanochemical reaction, Materials Letters 60, 447–450.
- [4] D. C. Golden, D. W. Ming, H. V. Lauer Jr., C. S. Schwandt, R. V. Morris, G. E. Lofgren, and G. A. McKay, 2002, Inorganic formation of “truncated hexa-octahedral” magnetite: implications for inorganic processes in martian meteorite ALH84001, Lunar and Planetary Science XXXIII.
- [5] Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt and Pieter Stroeve, 1996, Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles, Chem. Mater. 8, 2209-2211.
- [6] T. Jurkin, M. Gotić, S. Musić, 2007, Synthesis of magnetite nanoparticles by the  $\gamma$ -irradiation of water-in-oil microemulsion, Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2007 "Microscopy - advanced tools for tomorrow's materials".
- [7] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, Guangtian Zou, 2007, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 309, p.307–311.
- [8] A. G. Roca, M. P. Morales, and C. J. Serna, 2006, Synthesis of Monodispersed Magnetite Particles From Different Organometallic Precursors, IEEE Transactions On Magnetism, Vol. 42, No. 10.



## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται αναλυτικά ο τρόπος που χρησιμοποιήθηκε ώστε να παρασκευαστούν οι κόνεις του μαγνητίτη. Η παρασκευή των μαγνητικών κόνεων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης. Συνήθως, ο μαγνητίτης προετοιμάζεται με την προσθήκη μιας βάσης σε υδατινό χλωριούχο διάλυμα  $Fe^{2+}$  και  $Fe^{3+}$  σε αναλογία 1:2. Ο μαγνητίτης που παράγεται είναι μαύρου χρώματος. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η  $Fe^{2+} + 2 Fe^{3+} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$ .

Το pH που αναμένεται από αυτήν την αντίδραση είναι μεταξύ 9 και 14 ενώ η μοριακή συγκέντρωση  $Fe^{3+}:Fe^{2+}$  είναι 2:1. Με αυτόν τον τρόπο τέσσερα δείγματα δημιουργήθηκαν, ο αναλυτικός τρόπος του κάθε δείγματος παρουσιάζεται κάτωθι.

Αρχικά, όλα τα σκεύη καθαρίστηκαν με νερό και σαπούνι και μετέπειτα θερμάνθηκαν με ακετόνη έως ότου να εξατμιστεί ώστε να εξαληφθεί οποιοδήποτε υπόλειμμα που θα επηρέαζε τη σύνθεση των κόνεων.

### 4.8 ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

1. Απιονισμένο νερό (νερό ανάλυσης),
2. HCl ατμίζον 37% Merck
3.  $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ , 99% καθαρότητας, Merck,
4.  $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ , 99% καθαρότητας, Merck
5. NaOH υπό μορφή pellets,
7.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 99% καθαρότητας, Merck
8. Ακετόνη,
9. Ελαϊκό οξύ
10. Μεθανόλη,
11. Εξάνιο

### 4.9 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΟΝΕΩΝ

#### ◆ Παρασκευή 1<sup>ης</sup> κόνεως

Η παρασκευή της πρώτης κόνεως επετεύχθη με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης. Αρχικά, σε γυάλινο δοχείο με 25ml απιονισμένου και αποξυγονωμένου νερού προστέθηκε 1ml HCl και το διάλυμα αναδεύτηκε με μαγνήτη σε θερμαινόμενη βάση έως τους 80°C-90°C για 30 λεπτά.

*Σχόλιο: Η ανάδευση υπό θέρμανση γίνεται για να εκλυθεί το υπάρχον οξυγόνο του διαλύματος ώστε αυτό να μην επηρεάσει την παρασκευή του μελλοντικού μαγνητίτη. Η*

διαδικασία αυτή όμως, έχει και το πλεονέκτημα να μην εισέρχεται επιπλέον οξυγόνο από την ατμόσφαιρα στο διάλυμα λόγω του βρασμού.

Στην συνέχεια και καθώς το διάλυμα βρισκόταν υπό ανάδευση, προστίθενται σε αυτό 5,2gr  $\text{FeCl}_3$  και καθώς διαλύθηκε, το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο. Το διάλυμα αυτό αφέθηκε να κρυσώσει μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος και στην συνέχεια και καθώς βρισκόταν πάλι υπό ανάδευση προστίθενται σε αυτό 2,78gr  $\text{FeSO}_4$ , έως που διαλύθηκαν (διάλυμα Ι).

*Σχόλιο: Η προσθήκη του δισθενούς θειούχου σιδήρου ενώ το διάλυμα ήταν θερμό, θα προκαλούσε την θερμική του οξείδωση, για αυτό και προστίθεται αφού πλησιάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.*

Σε δεύτερο γυάλινο δοχείο προστίθενται 250ml απιονισμένου νερού και 15gr  $\text{NaOH}$ (1,5M) τα οποία αναδεύθηκαν για 6 λεπτά σε θερμαινόμενη βάση, έως τους  $90^\circ\text{C}$ . Σε αυτό το διάλυμα που βρίσκονταν υπό συνεχή ανάδευση, προστέθηκε με τη μορφή σταγόνας ανά δευτερόλεπτο, το διάλυμα Ι. Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μαύρου ιζήματος και υπερκειμένου, το οποίο απομακρύνθηκε με διήθηση. Το στερεό υπόλειμμα ξεπλύθηκε μία φορά ώστε να απομακρυνθούν από αυτό ενώσεις όπως οι  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  οι οποίες έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. Μετά το ξέπλυμα, το στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε γυάλινο δοχείο που περιείχε 300ml αποξυγονωμένου νερού και μοιράστηκε ισόποσα σε τέσσερα φιαλίδια ώστε και έγινε φυγοκέντριση.

*Σχόλιο: Με την φυγοκέντριση πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων, της στερεής και της υγρής και συνεπώς ο μαγνητίτης που έχει συντεθεί απαλλάσσεται από τα υδροξύλια τα οποία είναι επικαθιμμένα πάνω του λόγω της φυσικής ρόφησης. Η φυγοκέντριση απαιτεί έναν διαλύτη δηλαδή ένα μέσο διασποράς το οποίο εδώ είναι το αποξυγονωμένο νερό και χρησιμοποιείται καθώς δεν οξειδώνει τον μαγνητίτη. Ως αποξυγονωμένο νερό, εδώ ορίζεται το απιονισμένο νερό που θερμαίνεται στους  $90^\circ\text{C}$  για μισή ώρα.*

Πραγματοποιήθηκε τρεις φορές φυγοκέντριση με αποξυγονωμένο νερό και μία φορά (η τελευταία) με αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ.

*Σχόλιο: Το αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ εδώ ορίζεται ως 0,5ml  $\text{HCl}$  σε 250ml  $\text{H}_2\text{O}$ .*

Οι παράμετροι στην φυγοκέντριση ήταν: 6000 στροφές για 2 λεπτά σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ . Μετά τη φυγοκέντριση απομονώνεται η μαγνητική κόνη και αποθηκεύεται.

Η κόνη ονομάστηκε 1x.

### ◆ Παρασκευή 2<sup>ης</sup> κόνεως

Η παρασκευή της δεύτερης κόνεως επετεύχθη με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης. Για την παρασκευή της δεύτερης κόνεως σε γυάλινο δοχείο με 25ml απιονισμένου και αποξυγονωμένου νερού προστέθηκε 1ml HCl και το διάλυμα αναδεύτηκε με μαγνήτη σε θερμαινόμενη βάση έως τους 80°C-90°C για 15 λεπτά.

*Σχόλιο: Η ανάδευση υπό θέρμανση γίνεται για να εκλυθεί το υπάρχον οξυγόνο του διαλύματος ώστε αυτό να μην επηρεάσει την παρασκευή του μελλοντικού μαγνητίτη. Η διαδικασία αυτή όμως, έχει και το πλεονέκτημα να μην εισέρχεται επιπλέον οξυγόνο από την ατμόσφαιρα στο διάλυμα λόγω του βρασμού.*

Στην συνέχεια και καθώς το διάλυμα βρισκόταν υπό ανάδευση, προστίθενται σε αυτό 5,2gr FeCl<sub>3</sub> και καθώς διαλύθηκε, το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο. Το διάλυμα αυτό αφέθηκε να κρυσώσει μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος και στην συνέχεια και καθώς βρισκόταν πάλι υπό ανάδευση προστίθενται σε αυτό 2gr FeCl<sub>2</sub>, έως που διαλύθηκαν (διάλυμα Ι).

*Σχόλιο: Η προσθήκη του δισθενούς χλωριούχου σιδήρου ενώ το διάλυμα ήταν θερμό, θα προκαλούσε την θερμική του οξείδωση, για αυτό και προστίθεται αφού πλησιάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.*

Σε δεύτερο γυάλινο δοχείο προστίθενται 250ml απιονισμένου νερού και 15gr NaOH(1,5M) τα οποία αναδεύθηκαν για 30 λεπτά σε θερμαινόμενη βάση, έως τους 90°C. Σε αυτό το διάλυμα που βρίσκονταν υπό συνεχή ανάδευση, προστέθηκε με τη μορφή σταγόνας ανά δευτερόλεπτο, το διάλυμα Ι. Παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μαύρου ιζήματος και υπερκειμένου, το οποίο απομακρύνθηκε με διήθηση. Το στερεό υπόλειμμα ξεπλύθηκε μία φορά ώστε να απομακρυνθούν από αυτό ενώσεις όπως το NaCl, το οποίο έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. Μετά το ξέπλυμα, το στερεό υπόλειμμα τοποθετήθηκε σε γυάλινο δοχείο που περιείχε 300ml αποξυγονωμένου νερού και μοιράστηκε ισόποσα σε τέσσερα φιαλίδια ώστε και έγινε φυγοκέντριση.

*Σχόλιο: Με την φυγοκέντριση πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων, της στερεής και της υγρής και συνεπώς ο μαγνητίτης που έχει συντεθεί απαλλάσσεται από τα υδροξύλια τα οποία είναι επικαθιμμένα πάνω του λόγω της φυσικής ρόφησης. Η φυγοκέντριση απαιτεί έναν διαλύτη δηλαδή ένα μέσο διασποράς το οποίο εδώ είναι το αποξυγονωμένο νερό και χρησιμοποιείται καθώς δεν οξειδώνει τον μαγνητίτη. Ως αποξυγονωμένο νερό, εδώ ορίζεται το απιονισμένο νερό που θερμαίνεται στους 90°C για μισή ώρα.*

Πραγματοποιήθηκε τρεις φορές φυγοκέντριση με αποξυγονωμένο νερό και μία φορά (η τελευταία) με αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ.

*Σχόλιο: Το αραιωμένο υδροχλωρικό οξύ εδώ ορίζεται ως 0,5ml HCl σε 250ml H<sub>2</sub>O.*

Οι παράμετροι στην φυγοκέντριση ήταν: 6000 στροφές για 2 λεπτά σε θερμοκρασία 20°C. Μετά τη φυγοκέντριση απομονώνεται η μαγνητική κόνη και αποθηκεύεται. Η κόνη ονομάστηκε 2x.

### ◆ Παρασκευή 3<sup>ης</sup> κόνεως

Η παρασκευή της τρίτης κόνεως επετεύχθη με την μέθοδο της χημικής συγκαταβύθισης με χρήση επιφανειοδραστικού. Για την παρασκευή της τέταρτης κόνεως σε γυάλινο δοχείο με 25ml απιονισμένου και αποξυγονωμένου νερού προστέθηκε 1ml HCl και το διάλυμα αναδεύτηκε με μαγνήτη σε θερμαινόμενη βάση έως τους 80°C-90°C για 15 λεπτά.

*Σχόλιο: Η ανάδευση υπό θέρμανση γίνεται για να εκλυθεί το υπάρχον οξυγόνο του διαλύματος ώστε αυτό να μην επηρεάσει την παρασκευή του μελλοντικού μαγνητίτη. Η διαδικασία αυτή όμως, έχει και το πλεονέκτημα να μην εισέρχεται επιπλέον οξυγόνο από την ατμόσφαιρα στο διάλυμα λόγω του βρασμού.*

Στην συνέχεια και καθώς το διάλυμα βρισκόταν υπό ανάδευση, προστίθενται σε αυτό 5,2gr FeCl<sub>3</sub> και καθώς διαλύθηκε, το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο. Το διάλυμα αυτό αφέθηκε να κρυώσει μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος και στην συνέχεια και καθώς βρισκόταν πάλι υπό ανάδευση προστίθενται σε αυτό 2gr FeCl<sub>2</sub>, έως που διαλύθηκαν (Διάλυμα I).

*Σχόλιο: Η προσθήκη του δισθενούς χλωριούχου σιδήρου ενώ το διάλυμα ήταν θερμό, θα προκαλούσε την θερμική του οξείδωση, για αυτό και προστίθεται αφού πλησιάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.*

Σε δεύτερο γυάλινο δοχείο προστίθενται 250ml απιονισμένου νερού και 15gr NaOH(1,5M) τα οποία αναδεύθηκαν για 30 λεπτά σε θερμαινόμενη βάση, έως τους 90°C. Σε αυτό το διάλυμα που βρίσκονταν υπό συνεχή ανάδευση και η θερμοκρασία του είχε μειωθεί στους 60°C, προστέθηκαν 50ml Ακετόνης και 3ml ελαϊκού οξέως. (Διάλυμα II)

*Σχόλιο: Εάν η ακετόνη προστίθεντο στο διάλυμα ενόσω αυτό βρισκόταν σε θερμοκρασία 90°C, θα εξατμιζόταν.*

Για τη σύνθεση της κόνεως, στο διάλυμα II προστίθενται εναλλάξ, με μορφή σταγόνας και με αναλογία 5ml προς 2ml το διάλυμα I και 10ml ελαϊκού οξέως, δηλαδή προστίθενται

εναλλάξ 5ml του διαλύματος Ι και μετά 2ml ελαϊκού οξέως έως ότου η ποσότητα τους φτάσει στο τέλος, υπό συνεχή ανάδευση.

Παρατηρήθηκε η δημιουργία τριών στρωμάτων, ο σχηματισμένος μαγνητίτης εμπλουτισμένος στην υδατική φάση στο κατώτερο στρώμα (γκριζωπό χρώμα), ο σχηματισμένος μαγνητίτης εμπλουτισμένος σε οργανική φάση στο μεσαίο στρώμα(μαύρο χρώμα) και ως ανώτερο στρώμα παρατηρήθηκε ελαϊκό νάτριο (γκρι χρώμα).

Μετά την απόχυση της ανώτερης στοιβάδας πραγματοποιήθηκε διήθηση των δύο κατωτέρων στοιβάδων και το στερεό υπόλειμμα ξεπλύθηκε με μείγμα 100ml μεθανόλης και 5ml ελαϊκού οξέως.

Σε αυτό προστέθηκαν 20ml εξάνιου το οποίο εξατμίστηκε στους 70°C και στο στερεό υπόλειμμα αφού προστέθηκαν 100ml μεθανόλης, 5ml ελαϊκού οξέως και 5ml εξάνιου, το μείγμα μοιράστηκε ισόποσα σε τέσσερα φιαλίδια ώστε και πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση μία φορά.

*Σχόλιο: η προσθήκη εξάνιου έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων και η εξάτμιση του πραγματοποιείται σε θερμοκρασία τέτοια ώστε να μη συμβαίνουν μετασχηματισμοί σε οξειδία του σιδήρου. Για να εμποδιστεί η πιθανή οξείδωση των υλικών τα σωματίδια μαγνητίτη επικαλύπτονται με οργανικά μόρια όπως το ελαϊκό οξύ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας συγκαταθύθισης.*

*Με την φυγοκέντριση πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων, της στερεής και της υγρής και συνεπώς ο μαγνητίτης που έχει συντεθεί απαλλάσσεται από τα υδροξύλια τα οποία είναι επικαθιμμένα πάνω του λόγω της φυσικής ρόφησης. Η φυγοκέντριση απαιτεί έναν διαλύτη δηλαδή ένα μέσο διασποράς το οποίο εδώ είναι το αποξυγονωμένο νερό και χρησιμοποιείται καθώς δεν οξειδώνει τον μαγνητίτη. Ως αποξυγονωμένο νερό, εδώ ορίζεται το απιονισμένο νερό που θερμαίνεται στους 90°C για μισή ώρα.*

Οι παράμετροι στην φυγοκέντριση ήταν: 6000 στροφές για 2 λεπτά σε θερμοκρασία 20°C. Μετά τη φυγοκέντριση απομονώνεται η μαγνητική κόνη και αποθηκεύεται. Η κόνη ονομάστηκε 4x.

#### **4.10 ΣΧΟΛΙΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Το χρώμα των οξειδίων του σιδήρου εξαρτάται από το τελικό προϊόν που έχει παραχθεί, δηλαδή από τη χημική σύνθεση και το μέγεθος των κόκκων [3]. Το χαρακτηριστικό χρώμα του μαγνητίτη είναι το μαύρο ενώ χρώματα που πλησιάζουν το καφέ ή το κόκκινο είναι

ένδειξη μείγματος οξειδίων [3]. Στις συγκεκριμένες κόνεις, το χρώμα που παρατηρήθηκε ήταν το μαύρο.

Το ελαϊκό οξύ, που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή της τρίτης κόνεως, κατά την αναγωγή απορροφάται επιφανειακά από τους νανοκρυστάλλους Fe με τις αλκυλικές αλυσίδες του ελαϊκού οξέως να βρίσκονται στο εξωτερικό μέρος των παραγόμενων νανοκρυστάλλων και μέσω αυτών να αποκτούν υδρόφοβες επιφάνειες [1]. Γενικά, τα επιφανειοδραστικά χρησιμοποιούνται ώστε να μειώνουν την επιφανειακή ένταση του νερού, απορροφώντας νερό στην διεπιφάνεια υγρού – νερού. Τα μόρια των επιφανειοδραστικών περιβάλλουν τα ιόντα Fe κατά τη διαδικασία της σύνθεσης και αυτό έχει ως επακόλουθο τα παραγόμενα σωματίδια να είναι καλώς διεσπαρμένα.

Συνεπώς, στο δείγμα κόνεως 4X, το ελαϊκό οξύ συνυπάρχει κατά την ταυτόχρονη συγκαταβύθιση και επικαλύπτει ταυτόχρονα τους σχηματιζόμενους πυρήνες.

Τέλος, είναι γνωστό ότι όταν οι συνθέσεις πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (50 – 80°C) τα σωματίδια είναι καλώς κρυσταλλωμένα και τα μεγέθη ποικίλουν μεταξύ 6-12nm. Σε αντίθεση, σε χαμηλές θερμοκρασίες η κρυσταλλικότητα είναι χαμηλή [2].

Την σύνθεση των κόνεων ακολουθεί ο δομικός χαρακτηρισμός τους ώστε να εξακριβωθεί ποιος ο ακριβής σχηματισμός που συντέθηκε. Για τον χαρακτηρισμό τους απαιτείται η ξηρή μορφή αυτών. Για τον λόγο αυτό οι κόνεις αφήνονται να ξηραθούν σε δοχείο σκεπασμένο που περιέχει σιλικόνη και το οποίο διατηρήθηκε ερμητικά κλειστό.

#### 4.11 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Tan Wenyu, Synthesis and Characterization of Iron-Oxide (Magnetite) Nanocrystals, Engineering Science Programme, National University of Singapore.
- [2] N. Feltin and M. P. Pileni, 1997, New Technique for Synthesizing Iron Ferrite Magnetic Nanosized Particles, Langmuir 1997, 13, 3927-3933.
- [3] Ângela L. Andrade\*, Diana M. Souza, Márcio C. Pereira, José D. Fabris e Rosana Z. Domingues, 2010, PH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction-precipitation method, Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 524-527.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ**

**ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ - Χ**

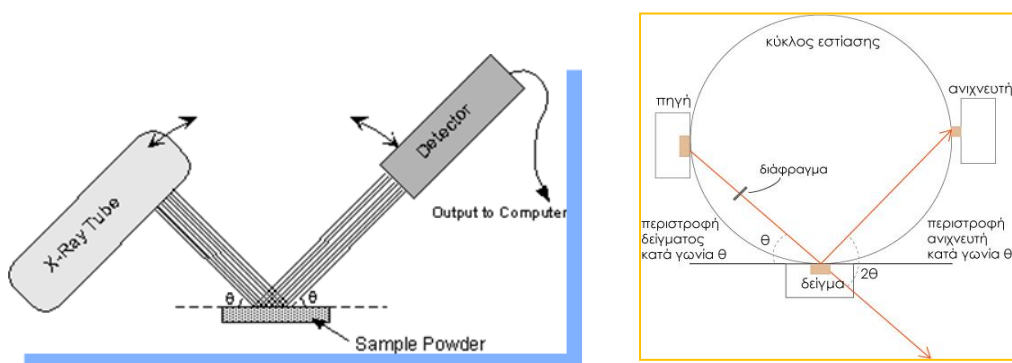
**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**



## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Για τον δομικό χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται η περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD: X-Ray Diffraction) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (TEM: Transmission Electron Microscopy). Στην παρούσα ενότητα γίνεται εκτενής αναφορά σε θεωρητικά στοιχεία της περίθλασης ακτίνων-Χ καθώς και στα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν και στην επεξήγηση αυτών. Στο επόμενο κεφάλαιο ακολουθεί αναφορά στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης.

### 5.1 ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ – Χ (XRD)



Εικόνα 5.1: Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ και τα κύρια μέρη αυτού.

### ΟΡΙΣΜΟΣ

Η μέθοδος XRD ή αλλιώς Τεχνική Περίθλασης Ακτίνων – Χ είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Ακόμα, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων καθώς και να διευθετήσει διάφορα κρυσταλλικά υλικά.

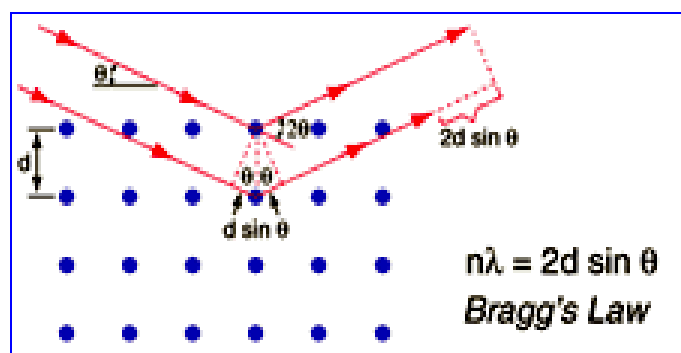
Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Roentgen, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω στα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος του υπό εξέταση δοκιμίου. Η περίθλαση είναι ο συνδυασμός των φαινομένων της διάθλασης και της ανάκλασης. Πλήρης διάθλαση συμβαίνει στα πλήρως άμορφα υλικά και πλήρης ανάκλαση συμβαίνει στα πλήρως κρυσταλλικά υλικά.

Η περίθλαση ακτίνων Χ αποτελεί μια από τις βασικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της κρυσταλλικής δομής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ είναι περίπου ίσο με το μήκος των πλεγματικών αποστάσεων ενός κρυστάλλου. Συνεπώς, το κάθε

φάσμα περίθλασης που προκύπτει χαρακτηρίζει μονοσήμαντα το υλικό και χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ταυτοποίηση δειγμάτων.

## 5.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Μία δέσμη ακτίνων Χ παράγεται από ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων και προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με γωνία  $\theta$ . Ένα τμήμα αυτής σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα. Τα παραπάνω ισχύουν μόνο όταν ισχύει ο νόμος του Bragg.



Εικόνα 5.2: αναπαράσταση σκέδασης των ακτίνων-Χ και ο νόμος του Bragg.

Ο νόμος του Bragg συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση μεταξύ των χωροθετημένων κέντρων του κρυστάλλου. Οι εσωτερικές αποστάσεις  $d$  των επιπέδων προσδιορίζονται με τη βοήθεια του τύπου του Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \Leftrightarrow d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

Όπου:

- I.  $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης για την οποία παρουσιάζεται το μέγιστο της ανάκλασης.
- II.  $n$  είναι ακέραιος αριθμός.
- III.  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ.
- IV.  $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων.

Οι εσωτερικές αποστάσεις  $d$  των επιπέδων είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική ένωση και έτσι με τον προσδιορισμό τους γίνεται δυνατή και η αναγνώριση του υπό εξέταση δείγματος (ποιοτική ανάλυση).

Επίσης, η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία  $\theta$  είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μετρώντας την ένταση της ακτινοβολίας, πραγματοποιούμε και ποσοτική ανάλυση του υπό εξέταση δείγματος.

Ο νόμος Bragg εκφράζει τη συνθήκη που πρέπει να πληρούται για να προκύψει ανάκλαση. Ο ακέραιος αριθμός  $n$ , που συμβολίζει την τάξη της ανάκλασης δίνει αντίστοιχα για  $n=1,2,3...$  πρώτη, δεύτερης, τρίτης τάξης ανάκλαση κτλ. Για γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  η διεύθυνση της ανακλώμενης σχηματίζει πάντα γωνία  $2\theta$  με την διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης. Αυτό σημαίνει ότι η ανακλώμενη μπορεί να ανιχνευθεί σε θέση που αποκλίνει από την προσπίπτουσα κατά γωνία  $2\theta$ .

Ο νόμος του Bragg είναι αναγκαία αλλά όχι πάντα ικανή συνθήκη για περίθλαση. Το φαινόμενο της απουσίας ορισμένων ανακλάσεων Bragg κατά τη μελέτη ενός κρυστάλλου με ακτίνες X περιγράφεται με τον όρο συστηματικές απουσίες ή εξαλείψεις ανακλάσεων. Οι συστηματικές απουσίες παρέχουν ενδείξεις για την παρουσία μη θεμελιωδών μοναδιαίων κυψελίδων ή στοιχείων συμμετρίας χώρου και οφείλονται είτε στον τύπο του πλέγματος που περιγράφει τη δομή, είτε στην υφιστάμενη συμμετρία χώρου ή και στους δύο αυτούς λόγους.

Γενικά η περίθλαση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποιοτική ανάλυση, ποσοτική ανάλυση, ανάλυση δομής προσδιορισμό τάσης στα μέταλλα, προσδιορισμό μεγέθους μορίων, αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών.

Οι παράμετροι που μπορούν να μελετηθούν, είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά  $d$ . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Οπότε είτε:

1<sup>ov</sup>) κρατούμε σταθερό το  $\theta$  και μεταβάλλουμε το  $\lambda$  (μέθοδος Laue), είτε

2<sup>ov</sup>) κρατούμε σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλουμε τη γωνία  $\theta$  (μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

*Σχόλιο: Οι ακτίνες X ή όπως αλλιώς ονομάζονται ακτίνες Röntgen είναι άορατες ακτίνες ηλεκτρομαγνητικής φύσεως με πολύ μικρό μήκος κύματος, το οποίο περιλαμβάνεται στην περιοχή από 10 nm έως 0.01 nm. Αυτό το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ των τμημάτων της υπεριώδους ακτινοβολίας και των ακτίνων γ.*

### **5.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ**

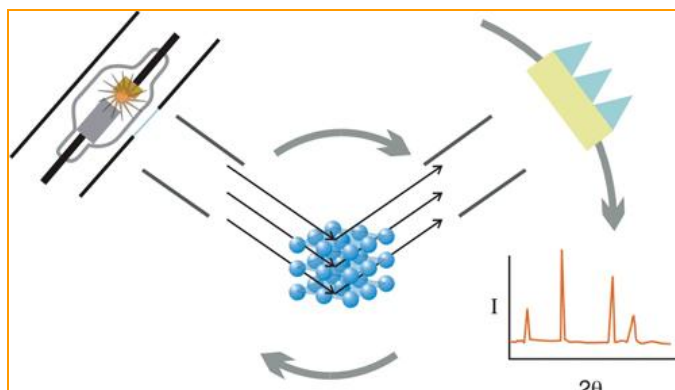
Η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων-Χ από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες-Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Έτσι εάν ακτίνες-Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , τότε θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους.

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων-Χ αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία :

- I. ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (X-Ray tube)
- II. ένα φορέα δείγματος (sample holder)
- III. έναν ανιχνευτή ακτίνων-Χ (X-Ray Detector)

Οι ακτίνες-Χ παράγονται από λυχνία, συνήθως χαλκού. Η κάθοδος της λυχνίας αποτελείται από νήμα βολφραμίου και η άνοδος από χαλκό. Η διάταξη βρίσκεται σε υψηλό κενό. Κατά την εφαρμογή τάσης στο νήμα βολφραμίου παρατηρείται διέγερση και εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία προσκρούουν πάνω στην άνοδο χαλκού όπου συμβαίνουν αντίστοιχες διεγέρσεις και αποδιεγέρσεις ηλεκτρονίων τα οποία οδηγούν στην εκπομπή φωτονίων μήκους κύματος ακτίνων-Χ.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με τη βοήθεια μίας διαφοράς δυναμικού και βομβαρδίζουν το στόχο. Όταν τα ηλεκτρόνια αποκτήσουν αρκετή ενέργεια ώστε να μπορούν να εκτοπίσουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του δείγματος-στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων-Χ. Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από αρκετές συνιστώσες, εκ των οποίων οι κυριότερες είναι η  $K\alpha$  και η  $K\beta$ . Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού-στόχου (Cu, Fe, Mo, Cr). Γίνεται χρήση φίλτρου Ni, ώστε να απορροφηθούν όλες οι ακτινοβολίες εκτός από αυτές της στοιβάδας K, το οποίο λειτουργεί ως μονοχρωμάτορας ώστε να επιτευχθεί μονοχρωματική ακτινοβολία-Χ η οποία είναι αναγκαία για την περίθλαση.



**Εικόνα 5.3:** σχηματική αναπαράσταση της περίθλασης των ακτίνων-Χ και του επαγόμενου διαγράμματος.

Όταν η γεωμετρία των εισερχομένων ακτίνων-Χ οι οποίες προσκρούουν στο δείγμα ικανοποιεί τη εξίσωση του Bragg, συμβαίνει το φαινόμενο της ενισχυτικής συμβολής και εμφανίζεται μία κορυφή σχετικά με την ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτίνων-Χ και ένας ενισχυτής (ένταση) ενισχύει το σήμα. Ο ανιχνευτής είναι πακτωμένος σε έναν βραχίονα ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες, περιστρεφόμενος κατά γωνία  $2\theta$  και να μετατρέπει τα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς που αναλύονται και μετρώνται παράγοντας ένα διάγραμμα συναρτήσεως της γωνίας.

Υπάρχουν τεχνικές διεύρυνσης των κορυφών των ακτίνων-Χ με τις οποίες προσδιορίζονται το μέγεθος του κρυσταλλίτη και η πλεγματική σταθερά. Οι κορυφές της περίθλασης ακτίνων-Χ πλαταίνουν εξ αιτίας (α) επίδρασης του οργάνου, (β) του μικρού μεγέθους των σωματιδίων και (γ) λόγω τάσης στο πλέγμα του υλικού. Η ξεχωριστή συνεισφορά των επιδράσεων αυτών στην συνολική διεύρυνση των κορυφών μπορεί να μελετηθεί με συνήθεις τεχνικές. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού του μεγέθους του σωματιδίου είναι αυτή κατά την οποία μετρείται πλάτος της κορυφής Bragg στο μέσο της μέγιστης έντασης και στη συνέχεια χρησιμοποιείται ο τύπος του Scherrer:

$$D = \frac{\lambda}{B \cos \theta}$$

Όπου  $D$ , είναι το μέγεθος του κρυσταλλίτη  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας  $X$  που χρησιμοποιείται,  $B$  το πλάτος της κορυφής στο μισό της μέγιστης έντασης και  $\theta$  η γωνία Bragg. Η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει σωστά αποτελέσματα μόνο αν γίνουν οι

κατάλληλες διορθώσεις, δηλαδή η διόρθωση της διεύρυνσης λόγω του οργάνου και η διόρθωση της διεύρυνσης λόγω των τάσεων στο πλέγμα του υλικού.

#### **5.4 ΠΗΓΕΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΙΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΑΚΤΙΝΕΣ - Χ**

Συνήθως, λαμβάνονται ικανοποιητικά αποτελέσματα με μέγεθος κόκκων <45 μm για υλικά χαμηλής συμμετρίας. Για υλικά υψηλής συμμετρίας το μέγεθος των κόκκων μπορεί να είναι μεγαλύτερο. Η ακρίβεια των ακτινογραφικών προσδιορισμών εξαρτάται από την επιτυχία παρασκευής του παρασκευάσματος από την ευαισθησία του περιθλασιμέτρου, αλλά και από υποκειμενικά κριτήρια.

Συνοψίζοντας, τα βασικότερα σφάλματα που εμφανίζονται συνήθως μπορεί να είναι :

I. λόγω της χρήσης του οργάνου: αποευθυγράμμιση του οργάνου, μετατόπιση του δείγματος, λάθος στον υπολογισμό του μηδενός, προβλήματα λόγω κακής επιλογής διαφραγμάτων, εμφάνιση θορύβων, κτλ.

II. Λόγω σφαλμάτων τα οποία εισάγονται κατά την διάρκεια προετοιμασίας του δείγματος όπως: Μη κατάλληλο μέγεθος των κόκκων του δείγματος, κακή τοποθέτηση του δείγματος, εισαγωγή παραμορφώσεων ή αλλοιώσεων κατά την παρασκευή των δειγμάτων.

## 5.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αθανάσιος Παρασάκης, 2009, Παραγωγή και Μελέτη με Περίθλαση Ακτίνων Χ της δομής μεταλλικών επικαλύψεων που παράγονται με τεχνικές ψεκασμού, ΑΠΘ.
2. Θεόφιλος Γκίνης, 2009, Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Τεχνολογική Αξιοποίηση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων, ΑΠΘ.
3. Μαρία Φιλιπούση, 2009, Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Μελέτη νέων Φορέων Παλλαδίου για Βιοϊατρικές Εφαρμογές, ΑΠΘ.
4. Χρήστος Ταπεινός, 2009, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοσφαιρών Οξειδίων Σίδηρου, Μελέτη Μαγνητικών Ιδιοτήτων Αιματίτη και Μαγκεμμίτη, Παν. Πατρών.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Στην περίπτωση των κόνεων τα φάσματα XRD λαμβάνονται από δείγμα ξηρής κόνεως. Η ανάλυση τους δίνει μια σειρά από πληροφορίες που χαρακτηρίζουν μακροσκοπικά το δείγμα. Ανάλογα με την ποιότητα του φάσματος γίνεται ο προσδιορισμός της φάσης ή των φάσεων που υπάρχουν με σύγκριση των παρατηρούμενων κορυφών με τις αναμενόμενες από τις φάσεις των πρότυπων καρτελών της βάσης δεδομένων. Επίσης αποδεικνύεται η καθαρότητα της φάσης αυτής καθώς και η κρυσταλλογραφική ταυτότητα του δείγματος.

Μπορεί επίσης, να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης σε πολυφασικά συστήματα νανοσωματιδίων και να παρατηρηθούν δομικοί μετασχηματισμοί ή μεταβολές των παραμέτρων της κυψελίδας που προκαλούνται από μείωση του μεγέθους ή θερμική επεξεργασία.

Είναι γνωστό ότι οι ανακλάσεις κατά Bragg παρατηρούνται μόνο για συγκεκριμένες γωνίες της δέσμης. Η τυχαία διάταξη των κρυστάλλων στη σκόνη έχει ως αποτέλεσμα να λαμβάνονται όλες οι δυνατές περιθλώμενες δέσμες.

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διαδικασία της περίθλασης ακτίνων-Χ, ανήκει στη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών και το μοντέλο ήταν το Bruker D8 Focus, το οποίο λειτουργεί με λυχνία χαλκού μήκους κύματος 1,5406Å και φίλτρο Ni.

Τυπικές τιμές μπορούν να θεωρηθούν οι εξής για την λειτουργία της συσκευής: κατά την εκτέλεση των πειραμάτων: η εφαρμοζόμενη τάση να είναι 40kV, η ένταση 40mA και το γωνιόμετρο της συσκευής να πραγματοποιεί ανίχνευση από 10° – 100° με βήμα 0,03°/sec.

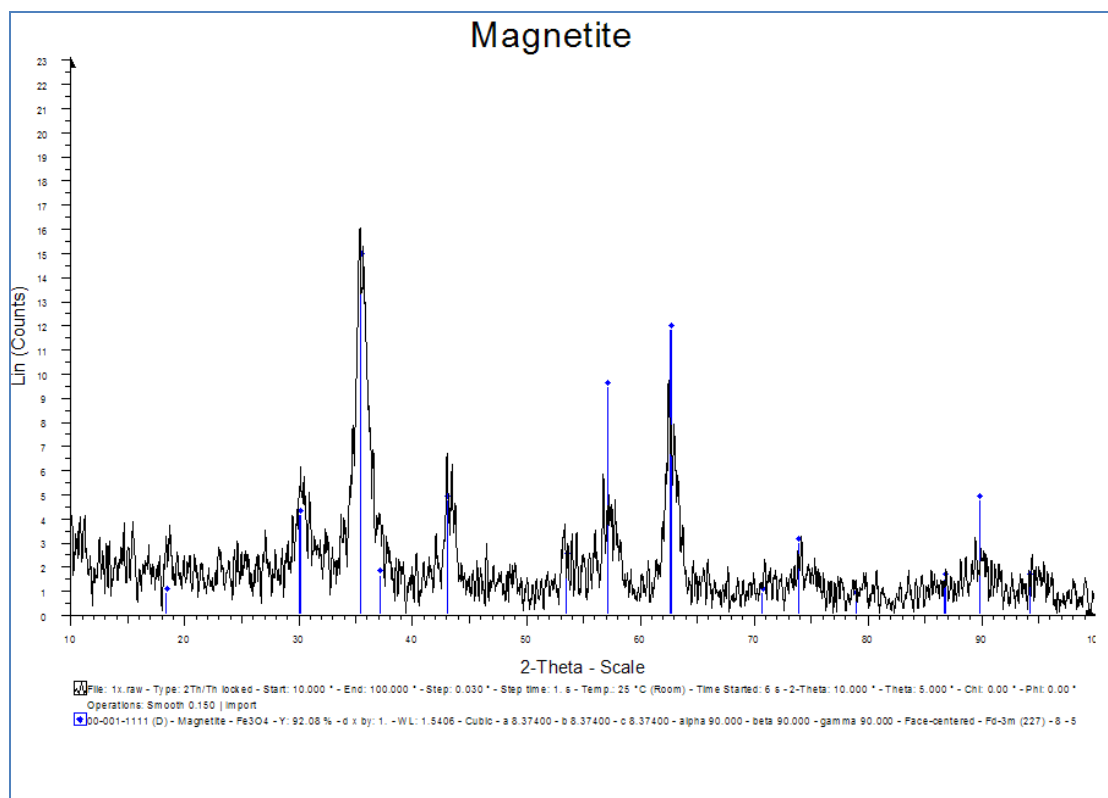
Τα λαμβανόμενα διαγράμματα ταυτοποιήθηκαν με βάση τις κορυφές τους με λογισμικό που συνοδεύει την συσκευή το οποίο περιέχει DATA BASE με 200.000 κάρτες όπου η κάθε μια είναι ταυτοποίηση για την κάθε φάση.



### 5.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 1x

Το κάτωθι ακτινοδιάγραμμα (εικόνα 5.4) προέκυψε από την υποβολή δείγματος της κόνεως 1x στην περίθλαση των Ακτίνων-Χ. Το διάγραμμα δείχνει την νάνοκρυσταλλικότητα του υλικού λόγω της χαμηλής έντασης των κορυφών. Οι κορυφές αυτού του ακτινοδιαγράμματος ταυτοποιούνται λόγω της θέσης τους με την πρότυπη καρτέλα του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), που αντιστοιχεί σε κυβική δομή και ταυτοποιείται με τουλάχιστον 3 κορυφές ώστε να πιστοποιείται και η εγκυρότητα του.

Οι θέσεις των κορυφών είναι ελαφρά μετατοπισμένες σε σχέση με τις κορυφές του καθαρού μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) της βάσης δεδομένων. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη πιθανών δομικών ατελειών στο υλικό, που μεταβάλλουν τις σταθερές της κυψελίδας. Επιπλέον, δεν αποκλείεται η συνύπαρξη και άλλων οξειδίων με σύσταση παραπλήσια του μαγνητίτη (π.χ μαγκεμίτης) των οποίων όμως η ποσότητα δεν είναι αρκετά επαρκής ώστε να προσδιορίζονται.

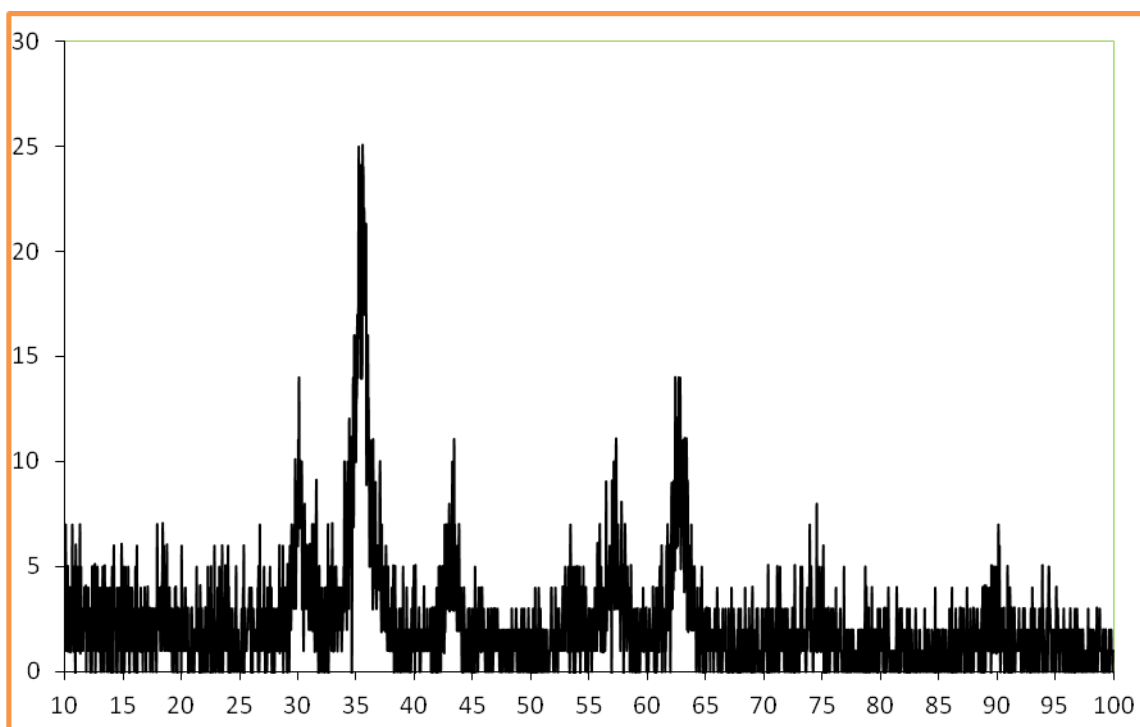


Εικόνα 5.4: Ακτινοδιάγραμμα της κόνεως 1x.

### 5.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 2Χ

Το κάτωθι ακτινοδιάγραμμα (εικόνα 5.5) προέκυψε από την υποβολή δείγματος της κόνεως 2x στην περίθλαση των Ακτίνων-Χ. Το διάγραμμα δείχνει την νάνοκρυσταλλικότητα του υλικού λόγω της χαμηλής έντασης των κορυφών. Οι κορυφές αυτού του ακτινοδιαγράμματος ταυτοποιούνται λόγω της θέσης τους με την πρότυπη καρτέλα του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), που αντιστοιχεί σε κυβική δομή και ταυτοποιείται με τουλάχιστον 3 κορυφές ώστε να πιστοποιείται και η εγκυρότητα του.

Οι θέσεις των κορυφών είναι ελαφρά μετατοπισμένες σε σχέση με τις κορυφές του καθαρού μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) της βάσης δεδομένων. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη πιθανών δομικών ατελειών στο υλικό, που μεταβάλλουν τις σταθερές της κυψελίδας. Επιπλέον, δεν αποκλείεται η συνύπαρξη και άλλων οξειδίων με σύσταση παραπλήσια του μαγνητίτη (π.χ μαγκεμμίτης) των οποίων όμως η ποσότητα δεν είναι αρκετά επαρκής ώστε να προσδιορίζονται.

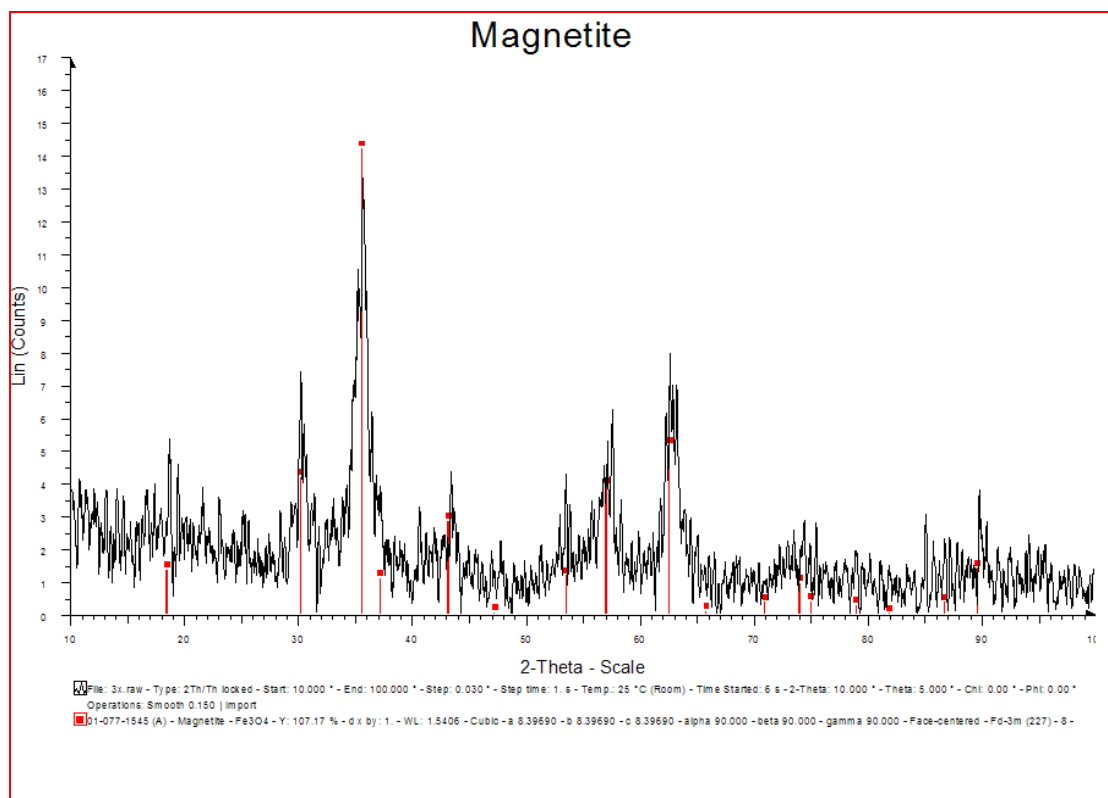


Εικόνα 5.5: Ακτινοδιάγραμμα της κόνεως 2x.

### 5.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 4Χ

Το κάτωθι ακτινοδιάγραμμα (εικόνα 5.6) προέκυψε από την υποβολή δείγματος της κόνεως 4x στην περίθλαση των Ακτίνων-Χ. Το διάγραμμα δείχνει την νάνοκρυσταλλικότητα του υλικού λόγω της χαμηλής έντασης των κορυφών. Οι κορυφές αυτού του ακτινοδιαγράμματος ταυτοποιούνται λόγω της θέσης τους με την πρότυπη καρτέλα του μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), που αντιστοιχεί σε κυβική δομή και ταυτοποιείται με τουλάχιστον 3 κορυφές ώστε να πιστοποιείται και η εγκυρότητα του.

Οι θέσεις των κορυφών είναι ελαφρά μετατοπισμένες σε σχέση με τις κορυφές του καθαρού μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) της βάσης δεδομένων. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να υποδεικνύει την ύπαρξη πιθανών δομικών ατελειών στο υλικό, που μεταβάλλουν τις σταθερές της κυψελίδας. Επιπλέον, δεν αποκλείεται η συνύπαρξη και άλλων οξειδίων με σύσταση παραπλήσια του μαγνητίτη (π.χ μαγκεμίτης) των οποίων όμως η ποσότητα δεν είναι αρκετά επαρκής ώστε να προσδιορίζονται.



Εικόνα 5.6: Ακτινοδιάγραμμα της κόνεως 4x.

Με την μείωση του μέσου μεγέθους κρυστάλλου προσεγγίζεται η άμορφη κατάσταση με αποτέλεσμα την διεύρυνση του πλάτους των κορυφών στα διαγράμματα XRD. Για μέγεθος μικρότερο από 30 nm, για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους κρυσταλλίτη D, μπορεί να εφαρμοστεί η εμπειρική εξίσωση του Scherrer:  $D = K \lambda / b \cos \theta$

όπου όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω K είναι ένας παράγοντας διόρθωσης σχήματος νανοσωματιδίων, που για τα οξείδια και τα κράματα Fe λαμβάνεται περίπου 0,9, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X (1,54056 Å για πηγή Cu), b το πλάτος της κορυφής στο μέσο της μέγιστης έντασής της (FWHM) και θ η γωνία στην οποία παρατηρείται η κορυφή.

Όπως υπολογίστηκε για κάθε ένα διάγραμμα των αντίστοιχων κόνεων και με την παραδοχή ότι 1 nm είναι 10Å, βρέθηκε ότι το μέσο μέγεθος της κόνεως 1x είναι 6.8 nm, το μέσο μέγεθος της κόνεως 2x είναι 7.2 nm και το μέσο μέγεθος της 4x είναι 4.7 nm.

Η χρήση επιφανειοδραστικού στην 4x κόνη είχε ως αποτέλεσμα μια διεύρυνση και χαμηλότερη ένταση των ανακλάσεων λόγω της μείωσης του μεγέθους στο διάγραμμα XRD. Το μικρότερο μέγεθος που υπολογίστηκε για το δείγμα της 4x κόνεως είναι αποδεκτό αφού σύμφωνα με την θεωρία η τεχνική χημικής συγκαταβύθισης σε συνδυασμό με την χρήση επιφανειοδραστικού ελαχιστοποιεί την ανάπτυξη και το μέγεθος των σωματιδίων λόγω της χρήσης αυτού. Η εικόνα περίθλασης ανεξάρτητα από το επιφανειοδραστικό που χρησιμοποιήθηκε δείχνει παρουσία μόνο μαγνητίτη.

## **5.10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Μαρία Φιλιπούση, 2009, Παρασκευή, χαρακτηρισμός και μελέτη νέων φορέων παλλαδίου για βιοϊατρικές εφαρμογές, ΑΠΘ.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ**

# **ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM)**

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύσσονται αναλυτικά τα θεωρητικά στοιχεία που αφορούν την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης και παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα της τεχνικής αυτής.

### **6.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ**

Ένα από τα πιο ισχυρά και αποτελεσματικά όργανα για τη μελέτη της μικροδομής των υλικών είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο επιτρέπει τη μεγεθυμένη απεικόνιση ενός αντικειμένου (δείγματος) με διακριτική ικανότητα της τάξης nm, μέσω αλληλεπίδρασής του με μία δέσμη ηλεκτρονίων. Ο χειρισμός της δέσμης των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα, όσο και εκείνων που σκεδάζονται (περιθλώνται) από αυτό, γίνεται με τη βοήθεια μαγνητικών φακών.

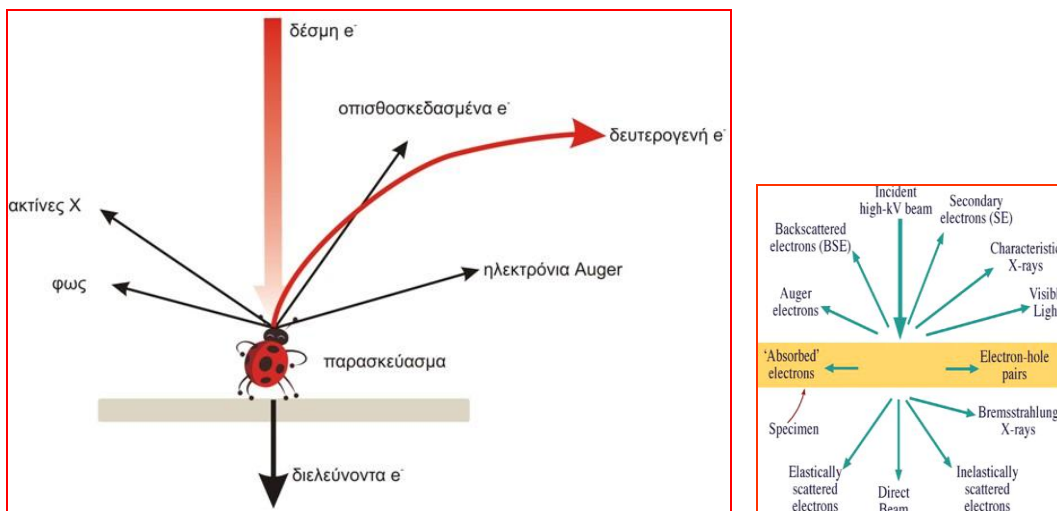
### **6.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΡΧΟΜΕΝΗΣ ΔΕΣΜΗΣ (TEM Transmission Electron Microscopy)**

Η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη των ιδιοτήτων μικροδομής και την απεικόνιση της διάταξης των ατομικών επιπέδων του δείγματος ενός υλικού σε νανοκλίμακα, δηλαδή της μορφολογίας στερεών υλικών οποιασδήποτε μορφής (συμπαγή υλικά, υμένα, υλικά υπό μορφή σκόνης και νανοϋλικά) και οποιασδήποτε κρυσταλλικής κατάστασης (μονοκρυσταλλικό υλικό, πολυκρυσταλλικό ή άμορφο).

Το βασικότερο πλεονέκτημα της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης είναι ότι μπορεί να μελετήσει υλικά με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό των δομικών χαρακτηριστικών νανοπεριοχών του εξεταζόμενου υλικού και κατά συνέπεια των φυσικών και χημικών του ιδιοτήτων.

Σε ένα συμβατικό Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διερχόμενης Δέσμης, ένα λεπτό δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ηλεκτρονίων ομοιόμορφης πυκνότητας ρεύματος. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από μία κάθοδο, είτε με θερμιονική εκπομπή, είτε με εκπομπή τύπου Schottky, είτε με εκπομπή πεδίου. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών μαγνητικών φακών, ελέγχεται η περιοχή που φωτίζεται καθώς και η εστίαση της δέσμης.

Μετά το δείγμα, τα ηλεκτρόνια οδηγούνται, με τη βοήθεια συγκεντρωτικών φακών (επίσης μαγνητικού τύπου), σε μια φθορίζουσα οθόνη. Με τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει μπορεί να μεταβληθεί η ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή η εστιακή τους απόσταση) και επομένως η δέσμη εστιάζεται και προσπίπτει πάνω σε ένα λεπτό δείγμα (<200 nm). Επειδή τα ηλεκτρόνια υφίστανται ισχυρή ελαστική και μη ελαστική σκέδαση από τα άτομα του δείγματος, το δείγμα θα πρέπει να είναι αρκούντως λεπτό, ανάλογα, βέβαια, και με την πυκνότητα και τη στοιχειακή σύνθεσή του. Σημειώνεται ότι κατά την πρόσπτωση της δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα προκαλείται μία σειρά αλληλεπιδράσεων με αποτέλεσμα την εκπομπή διαφόρων ειδών ακτινοβολιών ηλεκτρονίων, όπως δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα, ελαστικά και μη-ελαστικά σκεδασμένα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες-Χ και φωτόνια (εικόνα 6.1 κάτωθι).



**Εικόνα 6.1:** Αλληλεπιδράσεις δέσμης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων με το δείγμα.

Στο επάνω μέρος μιας στήλης κενού, υπάρχει η πηγή ηλεκτρονίων, η οποία είναι είτε ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (περίπτωση θερμοϊονικής εκπομπής), είτε μια λεπτή μεταλλική ακίδα παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (περίπτωση εκπομπής πεδίου). Για την αποφυγή ασταθειών στην εκπομπή ηλεκτρονίων, λόγω του ότι αυτά δεν μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα, η πρώτη αυτή βαθμίδα βρίσκεται σε υψηλό κενό της τάξης των  $10^{-4}$  Torr. Η εκπεμπόμενη δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε υψηλή τάση (kV-MV).



Ακολουθούν, συνήθως δύο, συγκεντρωτικοί φακοί μαγνητικού τύπου, με τη βοήθεια των οποίων εστιάζεται η δέσμη ηλεκτρονίων. Οι μαγνητικοί φακοί είναι ηλεκτρομαγνητικά πηνία τοποθετημένα έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να περνά κατά μήκος του άξονά τους. Στην περιοχή των μαγνητικών φακών το κενό είναι της τάξης  $10^{-7}$  έως  $10^{-4}$  mbar, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα. Οι συγκεντρωτικοί φακοί προκαλούν εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων, σε μια περιοχή διαστάσεων λίγων τετραγωνικών μικρομέτρων ( $\mu\text{m}^2$ ), στο επίπεδο που βρίσκεται το αντικείμενο.

Το αντικείμενο έχει τη μορφή λεπτού δισκίου, το πάχος του οποίου είναι μερικά νανόμετρα. Το δείγμα εισάγεται στο θάλαμο του μικροσκοπίου μέσω ειδικής θυρίδας που εξασφαλίζει τη διατήρηση του κενού και τοποθετείται σε διάταξη μικρομετρικών μετατοπίσεων.

Τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα περιθλώνται, σύμφωνα με το νόμο του Bragg, σε διαφορετικές γωνίες, ανάλογα με τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής του.

Ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος βρίσκεται αμέσως μετά το δείγμα, σχηματίζει στο εστιακό του επίπεδο την περίθλαση μακρινού πεδίου του δείγματος (περίθλαση Fraunhofer), η οποία αποτελεί τον μετασχηματισμό Fourier (σε αντίστροφο χώρο) των κρυσταλλικών χαρακτηριστικών του δείγματος. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόνια διέρχονται από έναν ενδιάμεσο φακό, με τη βοήθεια του οποίου σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο είδωλο, το οποίο (ως αντίστροφος μετασχηματισμός του Fourier του προηγούμενου) αποτελεί μεγεθυμένη απεικόνιση (σε ευθύ χώρο) του αντικειμένου. Το ενδιάμεσο αυτό είδωλο, μέσω ενός τελευταίου φακού (φακός προβολής), προβάλλεται, μετά από μία τελευταία μεγέθυνση, σε φθορίζουσα οθόνη, για παρατήρηση ή φωτογράφιση.

Η διερχόμενη και οι περιθλώμενες δέσμες που εξέρχονται κάτω από το δείγμα σχηματίζουν το διάγραμμα περίθλασης του δείγματος το οποίο προέρχεται από τις ελαστικές σκεδάσεις της δέσμης των ηλεκτρονίων με τους ατομικούς πυρήνες ή με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Τα σημεία του δείγματος που δεν είναι διαπερατά από τα ηλεκτρόνια, δίνουν σκοτεινές περιοχές (ηλεκτρονικά πυκνές) ενώ αντίθετα τα διαπερατά σημεία (ηλεκτρονικά διαφανή) δίνουν φωτεινές περιοχές.

Αναλυτικότερα, το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από

διάφορα στοιχεία, οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση αντίθεσης γιατί είναι δυνατόν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg φαίνονται σκούροι. Αν αντίθετα με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία ονομάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης.

Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση:  $r = 1.21\lambda^{3/4}Cs^{1/4}$

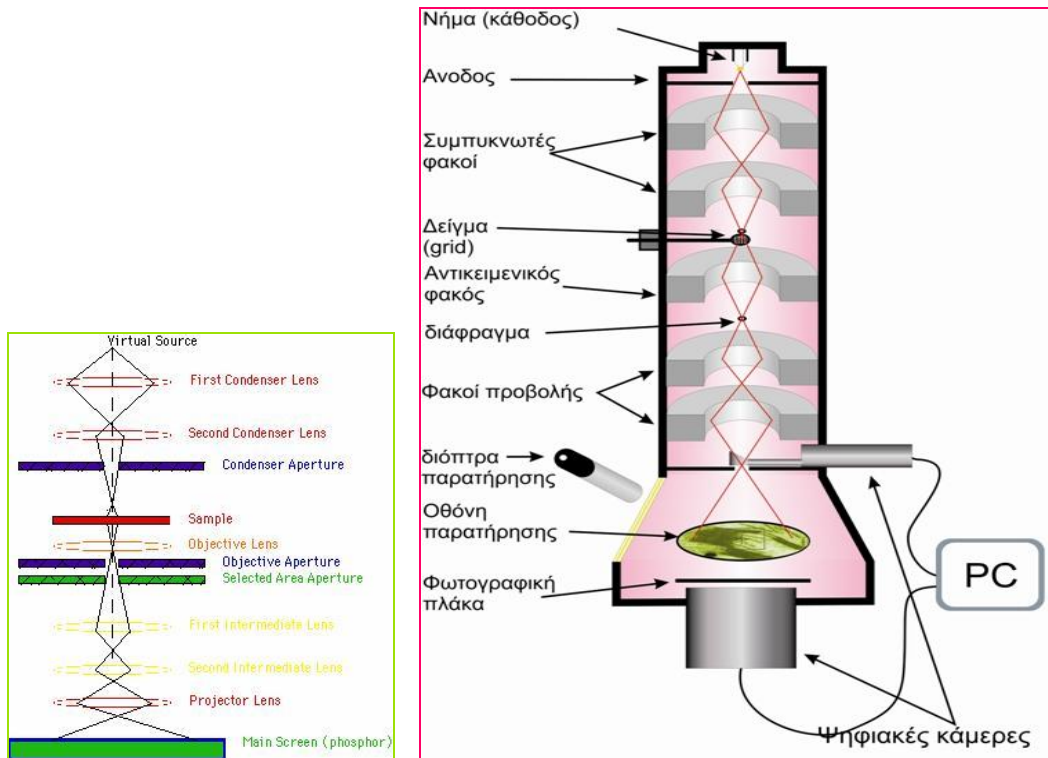
όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων και  $Cs$  η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35 nm. Εάν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα, είναι δυνατόν να πάρουμε εικόνες στις οποίες η αντίθεση οφείλεται στην διαφορετική φάση των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας. Βέβαια, τέτοιες εικόνες προκύπτουν από το HRTEM και με την βοήθεια προσομοιώσεων είναι δυνατή η ανασύνθεση την διάταξης των θέσεων των ατόμων και κατά συνέπεια η απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.

Συνοψίζοντας, μπορεί να λεχθεί ότι τα κύρια μέρη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης, είναι:

- το σύστημα φωτισμού,
- οι φακοί συμπύκνωσης
- ο θάλαμος δείγματος
- ο αντικειμενικός φακός και ο ενδιάμεσος
- ο φακός προβολής (σύστημα μεγέθυνσης).
- η οθόνη παρατήρησης

Το σύστημα φωτισμού περιλαμβάνει την πηγή των ηλεκτρονίων και ένα σύνολο συμπυκνωτών φακών για την εστίαση των ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα. Ο αντικειμενικός φακός, που είναι το πιο βασικό τμήμα του μικροσκοπίου, σχηματίζει σε μεγέθυνση την εικόνα ενός δείγματος. Τέλος, το σύστημα μεγέθυνσης αποτελείται από τρεις φακούς που

ρυθμίζονται ανάλογα με τη θέση λειτουργίας του αντικειμενικού φακού. Στην πορεία της δέσμης παρεμβάλλονται και άλλα διαφράγματα.



**Σχήμα 6.1:** Απεικόνιση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM και σχηματική αναπαράσταση της διάταξης.

Έτσι ένα δείγμα για να είναι δυνατό να παρατηρηθεί με το κλασικό ηλεκτρόνιο διερχόμενης δέσμης και με τις κλασσικές μεθόδους θα πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- I. να αντέχει σε υψηλό κενό,
- II. να είναι σταθερό στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων,
- III. να είναι αρκετά λεπτό για να μπορούν να το διαπερνούν τα ηλεκτρόνια, και
- IV. να επιτρέπει τη διαφορική σκέδαση των ηλεκτρονίων

### **6.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

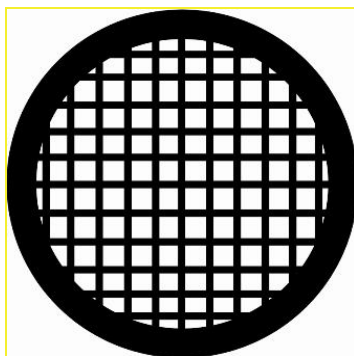
1. Κωνσταντίνος Φασσέας, Καθηγητής Γ.Π.Α., Α΄ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία.
2. Γεώργιος Φούρλαρης, Αναπλ. Καθηγητής Φυσικής Μεταλλουργίας, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία και Μικροανάλυση, 2007, ΕΜΠ.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

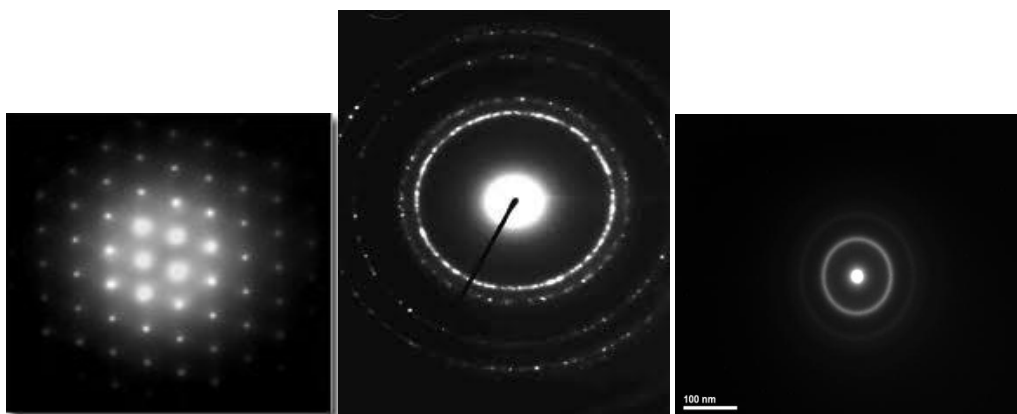
### 6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων μαγνητίτη καθώς και ο προσδιορισμός του μεγέθους τους με μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος με υπεύθυνο διεξαγωγής του πειράματος τον κ. Νικόλαο Μπούκο. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Phillips CM 20, με τάση 200 kV.

Για την παρατήρηση των δειγμάτων χρειάστηκε η διασπορά των δειγμάτων των κόνεων 1x και 2x σε αιθανόλη και το δείγμα της κόνεως 4x σε εξάνιο. Πολύ μικρή ποσότητα αυτών αποτέθηκε σε χάλκινο πλέγμα πολύ μικρών διαστάσεων με επίστρωση άμορφου άνθρακα 30μm.



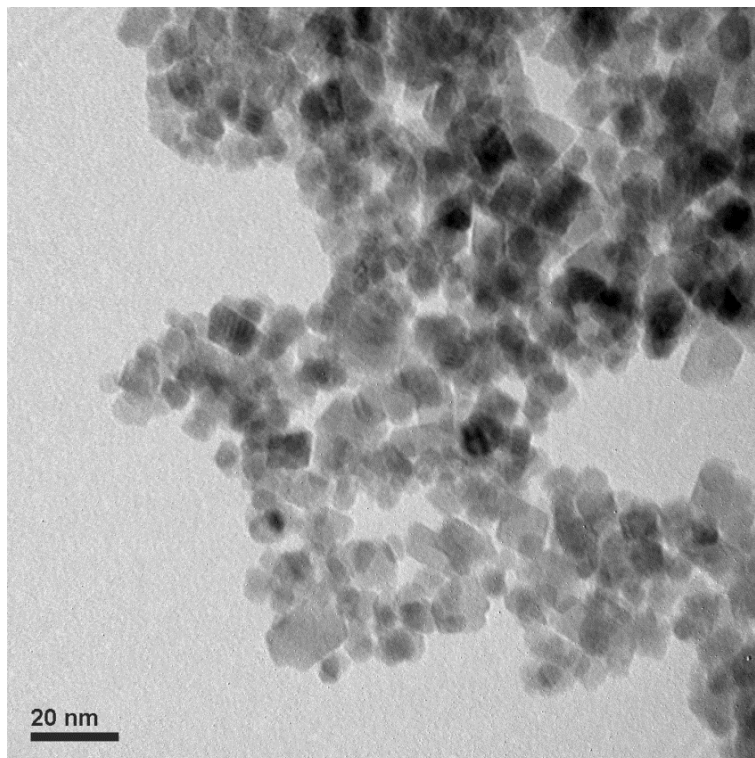
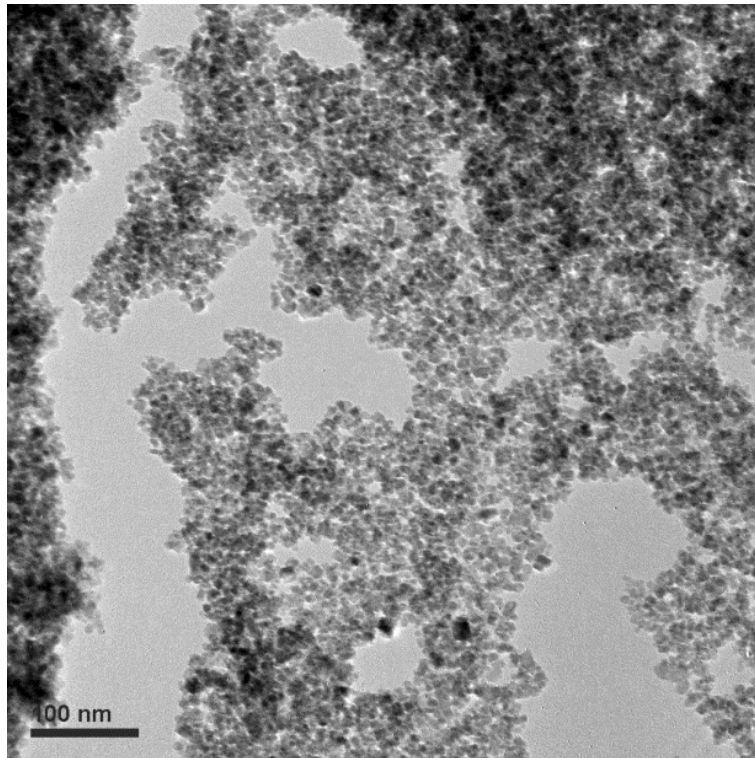
**Εικόνα 6.1:** Αναπαράσταση πλέγματος (grid) ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που συνήθως έχει διάμετρο 3mm και μπορεί να είναι κατασκευασμένο από χαλκό, νικέλιο, χρυσό ή άνθρακα.

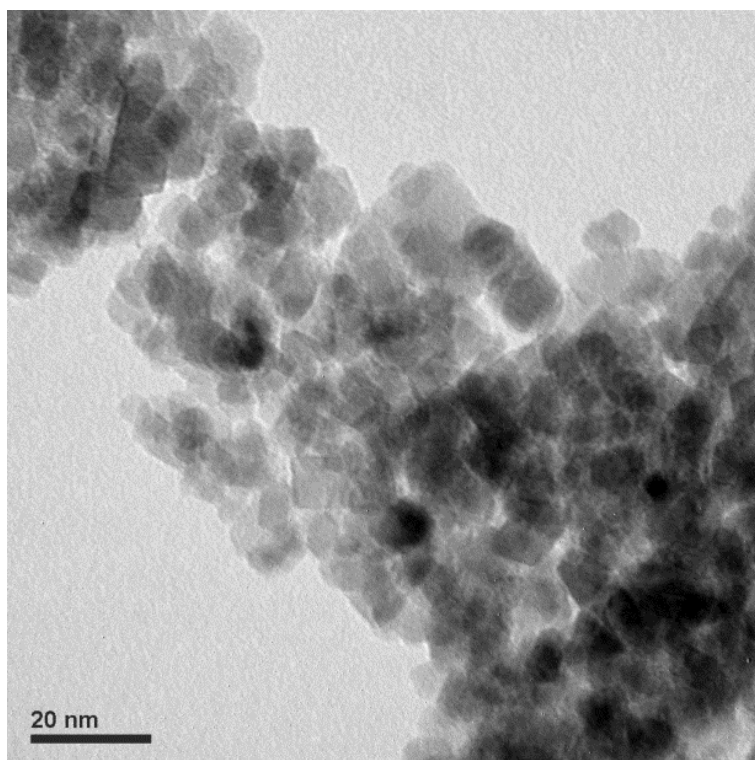
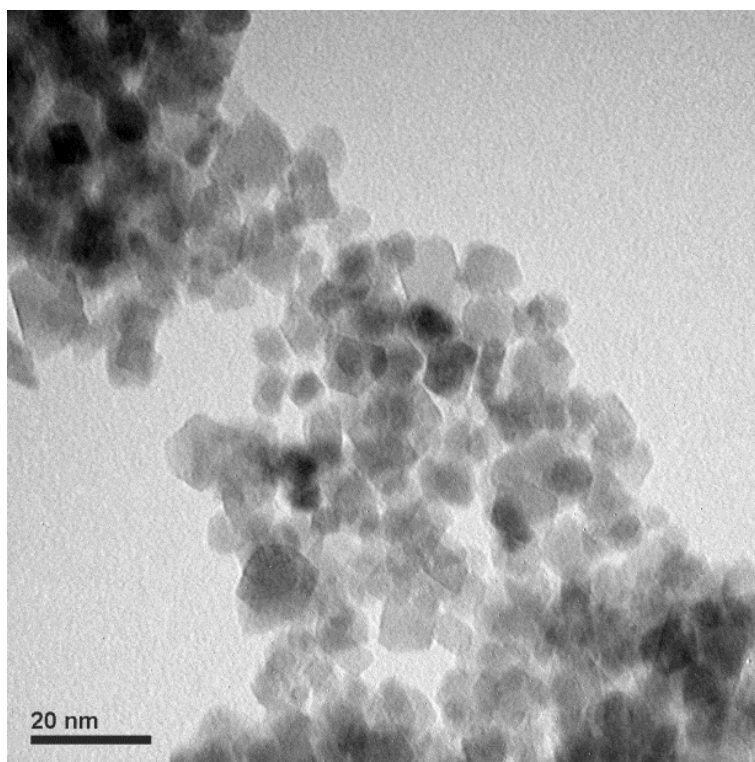


**Εικόνα 6.2:** χαρακτηριστικά patterns που χαρακτηρίζουν μονοκρυσταλλικό, πολυκρυσταλλικό και άμορφο υλικό αντίστοιχα.

### 6.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 1Χ

Χαρακτηριστικές εικόνες της κόνεως 1x που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης παρουσιάζονται κάτωθι:



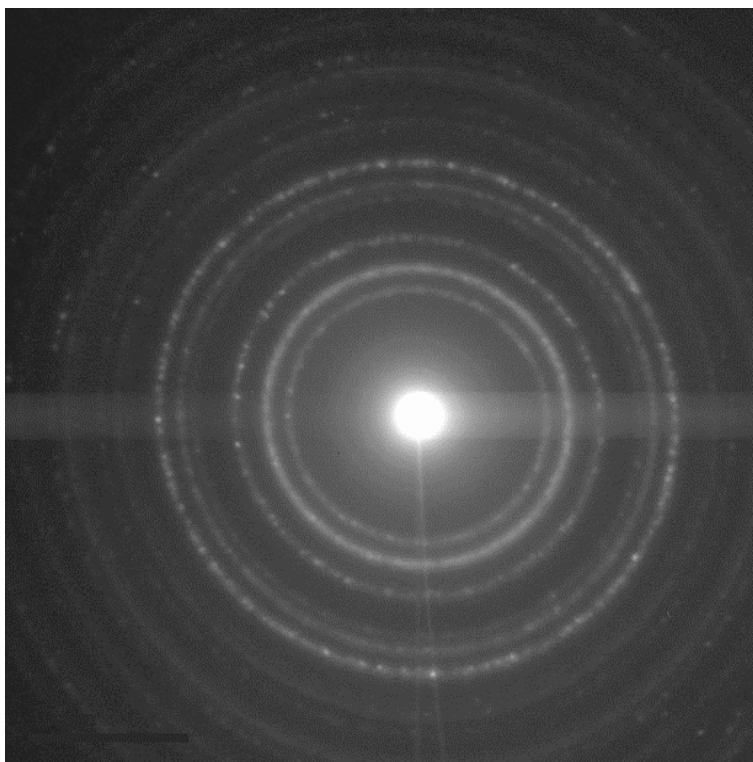


**Εικόνες 3, 4, 5, 6:** εικόνες φωτεινού πεδίου του δείγματος κόνεως 1x.

Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων όπως αυτό υπολογίστηκε από δείγμα 10 νανοσωματιδίων, είναι 7.8nm που σχεδόν συμφωνεί με μικρή απόκλιση με το μέγεθος που παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις περίθλασης Ακτίνων-Χ όπου βρέθηκε 6.8 nm. Παρατηρείται όμως μικρή ανομοιομορφία στο μέγεθος και τα νανοσωματίδια είναι μη μονοδιασπαρμένα, εννοώντας ότι δεν παρουσιάζουν αρκετά στενή κατανομή του μεγέθους τους. Παρατηρείται επίσης μικρή συσσωμάτωση η οποία μπορεί να οφείλεται στην μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μη επικαλυμμένων με επιφανειοδραστικό νανοσωματιδίων [1].

Το σχήμα των παραγόμενων νανοσωματιδίων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, αλλά μπορεί να ειπωθεί ότι πρόκειται για κάποιο ψευδοκυβικό σχήματισμό.

Τα παραπάνω αιτιολογούνται βάση της επιλεγόμενης μεθόδου παραγωγής των νανοσωματιδίων που ήταν η χημική συγκαταβύθιση. Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης επιλέγεται συνήθως για την διαλυτότητα των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων σε υγρό διάλυμα καθώς και για την βιοσυμβατότητα που παρουσιάζουν αυτά. Η μέθοδος όμως αυτή δεν παρουσιάζει αρκετά καλό έλεγχο ως προς το σχήμα των σχηματιζόμενων σωματιδίων, την ευρεία κατανομή του μεγέθους τους καθώς και την συσσωμάτωση αυτών [3].



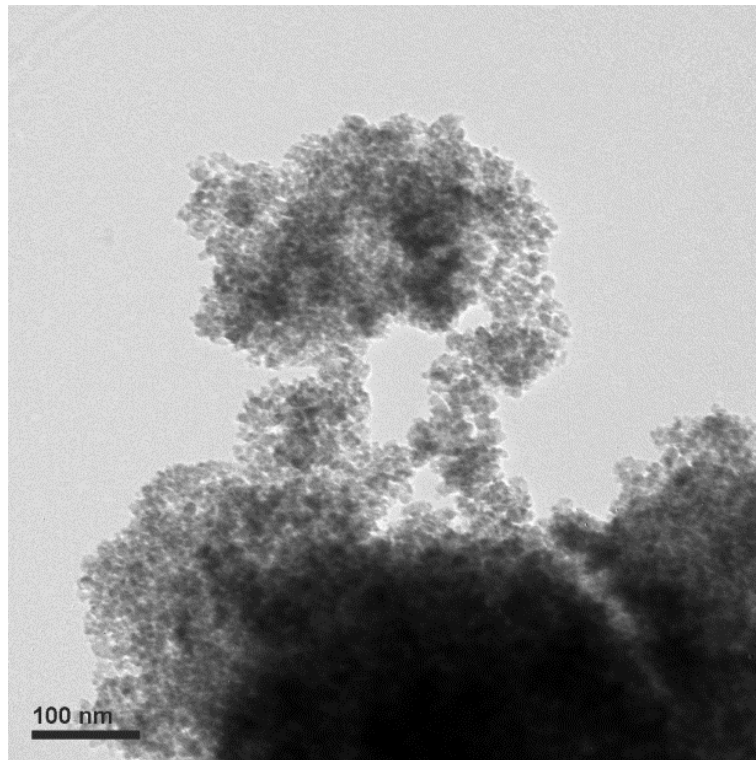
**Εικόνα 7:** εικόνα SAED (selected area electron diffraction) του δείγματος της κόνεως 1x.

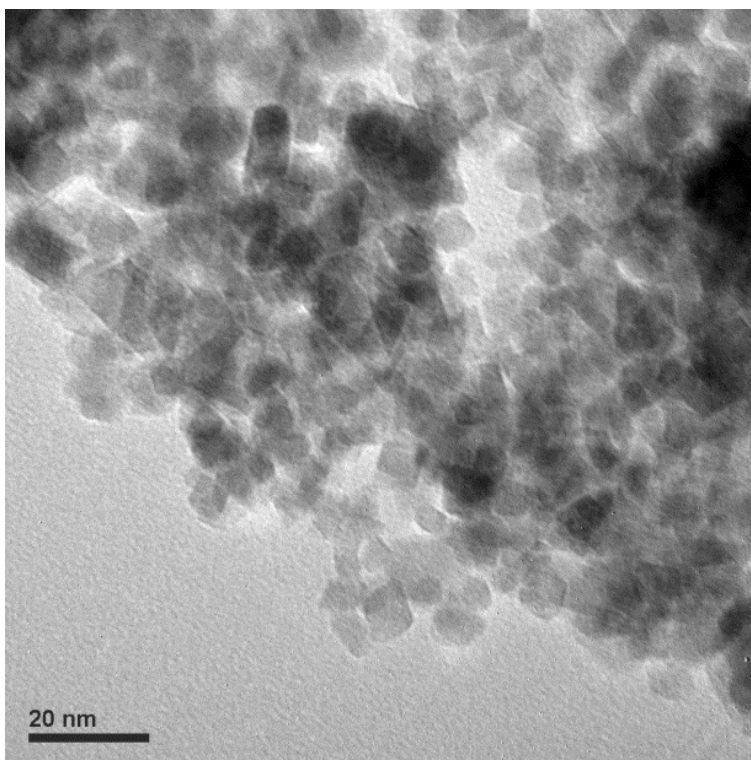
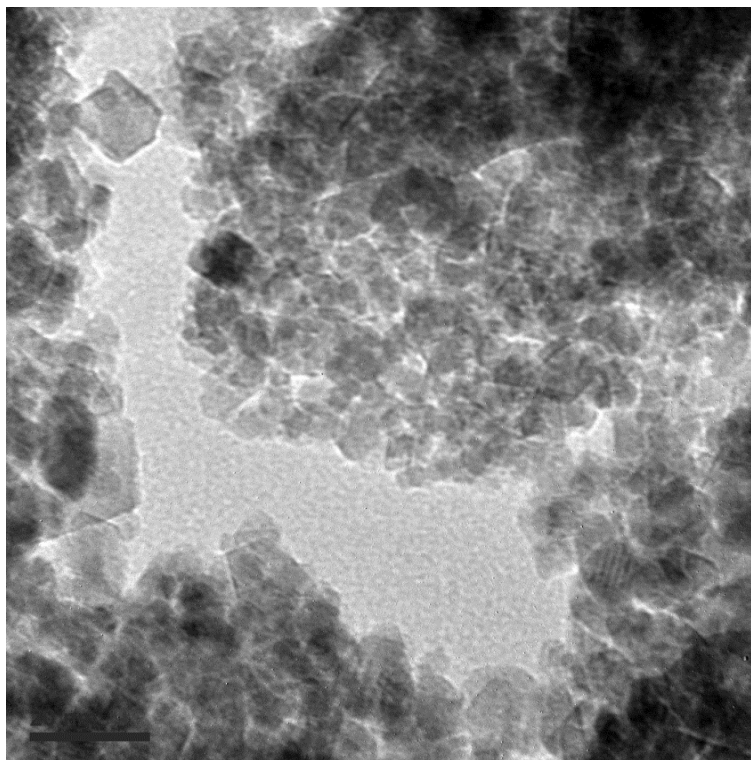


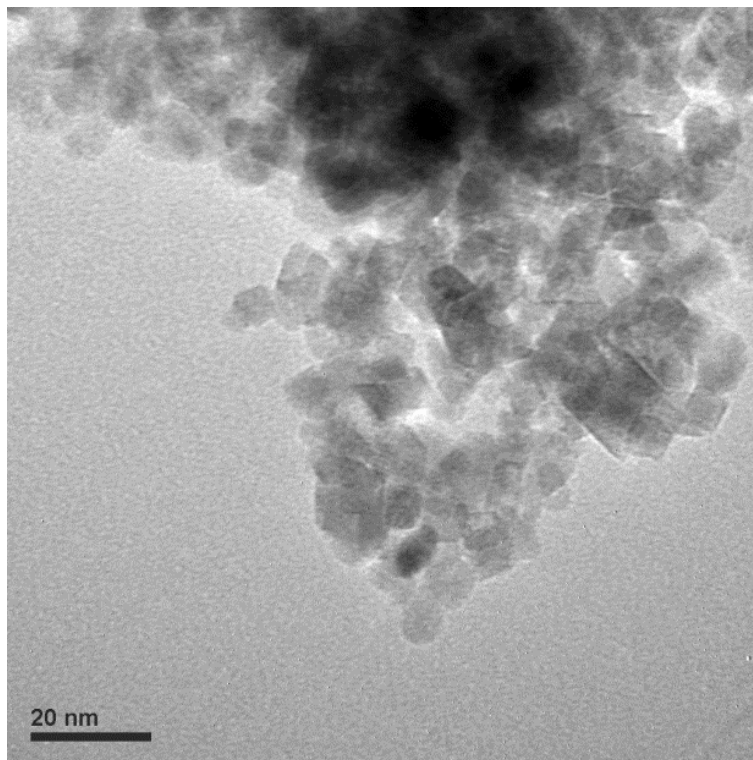
Από την εικόνα αυτή διαφαίνεται η πολυκρυσταλλικότητα του δείγματος. Τα χαρακτηριστικά δακτυλίδια που παρατηρούνται είναι ένδειξη δομής που αποτελείται από μικρές περιοχές με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες τυχαία προσανατολισμένους σε σχέση του ενός με τους άλλους [2].

## **6.6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 2Χ**

Επίσης, χαρακτηριστικές εικόνες της κόνεως 2x που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης παρουσιάζονται κάτωθι:





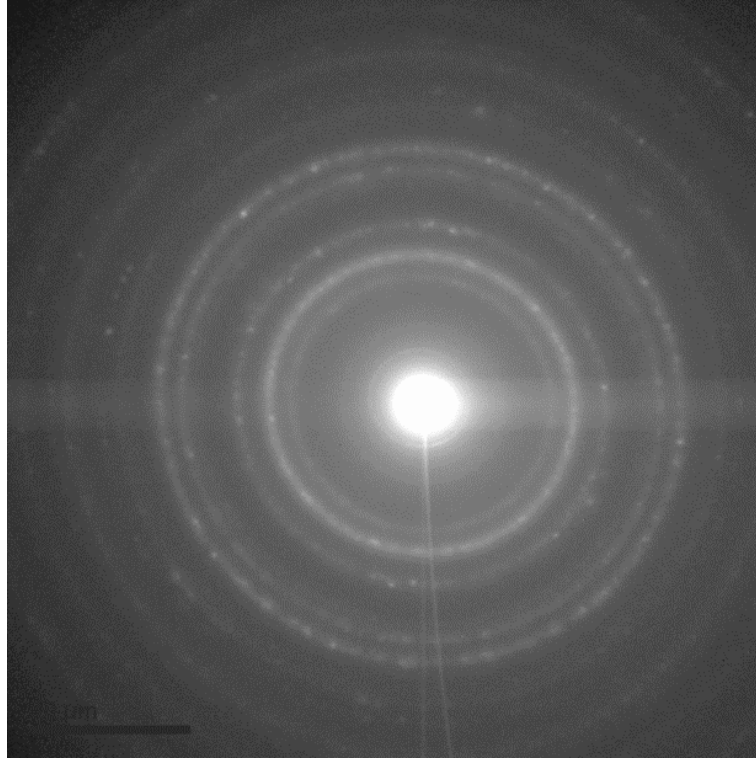


**Εικόνες 8, 9, 10, 11:** εικόνες φωτεινού πεδίου του δείγματος κόνεως 2x.

Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων όπως αυτό υπολογίστηκε από δείγμα 10 νανοσωματιδίων, είναι 6.6nm που σχεδόν συμφωνεί με μικρή απόκλιση με το μέγεθος που παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις περίθλασης Ακτίνων-Χ όπου βρέθηκε 7.2 nm. Παρατηρείται όμως μικρή ανομοιομορφία στο μέγεθος και τα νανοσωματίδια είναι μη μονοδιασπαρμένα, εννοώντας ότι δεν παρουσιάζουν αρκετά στενή κατανομή του μεγέθους τους. Παρατηρείται επίσης μικρή συσσωμάτωση η οποία μπορεί να οφείλεται στην μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μη επικαλυμμένων με επιφανειοδραστικό νανοσωματιδίων [1].

Το σχημα των παραγόμενων νανοσωματιδίων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, αλλά μπορεί να ειπωθεί ότι πρόκειται για κάποιο ψευδοκυβικό σχηματισμό.

Τα παραπάνω αιτιολογούνται βάση της επιλεγόμενης μεθόδου παραγωγής των νανοσωματιδίων που ήταν η χημική συγκαταβύθιση. Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης επιλέγεται συνήθως για την διαλυτότητα των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων σε υγρό διάλυμα καθώς και για την βιοσυμβατότητα που παρουσιάζουν αυτά. Η μέθοδος όμως αυτή δεν παρουσιάζει αρκετά καλό έλεγχο ως προς το σχήμα των σχηματιζόμενων σωματιδίων, την ευρεία κατανομή του μεγέθους τους καθώς και την συσσωμάτωση αυτών [3].

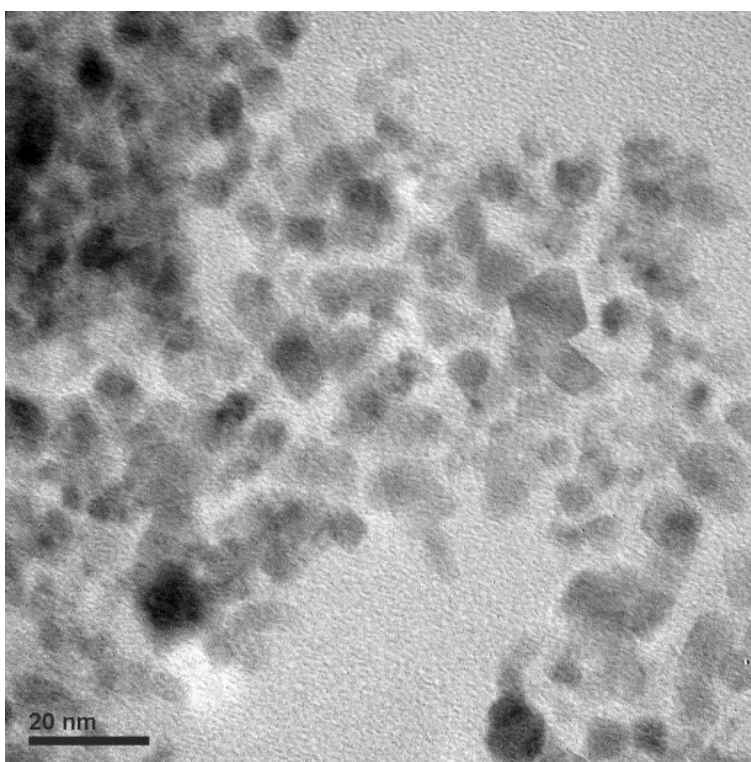
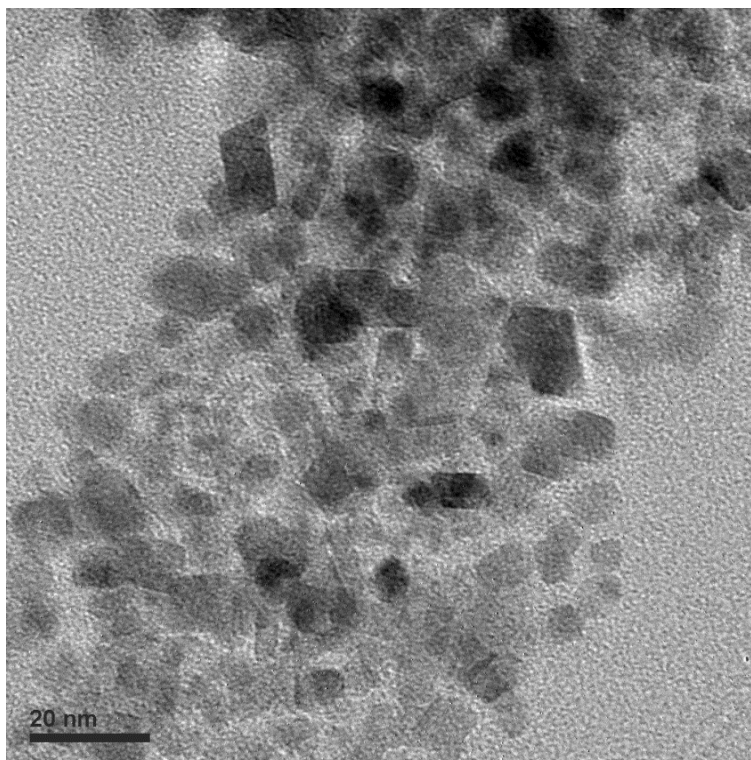


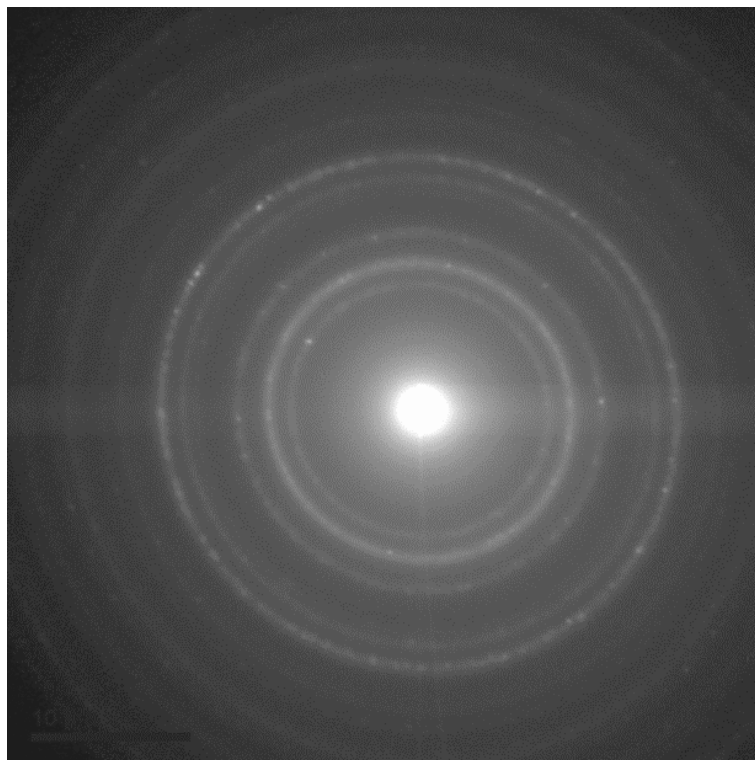
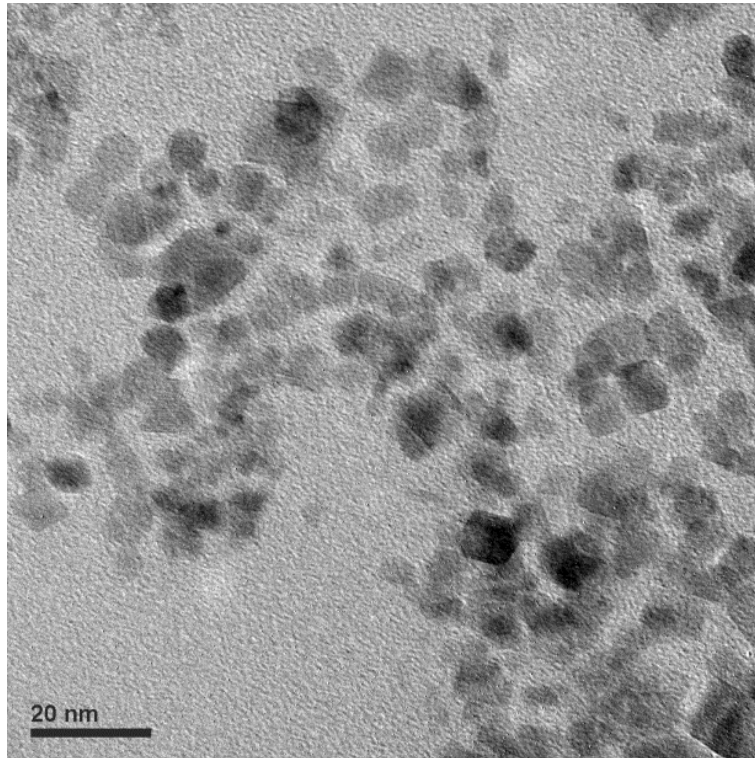
**Εικόνα 12:** εικόνα SAED (selected area electron diffraction) του δείγματος της κόνεως 2x.

Από την εικόνα αυτή διαφαίνεται η πολυκρυσταλλικότητα του δείγματος. Τα χαρακτηριστικά δακτυλίδια που παρατηρούνται είναι ένδειξη δομής που αποτελείται από μικρές περιοχές με τους κρυσταλλογραφικούς άξονες τυχαία προσανατολισμένους σε σχέση του ενός με τους άλλους [2].

#### **6.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΚΟΝΕΩΣ 4X**

Τέλος, παρατίθενται οι χαρακτηριστικές εικόνες της κόνεως 4x που ελήφθησαν από το μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης και παρουσιάζονται κάτωθι:





**Εικόνες 13, 14, 15, 16:** εικόνες φωτεινού πεδίου του δείγματος κόνεως 4x και εικόνα SAED (selected area electron diffraction) του δείγματος της κόνεως 4x.

Είναι φανερή η επίδραση του επιφανειοδραστικού, δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση του ελαϊκού οξέως. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου έχουν την τάση να δημιουργούν

συσσωματώματα λόγω των διαφόρων ειδών ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσά τους (μαγνητικές, van der Waals) και των συνθηκών ανάπτυξής τους. Το γεγονός αυτό εν μέρη αναιρεί το πλεονέκτημα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας καθώς μειώνεται ο αριθμός των ενεργών θέσεων. Ένας τρόπος για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων, την απομόνωση διακριτών νανοσωματιδίων και την αποφυγή συσσωμάτωσης είναι η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών κατά την σύνθεσή τους [4].

Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων όπως αυτό υπολογίστηκε από δείγμα 10 νανοσωματιδίων, είναι 5.6nm που σχεδόν συμφωνεί με μικρή απόκλιση με το μέγεθος που παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις περίθλασης Ακτίνων-Χ όπου βρέθηκε 4.7nm. Παρατηρείται όμως ανομοιομορφία στο μέγεθος και τα νανοσωματίδια είναι μη μονοδιασπαρμένα, εννοώντας ότι δεν παρουσιάζουν στενή κατανομή του μεγέθους τους. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης παρατηρείται σε πολύ μικρότερο βαθμό.

Το σχημα των παραγόμενων νανοσωματιδίων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, αλλά μπορεί να ειπωθεί ότι πρόκειται για κάποιο ψευδοκυβικό σχήματισμό.

Τα παραπάνω αιτιολογούνται βάση της επιλεγόμενης μεθόδου παραγωγής των νανοσωματιδίων που ήταν η χημική συγκαταβύθιση με χρήση επιφανειοδραστικού. Η παραλλαγή αυτή της χημικής συγκαταβύθισης επιλέγεται συνήθως γιατί ελαχιστοποιεί την πυρήνωση των σωματιδίων, την ανάπτυξη, το μέγεθος και το φαινόμενο της συσσωμάτωσης [3].

## 6.8 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] A.P.A.Faiyas, E.M.Vinod, J.Joseph, R.Ganesan, R.K.Pandey, 2010, Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles and its properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, 400–404.
- [2] Hao Yan, Jiancheng Zhang\*, Chenxia You, Zhenwei Song, Benwei Yu, Yue Shen, 2009, Influences of different synthesis conditions on properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, Materials Chemistry and Physics 113, 46–52.
- [3] M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, 2010, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications, J. Iran. Chem. Soc., Vol. 7, No. 1, pp. 1-37.
- [4] Μαρία Φιλιπούση, 2009, Παρασκευή, χαρακτηρισμός και μελέτη νέων φορέων παλλαδίου για βιοϊατρικές εφαρμογές, ΑΠΘ.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ**

# ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

## RAMAN

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**

## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στο παρόν κεφάλαιο αναπτύσσονται αναλυτικά θεωρητικά στοιχεία που αφορούν τη φασματοσκοπία Raman. Στη συνέχεια παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν τα οποία και αναλύονται εκτενώς.

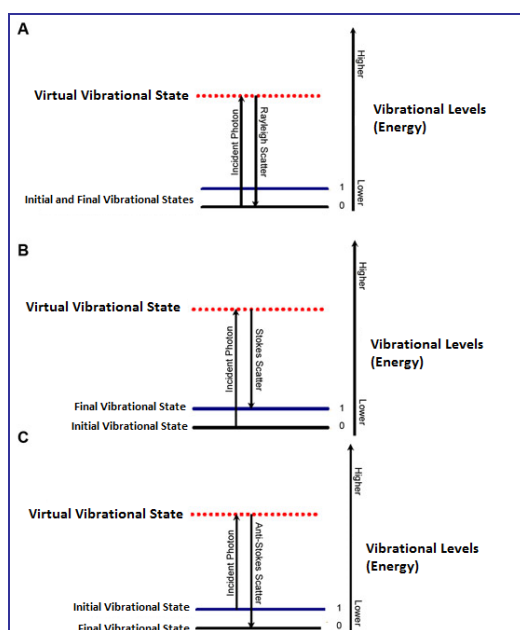
### 7.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN [1]

Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο διάχυσης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από μια διαφανή ουσία. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που διαχέεται αποτελείται σχεδόν εξ' ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας παρόμοιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (διάχυση Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες άνω και κάτω από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η διάχυση αυτή ονομάζεται Raman (παρατηρήθηκε από τον Ινδό Raman το 1928) που δίνει τις χημικές και δομικές πληροφορίες για τα μόρια.

Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες λέιζερ με πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων (σχεδόν μόνο μία διακεκριμένη συχνότητα). Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη διάχυσης όταν περάσει μέσα από το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ καλούνται γραμμές Stokes (Stokes lines) και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη καλούνται γραμμές anti-Stokes (anti-Stokes lines), και οφείλονται στη σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις. Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια επανέρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

Η εξήγηση του φαινομένου Raman κατά την κβαντομηχανική είναι η παρακάτω: Όταν ακτινοβολία (φωτόνια) συχνότητας  $\nu$  και ενέργειας  $h$  ( $h$  η σταθερά του Planck) προσπέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης τότε υπόκεινται ελαστικές διαθλάσεις (σχεδόν χωρίς απώλεια ενέργειας) και ένας ανιχνευτής, σε ορθή γωνία ως προς την κατεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί διαθλώμενα φωτόνια ενέργειας  $h\nu$  και συχνότητας  $\nu$ . Εάν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια των “ανελαστικών” συγκρούσεων

μεταξύ φωτονίων και μορίων, πράγμα που συμβαίνει στην πραγματικότητα, τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ποσότητα ενέργειας, σύμφωνα με τους νόμους της κβαντομηχανικής. Η διαφορά ενέργειας,  $\Delta E$ , μεταξύ δύο επιτρεπόμενων καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή περιστροφική ενέργεια του μορίου. Στην περίπτωση του φαινομένου Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πόλωσης του χημικού μορίου, δηλαδή την ικανότητα ενός ατόμου ή μορίου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.



**Εικόνα 7.1:** Οι τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί απορρόφησης και επανεκπομπής των φωτονίων στη σκέδαση Raman [2].

Κατά την κλασική θεωρία, ένα χημικό μόριο μέσα σε ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο υφίσταται ένα είδος ελαστικής στρέβλωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες να έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς τον θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική διπολική ροπή και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του επαγόμενου δίπολου,  $\mu$ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία με την οποία το σχήμα του μορίου μπορεί να στρεβλωθεί:  $\mu = \alpha E$  όπου  $\alpha$  είναι η σταθερά επιδεκτικότητας πόλωσης του μορίου (ή πολωσιμότητα).

Στην περίπτωση του διατομικού μορίου του υδρογόνου,  $H_2$ , η πολικότητα είναι ανισότροπη, δηλαδή τα ηλεκτρόνια του δεσμού μετατοπίζονται πιο εύκολα από ένα ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται κατά μήκος του δεσμού, παρά κάθετα προς αυτόν. Όταν τέτοια μόρια υποβληθούν σε μια δέσμη ακτινοβολίας συχνότητας  $\nu$ , τότε το ηλεκτρικό πεδίο που υφίσταται κάθε μόριο (λόγω του δίπολου) ποικίλει σύμφωνα με την εξίσωση:  $E = E_0 \mu^2 \nu t$  και το επαγόμενο δίπολο υπόκειται σε δονήσεις συχνότητας  $\nu$ :  $\mu = \alpha E = \alpha E_0 \mu^2 \nu t$ .

Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία της δικιάς του συχνότητα δόνησης, πράγμα που δίνει την κλασική εξήγηση διάχυσης Rayleigh. Εάν, επιπλέον, το μόριο υπόκειται σε εσωτερική κίνηση, όπως δόνηση ή περιστροφή, που μεταβάλλει περιοδικά την πολικότητά του, τότε το δονούμενο δίπολο θα υπερθέσει πάνω στην κύρια δόνηση και τη δονητική ή περιστροφική του δόνηση.

Σε γενικές γραμμές, το φάσμα Raman παράγεται όταν η μοριακή δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολικότητά του. Οι μεταβολές πολικότητας είναι δύο ειδών: (α) ποσοτική και (β) μεταβολή της κατεύθυνσης του ελλειψοειδούς πολικότητας. Η διαφορά από τα φάσματα υπερώθρου και μικροκυμάτων είναι ότι σε αυτά η μοριακή δόνηση ή περιστροφή παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολικότητας.

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το  $O_2$ , το  $H_2$ , κλπ, δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR ή μικροκυμάτων, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, ενώ παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Τελικά, η φασματική ανάλυση αναφέρεται στην ικανότητα ενός αισθητήρα να οροθετεί μικρά διαστήματα μήκους κύματος. Όσο πιο υψηλή είναι η φασματική ανάλυση τόσο πιο στενά είναι τα διαστήματα μήκους κύματος μεταξύ των ζωνών. Αυτό βέβαια πολλές φορές δημιουργεί άλλου είδους προβλήματα αφού έτσι προκύπτουν περισσότερες επικαλυπτόμενες ζώνες, διαφορετικές ζώνες δηλαδή οι οποίες όμως παρέχουν την ίδια πληροφορία, καθιστώντας πιο δύσκολη την επεξεργασία των δεδομένων [2].

Στην περίπτωση των δονήσεων Raman, υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: (α) οι συμμετρικές δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές, ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν συνήθως ασθενείς και ορισμένες φορές πολύ ασθενείς, και (β) τον κανόνα του αμοιβαίου αποκλεισμού που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο φάσμα Raman, ενώ είναι ανενεργές στο φάσμα IR, και εκείνες που είναι ενεργές στο IR είναι ανενεργές στο φάσμα Raman. Εάν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας, τότε μερικές (αλλά όχι απαραίτητα όλες) οι δονήσεις μπορεί να είναι ενεργές στα φάσματα Raman και IR.

Η σύγκριση φασμάτων IR και Raman μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη συμμετρία ή μη ενός μορίου.

## **7.2 ΤΕΧΝΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN**

### **ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ [1]**

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με αυτό της ορατής περιοχής του φωτός. Η βασική διαφορά βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας.

Σε παλαιότερες εποχές χρησιμοποιούνταν λάμπες υδραργύρου, αλλά σήμερα οι φθηνές πηγές ακτινών λέιζερ προκάλεσαν ριζικές αλλαγές στη μέθοδο Raman. Οι πηγές ακτινών λέιζερ δίνουν μια στενή, υψηλής ακρίβειας μονοχρωματική ακτίνα φωτός, που μπορεί να συγκεντρωθεί σε ένα μικρό δείγμα και που περιέχει σχετικά μεγάλη ενέργεια, μέσα σε πολύ μικρή περιοχή συχνοτήτων.

Μικρές ποσότητες στερεών ουσιών υπό μορφή σκόνης ή σε διαφανή πλακίδια, υγρές ακόμη και αέριες ουσίες μπορούν να μελετηθούν με την μέθοδο Raman.

Επίσης υπάρχουν και άλλα πλεονεκτήματα των ακτινών λέιζερ, όπως ότι λειτουργούν σε χαμηλότερες συχνότητες και δεν προκαλούν φθορισμό του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό η διάχυση Rayleigh περιορίζεται σημαντικά και μπορεί κανείς να μελετήσει το φάσμα Raman μέχρι και την περιοχή των  $20\text{cm}^{-1}$  (περιοχή που είναι δύσκολο να μελετηθεί με τη φασματοσκοπία IR).

Με το φάσμα Raman λαμβάνονται σχεδόν οι ίδιες πληροφορίες για τη δομή των χημικών μορίων όπως και στις φασματοσκοπικές μεθόδους IR και μικροκυμάτων, με μόνο μειονέκτημα τη φτωχή διακριτική ικανότητα των φασματικών γραμμών.

### **7.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ**

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας Raman έχουν σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς κλάδους της επιστήμης και σε τεχνολογικά εργαστήρια (πολυμερή, αρχαιολογία κ.λπ). Βιοχημικές μεταβολές μπορούν να μελετηθούν με την μικροσκοπική εικονοποίηση φασμάτων. Με τη φασματοσκοπία Raman εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις των δονήσεων δεσμών με το φως (λέιζερ) και παρέχονται χρήσιμες πληροφορίες για το ένδο-περιβάλλον σύνθετων συστημάτων. Οι πληροφορίες αυτές εικονοποιούνται και καθίσταται πιο εύκολη η μελέτη τους.

#### **7.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Αδ. Αθανάσιος, 2006, Διπλωματική Εργασία: Αλγόριθμοι ταξινόμησης δεδομένων υπερφασματικής απεικόνισης για την ανίχνευση, τμηματοποίηση και ταυτοποίηση χαρακτηριστικών διαγνωστικής σημασίας, Τμήμα Ηλεκτρ./γων Μηχ. & Μηχ. Υπολ./στών, Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. Αθ. Βαλαβανίδης, 2008, Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, Σύγχρονα Θέματα, σελ 298-311.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι σκεδάσεις Ράμαν που προήλθαν από την αλλαγή της δονητικής ενέργειας ενός μορίου, η οποία είναι χαρακτηριστική για τους δεσμούς κάθε μορίου. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου είναι ίση με την ενεργεία ενός παλμού ενός σκεδαζόμενου φωτονίου. Αριθμητικά, η διαφορά ενέργειας μεταξύ του αρχικού και τελικού δονητικού επιπέδου,  $\nu$ , ή διαφορετικά η διαφορά στη συχνότητα βρίσκεται από την εξίσωση:

$$\nu = 1/\lambda_{incident} - 1/\lambda_{scattered}$$

όπου  $\lambda_{incident}$  το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτονίου και  $\lambda_{scattered}$  το μήκος κύματος του σκεδασμένου φωτονίου.

### 7.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Τα φάσματα Raman των δειγμάτων των κόνεων παρατηρήθηκαν με το μικροσκόπιο Renishaw Raman microscopy (Ramanscope 1000<sup>®</sup>) το οποίο ανήκει στην σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ, με υπεύθυνη καθηγήτρια την κ. Θεοδώρα Περράκη και υπεύθυνη διεξαγωγής του πειράματος την λέκτορα, κ. Μαρία Περράκη.

Το μήκος κύματος της συσκευής εκπομπής δέσμης He-Ne laser ήταν 632.8 nm, η ενέργεια 4.9 mW και οι αντικειμενικοί φακοί που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μεγέθυνση x20. Όσον αφορά τα δείγματα των κόνεων, η σημειακή δέσμη εστιάστηκε πάνω στην επίπεδη επιφάνεια του κάθε δείγματος με το 50% της ενέργειας της συσκευής, στο πεδίο τιμών του αντίστροφου μήκους κύματος 100-1800 cm<sup>-1</sup>, με χρόνο παραμονής της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος 10s, ενώ κάθε φορά πραγματοποιούνταν πέντε συνεχόμενες σαρώσεις στην επιφάνεια κάθε δείγματος. Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και σε ατμοσφαιρική πίεση και τέλος, τα φάσματα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Grams/32.

Για την λήψη των φασμάτων, τα δείγματα τοποθετήθηκαν χωρίς καμία προηγούμενη προετοιμασία, όντας κονιορτοποιημένα, σε ειδική πλαστική μήτρα στην οποία συμπίεστηκαν ώστε να αποκτήσουν ομοιόμορφη και επίπεδη επιφάνεια.

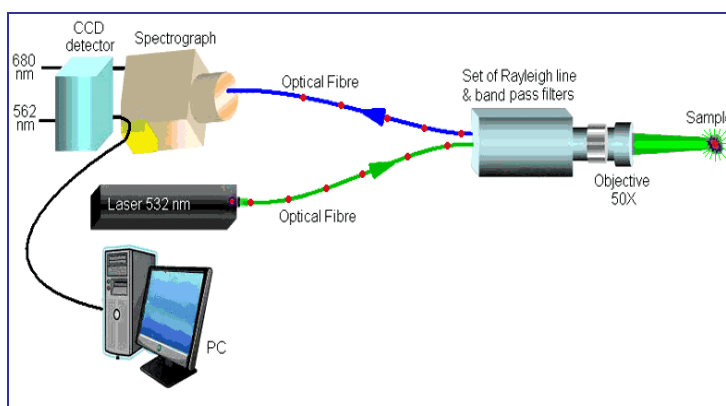


## 7.6 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN

Ένα τυπικό φάσμα για την καταγραφή φασμάτων Raman αποτελείται από τα ακόλουθα κύρια μέρη:

1. Μία πηγή φωτονίων που συνήθως είναι μία διεγείρουσα πηγή laser.
2. Ένα φάσμα φωτισμού του δείγματος και ένα φάσμα συλλογής φωτονίων.
3. Ένα φάσμα επιλογής και απομόνωσης φωτονίων με συγκεκριμένο μήκος κύματος (συνήθως οπτικά φίλτρα και μονοχρωματορες).
4. Έναν ανιχνευτή φωτονίων όπως μία CCD camera.

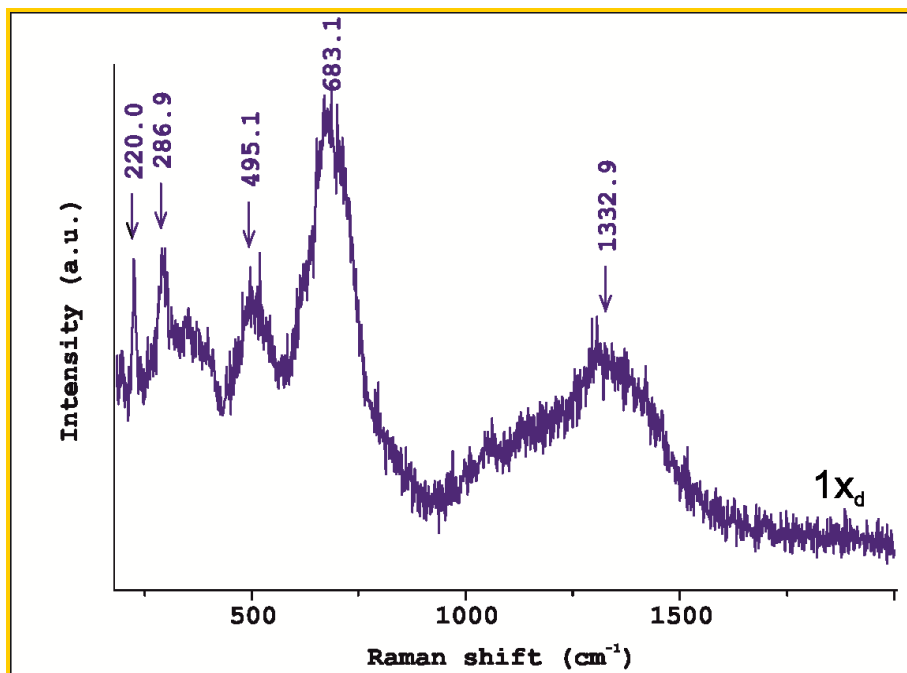
Η ακτινοβολία που διαχέεται από το δείγμα κατευθύνεται με καθρέπτες σε ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα χαλαζία ή φράγμα περίθλασης, όπως στο φασματόμετρο IR. Η ακτινοβολία, στην περίπτωση των λέιζερ ανιχνεύεται με ένα φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή, του οποίου τα σήματα μετά από ενίσχυση καταγράφονται σε οθόνη Η/Υ όπου μπορούν να επεξεργασθούν, να ερμηνευθούν με σύγκριση (τράπεζα φασμάτων) και μετά να εκτυπωθούν.



Εικόνα 7.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος καταγραφής φασμάτων Raman [8].

## 7.7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN.

Τα φάσματα φασματοσκοπίας Raman που παρατίθενται κάτωθι στις εικόνες 7.3α, 7.3β, και 7.3γ είναι τα χαρακτηριστικά των τριών δειγμάτων.



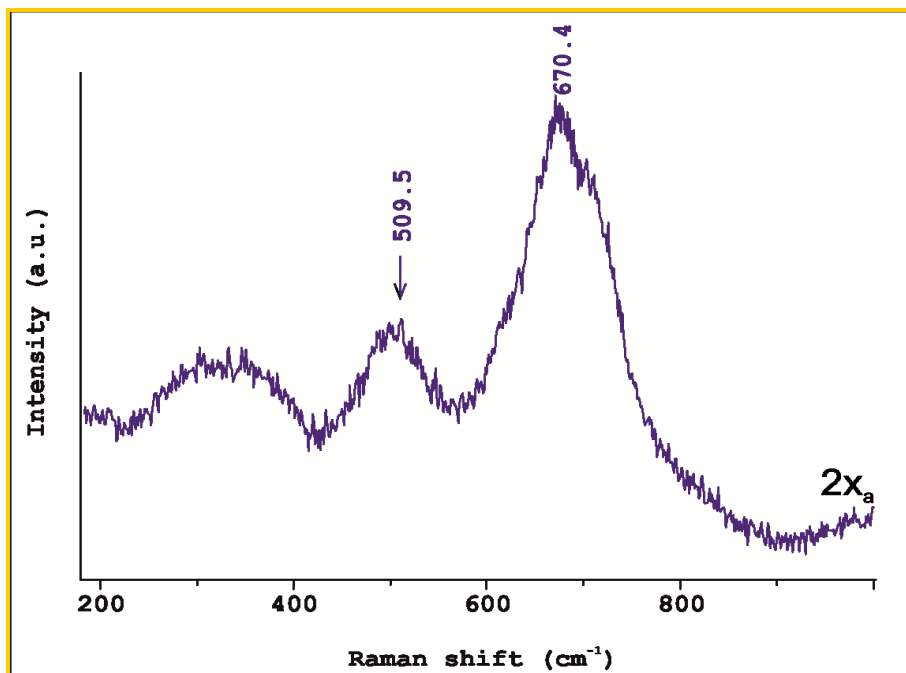
Εικόνα 7.3α: φάσμα Raman κόνεως δείγματος 1x.

Το απορρέων φάσμα Raman του δείγματος 1x παρουσιάζει πέντε κορυφές, οι οποίες διακρίνονται στα  $220\text{ cm}^{-1}$ ,  $286.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $495.1\text{ cm}^{-1}$ ,  $683.1\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1332.9\text{ cm}^{-1}$ .

Η κορυφή  $683.1\text{ cm}^{-1}$  (δυνατή) είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του μαγνητίτη [1-3] και οι κορυφές  $220\text{ cm}^{-1}$  (δυνατή) και  $286.9\text{ cm}^{-1}$  (αδύναμη) είναι χαρακτηριστικές της παρουσίας του αιματίτη [1]. Όπως είναι ευρέως γνωστό η διεύρυνση και ο εκφυλισμός των δεσμών στην περιοχή  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  με την παρουσία εδώ συγκεκριμένα της κορυφής  $495.1\text{ cm}^{-1}$  (δυνατή), υποδηλώνει το πρώτο στάδιο οξειδωσης του μαγνητίτη. Αυτή η χαρακτηριστική κορυφή είναι ίδιον του οξειδίου του σιδήρου, του μαγκεμμίτη [1, 3].

Η κορυφή  $1332.9\text{ cm}^{-1}$  προσδιορίζει μία διέγερση δύο μαγνητόνων του αιματίτη [2, 4]. Η παρουσία των κορυφών  $220$  και  $286.9\text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνει την αρχή της οξειδωσης, ειδικά όταν αυτές συνδέονται και με κορυφές γύρω στα  $1332.9\text{ cm}^{-1}$ . Αυτές είναι χαρακτηριστικές κορυφές του αποτυπώματος του αιματίτη.

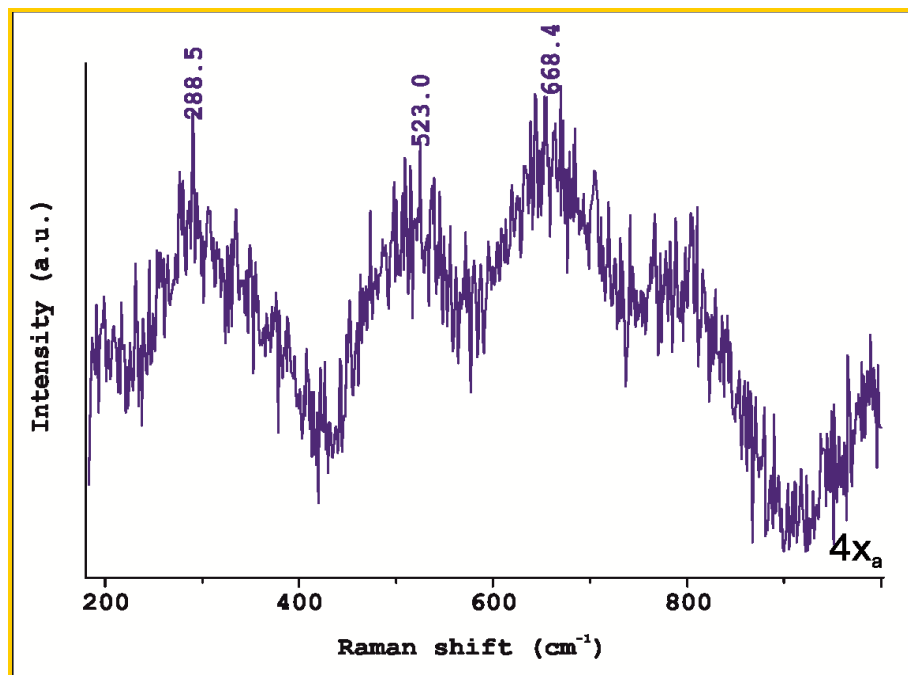
Η παρουσία του μαγκεμμίτη ο οποίος υποδηλώνει το πρώτο στάδιο της οξειδωσης της κόνεως, εξηγείται από την οξειδωση του μαγκεμμίτη σε αιματίτη λόγω της μετασταθούς φύσης του μαγκεμμίτη. Ο μαγνητίτης μετασχηματίζεται σε αιματίτη και μαγκεμμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  η οποία αποδεικνύει ότι ο μαγκεμμίτης και ο αιματίτης είναι χαρακτηριστικά παραπροϊόντα της οξειδωσης του μαγνητίτη.



Εικόνα 7.36: φάσμα Raman κόνεως δείγματος 2x.

Το απορρέων φάσμα Raman του δείγματος 2x παρουσιάζει δύο κορυφές, οι οποίες διακρίνονται στα  $509.5\text{ cm}^{-1}$  (δυνατός) και στα  $670.4\text{ cm}^{-1}$  (δυνατός). Η κορυφή  $670.4\text{ cm}^{-1}$  (δυνατή) είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του μαγνητίτη [1, 2, 7], ενώ η κορυφή  $509.5\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του μαγκεμίτη [5-7]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η διεύρυνση και ο εκφυλισμός των κορυφών στην περιοχή  $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  με την παρουσία εδώ συγκεκριμένα της κορυφής  $509.5\text{ cm}^{-1}$ , υποδηλώνει το πρώτο στάδιο οξείδωσης της κόνεως του μαγνητίτη.

Ο μαγνητίτης μετασχηματίζεται σε αιματίτη και μαγκεμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  η οποία αποδεικνύει ότι ο μαγκεμίτης και ο αιματίτης είναι χαρακτηριστικά παραπροϊόντα της οξείδωσης του μαγνητίτη.



Εικόνα 7.3γ: φάσμα Raman κόνεως δείγματος 4x.

Το απορρέων φάσμα Raman του δείγματος 4x παρουσιάζει τρεις κορυφές διευρυμένες και εκφυλισμένες, οι οποίες διακρίνονται στα  $288.5 \text{ cm}^{-1}$  (δυνατή),  $523 \text{ cm}^{-1}$  (δυνατή) και στα  $668.4 \text{ cm}^{-1}$  (δυνατή). Υποθέτεται ότι το φάσμα έχει αυτή τη μορφή λόγω της επικάλυψης των σωματιδίων μαγνητίτη με ελαϊκό οξύ το οποίο έχει ως επακόλουθο την εξασθένηση του αντίστοιχου φάσματος. Ο δεσμός στα  $668.4 \text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικός της παρουσίας του μαγνητίτη [1, 5, 7, 9]. Η κορυφή  $523 \text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του μαγκεμμίτη [1, 5] ενώ η κορυφή  $288.5 \text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της παρουσίας του αιματίτη [1]. Η παρουσία του μαγκεμμίτη ο οποίος υποδηλώνει το πρώτο στάδιο της οξειδωσης της κόνεως, εξηγείται από την οξείδωση του μαγκεμμίτη σε αιματίτη λόγω της μετασταθούς φύσης του μαγκεμμίτη.

Ο μαγνητίτης μετασχηματίζεται σε αιματίτη και μαγκεμμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  η οποία αποδεικνύει ότι ο μαγκεμμίτης και ο αιματίτης είναι χαρακτηριστικά παραπροϊόντα της οξείδωσης του μαγνητίτη.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι δεν παρατηρήθηκαν καθόλου οργανικές ενώσεις δηλαδή η ύπαρξη ελαϊκού οξέως της κόνεως 4x από το αντίστοιχο φάσμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο λόγους:

- Είτε υποδηλώνει ότι η ποσότητα των μορίων που απορροφήθηκαν από την επιφάνεια των σωματιδίων μαγνητίτη μάλλον είναι μικρή, γεγονός που εξηγεί και την οξείδωση του συγκεκριμένου δείγματος.
- Είτε επειδή το ελαϊκό οξύ όντας οργανική ένωση και στο εύρος των συγκεκριμένων απορροφήσεων των κυματαριθμών στο εύρος  $100-1800\text{ cm}^{-1}$  δεν είναι δυνατή η εμφάνιση της. Είναι πειραματικά αποδεδειγμένο [10] ότι χαρακτηριστικές κορυφές του είναι οι  $1171\text{ cm}^{-1}$ ,  $1736\text{ cm}^{-1}$  και άλλες.

### **7.8 ΣΧΟΛΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ**

Όπως είναι κατανοητό, καθώς τα δείγματα που παρήχθησαν αφορούσαν τον μαγνητίτη, δεν θα περίμενε κάποιος την παρουσία άλλων οξειδίων του σιδήρου όπως του μαγκεμίτη και του αιματίτη στα φάσματα Raman. Οι λόγοι της παρουσίας τους όμως, εξηγείται και παρατίθενται κάτωθι.

Είναι γνωστός ο μετασχηματισμός φάσεων του μαγνητίτη σε αιματίτη και μαγκεμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  στην οποία αποδεικνύεται ο μετασχηματισμός του μαγνητίτη πρωταρχικώς σε μαγκεμίτη και δευτερευόντως σε αιματίτη πάνω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Ένας τέτοιος μετασχηματισμός είναι δυνατόν να δημιουργηθεί είτε λόγω έκθεσης των δειγμάτων μαγνητίτη στην δέσμη laser κατά τη διάρκεια του πειράματος Raman ή είτε λόγω μακροχρόνιας έκθεσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες που προηγήθηκαν του πειράματος [3]. Όσον αφορά τον πρώτο λόγο, είναι ευρέως γνωστό ότι η υψηλή ισχύς που παράγεται με διέγερση από μία πηγή ακτινοβολίας laser, συχνά δημιουργεί πρόβλημα στα πειράματα φασματοσκοπίας Raman λόγω των μη αντιστρεπτών επιδράσεων που δημιουργεί στο δείγμα, ειδικά εάν αυτό αποτελεί κάποιο οξείδιο του σιδήρου. Τα οξείδια του σιδήρου είναι καλοί απορροφητές του εύρους των μηκών κύματος της ακτινοβολίας laser και ανήκουν στα υλικά που πρέπει να δίνεται προσοχή κατά την διεξαγωγή ενός πειράματος Raman. Ειδικά τα οξείδια που περιέχουν δισθενή σίδηρο, όπως ο μαγνητίτης, οξειδώνονται πολύ εύκολα σε υψηλές θερμοκρασίες όταν μελετώνται σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου και ανοιχτού χώρου που περιέχει υγρασία [3, 4], όπως αυτές που διατηρήθηκαν στα άνωθι πειράματα όλων των κόνεων. Η οξείδωση δημιουργείται λόγω της σημειακής εστίασης της δέσμης laser όταν εξαιτίας της απορρόφησης της ακτινοβολίας από το δείγμα η θερμοκρασία αυξάνει τοπικά εκατοντάδες βαθμούς. Αυτό δημιουργεί μετατόπιση του

μήκους κύματος των τιμών Raman (Raman modes) και συντελεί στον εκφυλισμό του μελετώμενου δείγματος με διαδικασίες όπως η οξειδωση, η ανακρυστάλλωση και η αλλαγή φάσεων [3].

Η θερμοκρασία της ακτινοβολίας laser είναι μεγαλύτερη από 400°C και αυτό είναι το γεγονός που σε συνδυασμό με την κονιορτοποίηση των δειγμάτων ώστε να προκύψει υλικό μορφής κόνεως, ενισχύουν την δημιουργία τέτοιων μετασχηματισμών φάσεων όπως ο αιματίτης και ο μαγκεμίτης [4]. Η επίδραση της ισχύος του laser μπορεί να οδηγήσει σε μη σαφή ερμηνεία του φάσματος [1].

Είναι επίσης πιθανό κάποιοι από τους αναφερόμενους δεσμούς του μαγνητίτη να είναι υπόπτως κοντά με αυτούς του αιματίτη και του μαγκεμίτη καθώς και ο σχηματισμός τους να είναι αποτέλεσμα της χρήσης υψηλής έντασης του laser [1]. Η θερμική επίδραση της δέσμης του laser προκύπτει από την απορρόφηση αυτής από το δείγμα. Οπτικές μελέτες στα οξείδια του σιδήρου μαγνητίτη και αιματίτη, έχουν καταγράψει μία ισχυρή απορρόφηση ακτινοβολίας με απορροφητικότητα 85–95% της κλίμακας τυπικών μηκών κύματος των laser που χρησιμοποιούνται σε πειράματα Raman [3].

Πρέπει να σημειωθεί ότι η οξειδωση που προκαλείται από το laser διαφέρει από μία ισοθερμική οξειδωση. Στην συγκεκριμένη οξειδωση, συμβαίνει πρωταρχικώς η φωτολυτική και πυρολυτική επίδραση της δέσμης του laser. Από τη θερμική σκοπιά, το μεγάλο βαθμωτό άνυσμα της θερμοκρασίας στο θερμαινόμενο σημείο της εστιασμένης δέσμης laser συντελεί στην δημιουργία θερμικών τάσεων, μεταβολή της παραμέτρου πλέγματος, αύξηση της διάχυσης των ατόμων, τροποποίηση του ρυθμού πυρηνοποίησης κτλ. Οι φωτολυτικές επιδράσεις της δέσμης του laser προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις φωτονίου-ηλεκτρονίου στην ακτινοβολούμενη περιοχή. Η υποβοηθούμενη μεταφορά ηλεκτρονίων λόγω της ημιαγωγικής φύσης του μαγνητίτη και της θερμότητας του laser διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην οξειδωση του μαγνητίτη. Η ενέργεια στην επιφάνεια των δειγμάτων ήταν 2.45 mW. Έρευνες διεθνών επιστημόνων, όπως της Monika Hanesch το 2009 [7], δείχνουν πως ο μαγνητίτης υπό μορφή κόνης μετασχηματίζεται σε ισχύ 1mW.

Ο μαγνητίτης είναι αναγνωρίσιμος από τον δυνατό δεσμό στα 670  $\text{cm}^{-1}$ . Ο de Faria et al. [1] συνέκρινε τους δεσμούς που δίνονται από διαφορετικούς ερευνητές και είναι εμφανές ότι αρκετοί ερευνητές που τοποθετούν τους δεσμούς μαγνητίτη πάνω από τα 670  $\text{cm}^{-1}$ , καταγράφουν επιπλέον και δεσμούς κάτω από τα 500  $\text{cm}^{-1}$ . Εάν αυτοί οι δεσμοί εξηγούνται από την εμφάνιση του αιματίτη, παραδείγματος χάριν λόγω του

μετασχηματισμού, μπορεί να συμπεραθεί ότι μετατόπιση σε υψηλότερα μήκη κύματος του μαγνητίτη προκαλείται από την δημιουργία ενός μετασχηματισμού [7].

Θα πρέπει επίσης να επισημανθεί πως η ευαισθησία της ισχύος του laser εξαρτάται από την μορφολογία της επιφάνειας και το μέγεθος των σωματιδίων. Οι επίπεδες επιφάνειες είναι σημαντικά σταθερές ακόμα και κάτω από υψηλή διέγερση του laser [1, 7]. Η Shebanova et al. απέδειξε ότι ο μαγνητίτης μετασχηματίζεται απευθείας σε αιματίτη όταν ο μαγνητίτης αποτελείται από μεσαίας διαμέτρου κόκκους ( $d > 1 \mu\text{m}$ ), ενώ όταν η διάμετρος των κόκκων είναι μεταξύ 0.3-1  $\mu\text{m}$  παρατηρείται και ο ενδιάμεσος σχηματισμός του μαγκεμμίτη [7].

Τέλος, μία πιο ρεαλιστική άποψη της οξειδωσης του μαγνητίτη συμπεριλαμβάνει την πιθανή καταλυτική επίδραση ομάδων υδροξυλίων ( $\text{OH}^-$ ), τα οποία είναι ροφημένα στην επιφάνεια. Η ύπαρξη τους προκύπτει από τον διαχωρισμό των μορίων του νερού όταν αυτά αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του μαγνητίτη [3]. Τα φάσματα FTIR του επόμενου κεφαλαίου πιστοποιούν την ύπαρξη υδροξυλίων στην επιφάνεια των τριών δειγμάτων των κόνεων του μαγνητίτη.

Καταλήγοντας, θα ήταν σωστό η ύπαρξη και άλλων οξειδίων του σιδήρου εκτός από τον αναμενόμενο μαγνητίτη στα φάσματα Raman να αποδοθεί στους κάτωθι τρεις κύριους λόγους:

- Στην υψηλή ισχύ που παράγεται με διέγερση από την πηγή ακτινοβολίας του laser και η οποία συντελεί στον μετασχηματισμό του μαγνητίτη σε αιματίτη και μαγκεμμίτη αναλόγως των συνθηκών που επικρατούν.
- Στην ύπαρξη ροφημένων υδροξυλίων στην επιφάνεια των κόνεων τα οποία δρουν καταλυτικά στην οξειδωση των δειγμάτων των κόνεων.
- Η μη επικάλυψη των κόνεων με κάποιο επιφανειοδραστικό, εκτός του δείγματος 4x, συντελεί στην μερική οξειδωση του δείγματος, λόγω έκθεσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες που προηγήθηκαν του πειράματος, η οποία επιταχύνεται από την επανέκθεση των δειγμάτων στην ισχυρή ισχύ του laser. Όσον αφορά το δείγμα 4x, μπορεί να υποτεθεί ότι δεν πραγματοποιήθηκε αρκετή απορρόφηση ποσότητας ελαϊκού οξέως, που δρα ως επιφανειοδραστικό για την προστασία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μαγνητίτη από την οξειδωση και συνεπώς το δείγμα παρέμεινε ευάλωτο στις περιβαλλοντικές συνθήκες.

## 7.9 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] De Faria, D.L.A., Silva, V., de Oliveia, M.T., 1997, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy* 28, 873–878.
- [2] E. Aidona, R. Scholger, H.J. Mauritsch, M. Perraki, 2008, Remanence acquisition in a Roman-style gold furnace, *Physics and Chemistry of the Earth* 33, 438–448.
- [3] Olga N. Shebanova, Peter Lazor, 2003, Raman study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): laser-induced thermal effects and oxidation, *J. Raman Spectrosc.*, 34: 845–852.
- [4] Olga N. Shebanova and Peter Lazor, 2003, *Journal of Solid State Chemistry* 174, Raman spectroscopic study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): a new assignment for the vibrational spectrum, 424–430.
- [5] Irina Chamritski and Gary Burns, 2005, Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem.*, 109, 4965-4968.
- [6] M.A Legodi, D. de Waal 2007, The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste *Dyes and Pigments* 75, 161-168.
- [7] Monika Hanesch, 2009, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, *Geophys. J. Int.* 177, 941–948.
- [8] Αδ. Αθανάσιος, 2006, Αλγόριθμοι ταξινόμησης δεδομένων υπερφασματικής απεικόνισης για την ανίχνευση, τμηματοποίηση και ταυτοποίηση χαρακτηριστικών διαγνωστικής σημασίας, Τμήμα Ηλεκτρ./γων Μηχ. & Μηχ. Υπολ./στών, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- [9] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, D. L. A. de Faria, A. M. F. Monteiro, M. C. Afonso, P. De Blasis and S. Eggers, 2001, Raman spectroscopic study of 3000-year-old human skeletal remains from a sambaqui, Santa Catarina, Brazil, *J. Raman Spectrosc.* 32: 17–22.
- [10] Payman Roonasi, Allan Holmgren, 2009, A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nano-particle surface, *Applied Surface Science* 255, 5891–5895.



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΟΓΔΟΟ**

**ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ  
ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ  
ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ  
( FT-IR)**

**Θεωρητικά Στοιχεία και Πειραματικά Αποτελέσματα**

## 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται αναλυτικά τα θεωρητικά στοιχεία καθώς και τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν τη φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας.

### 8.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από την περιοχή του ορατού μέχρι την περιοχή των μικροκυμάτων και υποδιαιρείται στις περιοχές του:

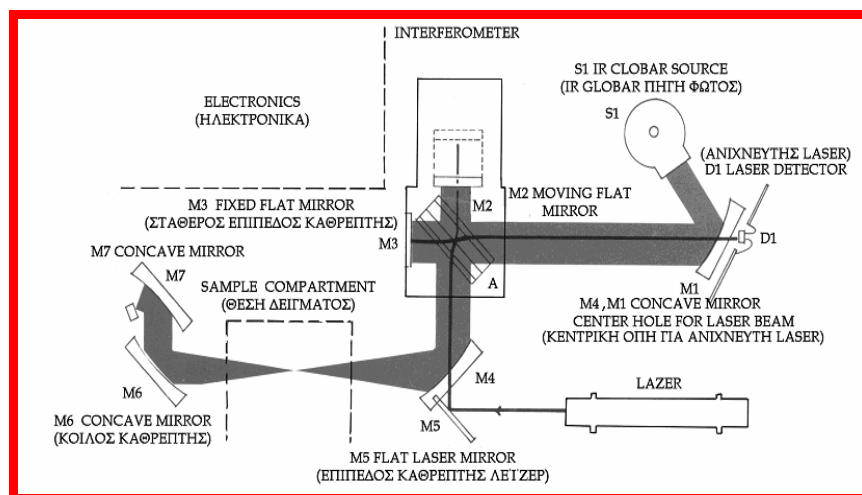
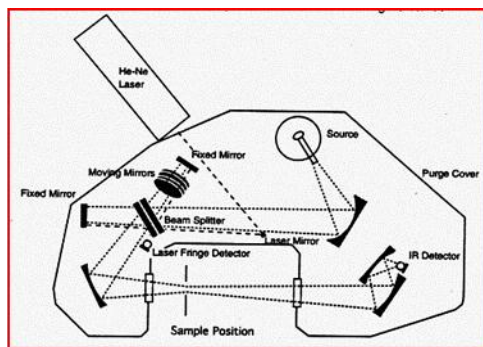
1. Εγγύς IR (near IR) 0,8 – 2,5  $\mu$  ( $12.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ )
2. Μέσου IR (middle IR) 2,5 – 25  $\mu$  ( $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ )
3. Άπω IR (far IR) 25 – 1000  $\mu$  ( $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ )

Η κύρια περιοχή που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το μέσο IR, από 4.000 έως 400 κυματαριθμούς,  $\text{cm}^{-1}$  (κυματαριθμός =  $1/\lambda$ ,  $\lambda$ : μήκος κύματος σε cm).

Η φασματοσκοπία FT-IR βασίζει την λειτουργικότητά της στην αρχή ότι σχεδόν όλα τα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Μόνο τα μονοατομικά (He, Ne, Ar, κ.ά.) και συμμετρικά διατομικά ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , κ.ά.) μόρια δεν απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Τα μόρια απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο σε εκείνες τις συχνότητες στις οποίες η υπέρυθρη ακτινοβολία επηρεάζει την διπολική ροπή του μορίου. Σε ένα μόριο, οι διαφορές φορτίου στα ηλεκτρονικά πεδία των ατόμων παράγουν την διπολική ροπή στο μόριο. Μόρια με διπολική ροπή επιτρέπουν φωτόνια υπέρυθρου να αλληλεπιδράσουν με το μόριο προκαλώντας διέγερση σε υψηλότερες δονητικές καταστάσεις. Τα συμμετρικά διατομικά μόρια δεν έχουν διπολική ροπή διότι τα ηλεκτρονικά πεδία των ατόμων του είναι ίσα. Μονοατομικά μόρια δεν έχουν διπολική ροπή, διότι διαθέτουν μόνο ένα άτομο. Συνεπώς, τα συμμετρικά διατομικά μόρια και τα μονοατομικά μόρια δεν απορροφούν υπέρυθρη ακτινοβολία. Όλα τα άλλα μόρια, όμως, απορροφούν.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται τα διάφορα εξαρτήματα ενός φασματομέτρου IR μετασχηματισμού Fourier. Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητας του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει (ανακλάται) σ' ένα σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται σ' ένα κινητό κάτοπτρο, του οποίου μεταβάλλεται η απόσταση κατά ολίγα mm από το διαχωριστή

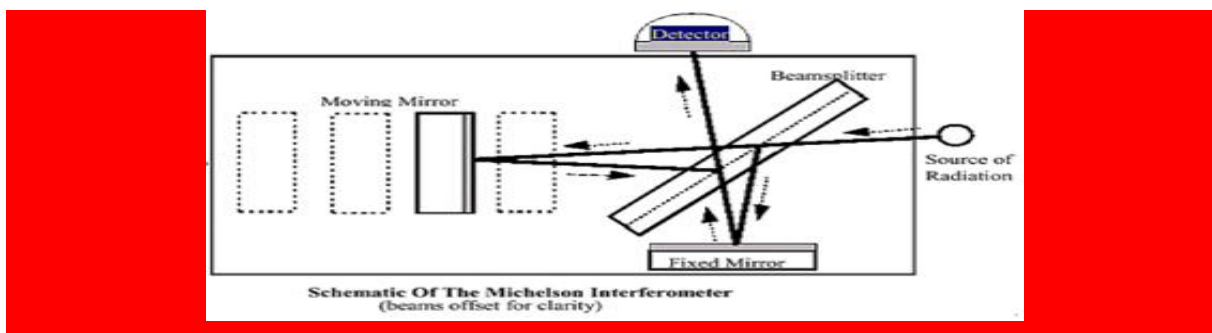
δέσμης. Οι δύο δέσμες κατόπιν ενώνονται, διαπερνούν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή. Αυτό είναι ένα πολυπλεκτικό (multiplexing) φαινόμενο που εμφανίζεται για την παρακολούθηση περισσότερων του ενός οπτικών σημάτων.



**Εικόνα 8.1 :** Διάταξη φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier. Σχηματική εικόνα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FT-IR και διάταξη των πηγών, καθρεπτών και ανιχνευτή

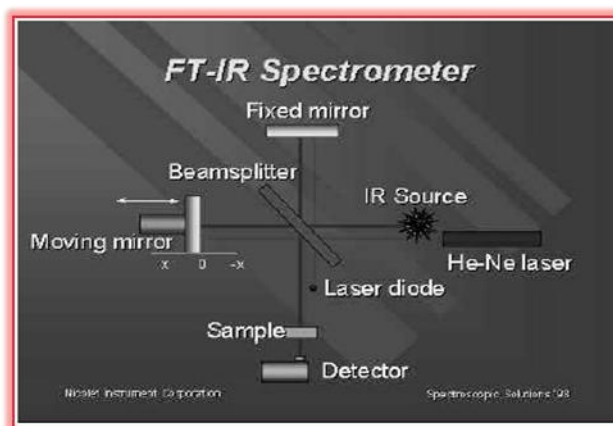
Το κυριότερο τμήμα του φασματομέτρου FT-IR είναι το συμβολόμετρο Michelson. Αυτό αποτελείται από τρία σημαντικά μέρη όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί :

- ένα σταθερό κάτοπτρο
- ένα κινούμενο κάτοπτρο
- έναν διασπαστή δέσμης



**Εικόνα 8.2 :** Διάταξη συμβολόμετρου Michelson

Το συμβολόμετρο χρησιμοποιείται για να διασπάσει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δύο δέσμες και στη συνέχεια να τις ανασυνδυάζει κατόπιν εισαγωγής διαφοράς οπτικής διαδρομής. Η διάσπαση της δέσμης επιτυγχάνεται μέσω του διασπαστή δέσμης, ο οποίος εκπέμπει το 50% και ανακλά το άλλο 50% της ακτινοβολίας. Η άλλη δέσμη ανακλάται από ένα επίπεδο κάτοπτρο, το οποίο μετακινείται σε πολύ μικρή απόσταση (τυπικά μερικά mm) μακριά από τον διαμοιραστή δέσμης. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται αναλυτικά η λειτουργία των κυρίων τμημάτων του συμβολόμετρου Michelson.



Καθώς το κινούμενο κάτοπτρο αλλάζει θέση, προκαλεί τα κύματα που αποτελούν την υπέρυθη ακτινοβολία να συμβάλλουν ενισχυτικά και αποσβεστικά όταν ανασυνδυάζονται στον διασπαστή δέσμης, παράγοντας έτσι ένα συμβολόγραμμα. Αυτό είναι ένα διάγραμμα απόκρισης του ανιχνευτή, δηλαδή ένα διάγραμμα της έντασης σήματος σε Volts με την θέση του κινούμενου κατόπτρου ή την επιβράδυνση σε cm.

Η παραγωγή ενός φάσματος γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο : Το φασματόμετρο FT-IR παράγει το φάσμα υπέρυθρου από ένα δεδομένο δείγμα υπολογίζοντας τον λόγο του

σήματος που λαμβάνεται με σάρωση του αέρα (άδεια δέσμη) προς το σήμα που λαμβάνεται σαρώνοντας το δείγμα. Η διαδικασία αυτή δίνεται σχηματικά παρακάτω: πρώτα σαρώνεται το συμβολόγραμμα της πηγής (υπόβαθρο), μετασχηματίζεται σε φάσμα μονής δέσμης, και στη συνέχεια αποθηκεύεται στη μνήμη του υπολογιστή.

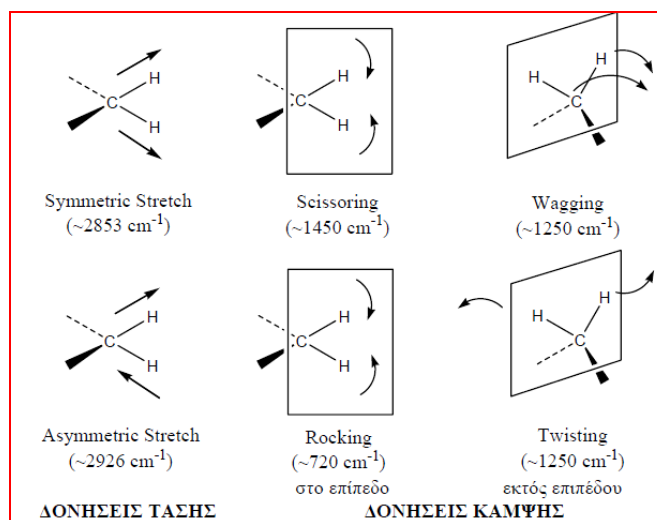
Το δείγμα, τοποθετείται στον θάλαμο δείγματος και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Ο λόγος μεταξύ των δύο φασμάτων μονής δέσμης, στην μνήμη του υπολογιστή, υπολογίζεται και παράγεται η παρουσίαση της “διπλής δέσμης” με επίπεδη γραμμή βάσης. Το φάσμα που τελικά φτάνει στον ανιχνευτή, μετράται και το συμβολόγραμμα που έχει ληφθεί αποκωδικοποιείται βάση μαθηματικών υπολογισμών που βασίζονται στον μετασχηματισμό Fourier. Ο υπολογιστής μπορεί να υπολογίσει το μετασχηματισμό Fourier και να παρουσιάσει ένα φάσμα υπέρυθρου, το οποίο αναπαριστά γραφικά την απορρόφηση (ή την εκπομπή) σε σχέση με τον κυματαριθμό.

Σε ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματομετρίας διακρίνουμε δύο περιοχές, αυτή των χαρακτηριστικών ομάδων  $4.000 - 1.400 \text{ cm}^{-1}$  που οι ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση ομάδων και στην περιοχή  $1.400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  όπου οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις ολοκλήρου του μορίου και η περιοχή αυτή αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα κάθε ένωσης. Το σήμα του υπέρυθρου μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα θεωρείται ως χαρακτηριστικό του δείγματος.

## **8.2 ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ**

Κάθε είδος χημικού δεσμού σε ένα μόριο, έχει διαφορετικές τιμές σταθερής δύναμης και ανηγμένης μάζας και επομένως, η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε ορισμένη περιοχή συχνοτήτων (δηλ. διαφορετικοί χημικοί δεσμοί απορροφούν ακτινοβολία σε διαφορετική περιοχή συχνοτήτων).

Αν λοιπόν, από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα εμφανιστούν μία σειρά από ζώνες δόνησης, οι οποίες αντιστοιχούν στους εξής θεμελιώδεις τρόπους δόνησης και οι οποίες είναι οι εξής:



**Σχήμα 8.1:** Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή.

1. Δονήσεις τάσης (stretching vibration)
2. Δονήσεις κάμψης (bending vibration)
3. Δονήσεις σείσης (wagging vibration)
4. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibration)
5. Δονήσεις συστροφής (twisting vibration)
6. Δονήσεις ψαλιδιού (scissoring vibration)

### 8.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Με την χρήση φασματομέτρων IR και FT-IR γίνεται ταυτοποίηση μιας ουσίας και έλεγχος για την καθαρότητα της, γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται στον τομέα της έρευνας σε πολλά εργαστήρια, όπως: εργαστήριο φωτοξειδοαναγωγικής μετατροπής & αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας, εργαστήριο μεμβρανών και ρόφησης ατμοσφαιρικών ρυπαντών, εργαστήριο οργανωμένων υπερμοριακών νανοϋλικών και εργαστήριο οργανικής και βιο-οργανικής χημείας. Η IR βρίσκει εφαρμογή στην θεραπεία του καρκίνου του μαστού, ο οποίος οφείλεται στις γυναικείες ορμόνες (παραγωγή οιστρογόνων).

Οι υπέρυθροι φασματογράφοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία, από κρατικές υπηρεσίες και διάφορα εργαστήρια. Λόγω των μεγάλων εφαρμογών τους τα μηχανήματα αυτά εξελίσσονται συνέχεια και ειδικεύονται αποκλειστικά είτε σε υγρά, είτε σε στερεά είτε σε αέρια ανάλογα της ανάγκης χρήσης τους.

Υπάρχουν και οι φορητοί υπέρυθροι φασματογράφοι που μπορούν να λάβουν μετρήσεις σε ανοικτούς χώρους. Άλλα FT-IR χρησιμοποιούνται για βιομηχανική ανάλυση και είναι ενσωματωμένα πάνω στους σωλήνες όπου παράγεται είτε το υγρό είτε το αέριο, κάνοντας αυτόματη δειγματοληψία και εκτυπώνοντας άμεσα τα αποτελέσματα. Ακόμα χρησιμοποιούνται για τοξικολογικούς ελέγχους σε ποτάμια και θάλασσες.

#### **8.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, «Φασματομετρικές Μέθοδοι Ανάλυσης», Β' έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 2008.
2. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Α. Παππά «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης– Εργαστηριακές Ασκήσεις» Αθήνα 2009.
3. Ν. Τζαμτζής-Πιλάλης, «Αναλυτική Χημεία - Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης».



## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα φάσματα υπέρυθρου ακτινοβολίας που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (φωτόνια). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν διέγερση των δονήσεων ή περιστροφή των μορίων στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση και σχετίζονται με δονήσεις έκτασης των ενδοατομικών δεσμών καθώς επίσης και δονήσεις κάμψης μεταξύ των γωνιών που σχηματίζουν οι δεσμοί. Η συχνότητα της ακτινοβολίας η οποία απορροφάται εξαρτάται από τα ενεργειακά επίπεδα περιστροφής και τις σταθερές δυνάμεις των δεσμών μεταξύ των ατόμων.

### **8.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (FT-IR)**

Η φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας, βασίζεται στο γεγονός ότι, όταν οι δεσμοί μιας κρυσταλλικής φάσης εκτεθούν σε υπέρυθρη ακτινοβολία, θα απορροφήσουν από το φάσμα IR, εκείνες τις συχνότητες τις οποίες εκπέμπουν και οι ίδιοι δονούμενοι και θα αφήσουν να περάσει η υπόλοιπη ακτινοβολία. Η απορροφημένη ή η διερχόμενη ακτινοβολία είναι, επομένως, χαρακτηριστική του κρυσταλλικού υλικού που την προκαλεί. Έτσι, ένα διάγραμμα FT-IR είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες αφ' ενός μεν για το είδος ενός ορυκτού και αφ' ετέρου για τις χαρακτηριστικές κορυφές στο κρυσταλλικό του πλέγμα καθώς και για την ομοιογένειά του.

Για τη λήψη διαγράμματος FT-IR το οποίο δίνει πληροφορίες για το είδος ενός υλικού και τη χημική δομή του, απαιτείται η προετοιμασία του δοκίμιου.

Το δοκίμιο (παστίλια) που έχει πάχος 1-15μm, παρασκευάζεται ως ακολούθως: Κονιοποιείται ένα ελάχιστο τμήμα του υλικού (<50mg) και αναμιγνύεται με Βρωμιούχο Κάλιο (KBr) (με αναλογία 1:200). Το μείγμα αυτό εισάγεται σε ειδική μήτρα και ασκείται σε αυτό πίεση (8 tn/cm<sup>2</sup>) προκειμένου να μετατραπεί σε παστίλια. Έπειτα το δοκίμιο ακτινοβολείται και λαμβάνεται το εκάστοτε διάγραμμα που αντιστοιχεί στο ακτινοβολούμενο υλικό.

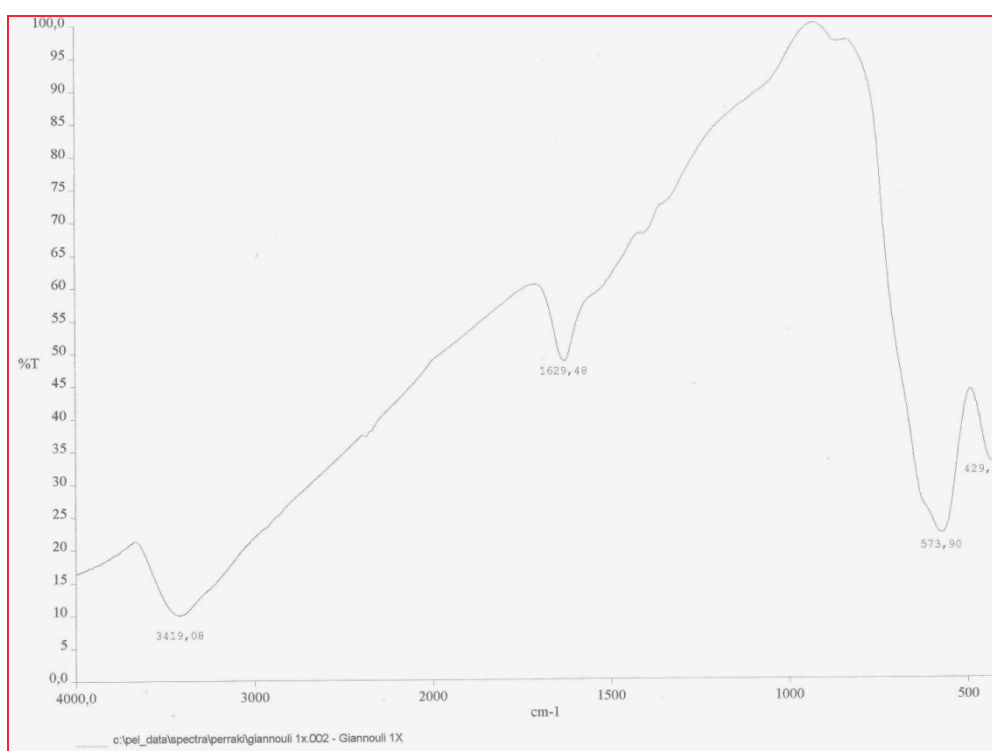
Ένα διάγραμμα IR, έχει στον άξονα γ τη σχετική ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται από το δοκίμιο και στον άξονα x το μήκος κύματος ή τη συχνότητα (cm<sup>-1</sup>) της υπέρυθρης ακτινοβολίας (στην περιοχή φάσματος από 370 cm<sup>-1</sup> έως 4.000 cm<sup>-1</sup>).

Το σπεκτροφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε και ανήκει στη Σχολή Μεταλλείων – Μεταλλουργών με υπεύθυνη την καθηγήτρια κ. Θεοδώρα Περράκη, ήταν το Perkin Elmer GX-1.

## 8.6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ

### ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

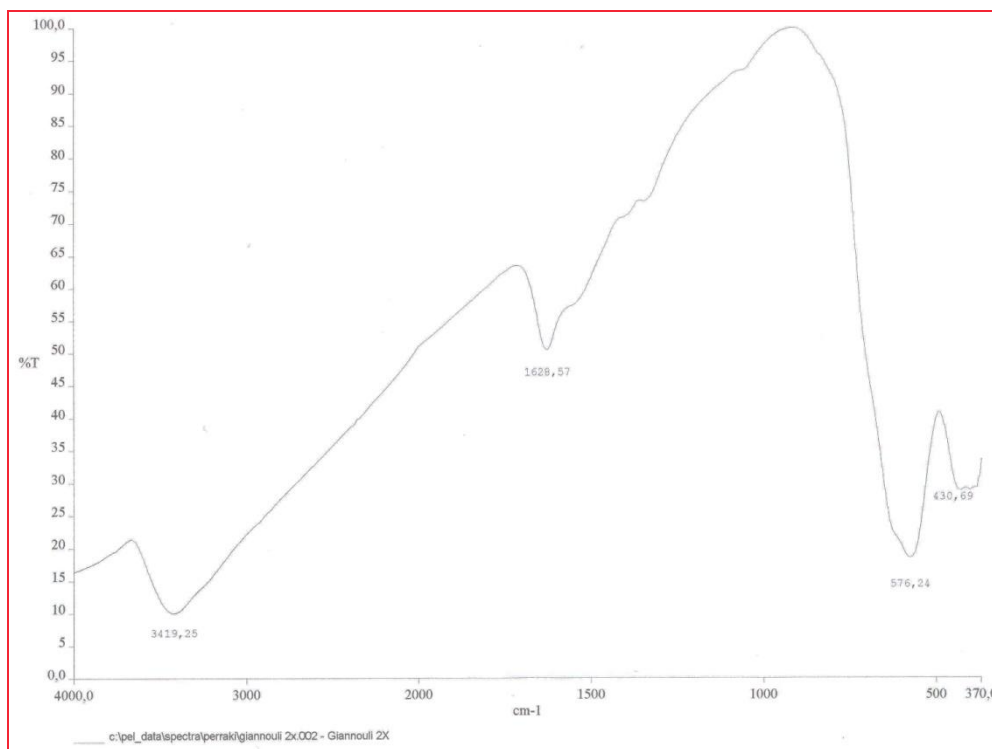
Τα φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας που παρατίθενται κάτωθι στις εικόνες 8.3α, 8.3β, και 8.3γ, είναι τα χαρακτηριστικά των τριών δειγμάτων.



**Εικόνα 8.3α:** φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας δείγματος 1x.

Όσον αφορά το φάσμα του δείγματος 1x, που παρουσιάζεται στην εικόνα 8.3α, οι κορυφές 573.90 και 429.07  $\text{cm}^{-1}$  [1] οφείλονται σε δονήσεις κάμψης και στρέψης, αντίστοιχα, των δεσμών Fe–O στις τετραεδρικές και στις οκταεδρικές θέσεις. Η απορρόφηση σε κυματάρηθμους στα 1629.48  $\text{cm}^{-1}$  [6] μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία μορίων υγροσκοπικού νερού ή διαφορετικά νερού προερχόμενου από την ατμόσφαιρα, λόγω δονήσεων κάμψης των υδροξυλίων. Επίσης, η απορρόφηση σε κυματάρηθμους στα 3419.08  $\text{cm}^{-1}$  [3, 4] αποδίδεται σε δονήσεις τάσεων των υδροξυλίων O–H. Γενικά, το εύρος κορυφών από 3600–3100  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με την αντισυμμετρική και την συμμετρική τάση

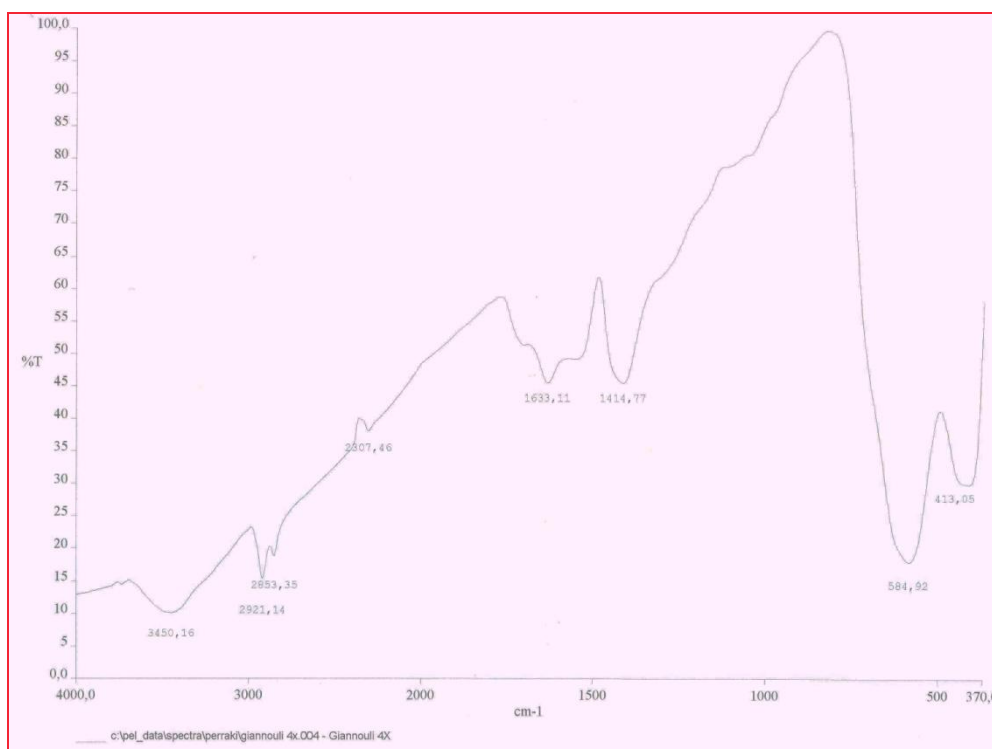
των υδροξυλίων. Οι κορυφές της περιοχής  $1670\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψης των υδροξυλίων στο μόριο του νερού. Η ταυτόχρονη παρουσία κορυφών από τις δύο αυτές περιοχές, οι οποίες συνδέονται με το πλέγμα του μορίου του νερού, είναι ενδεικτική της κρυστάλλωσης του νερού στις νανοκόνεις. Επίσης, η περιοχή απορροφήσεων σε κυματαριθμούς  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της αλλοίωσης του OH των υδροξειδίων. Η έλλειψη απορρόφησης σε αυτό το εύρος δηλώνει την έλλειψη υδροξειδίων του σιδήρου στις κόνεις. Βασιζόμενοι στα παραπάνω και στην παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών του υδροξυλίου του νερού στις περιοχές  $3600\text{--}3100\text{cm}^{-1}$  και  $1670\text{--}1600\text{cm}^{-1}$ , συμπεραίνεται ότι νερό είναι απορροφημένο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων [7]. Από την ανωτέρω ανάλυση του φάσματος υπέρυθρης ακτινοβολίας του δείγματος 1x, συμπεραίνεται ότι η δομή του δείγματος αυτού είναι δομή μαγνητίτη.



**Εικόνα 8.3β:** φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας δείγματος 2x.

Όσον αφορά το φάσμα του δείγματος 2x, που παρουσιάζεται στην εικόνα 8.3β, οι κορυφές  $576.24$  και  $430.69\text{ cm}^{-1}$  [1] εκπροσωπούν δονήσεις κάμψης και στρέψης, αντίστοιχα, των κορυφών Fe–O στις τετραεδρικές και στις οκταεδρικές θέσεις. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στα  $576.24\text{ cm}^{-1}$  παρατηρείται στο δείγμα λόγω των δονήσεων τάσης μετάλλου οξυγόνου οι οποίες αντιστοιχούν στον μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Η κορυφή αυτή είναι απότομη και ισχυρής

έντασης κάτι το οποίο αποδεικνύει τον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας του δείγματος [7]. Η απορρόφηση σε κυματαριθμούς στα  $1628.57\text{ cm}^{-1}$  [6] μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του υδροσκοπικού νερού της ατμόσφαιρας, λόγω δονήσεων κάμψεως των υδροξυλίων. Επίσης, η απορρόφηση σε κυματαριθμούς στα  $3419.25\text{ cm}^{-1}$  [5, 6] μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάσεων των υδροξυλίων O–H. Γενικά, το εύρος κορυφών από  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με την αντισυμμετρική και την συμμετρική τάση των υδροξυλίων. Οι κορυφές της περιοχής  $1670\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψεως των υδροξυλίων στο μόριο του νερού. Η ταυτόχρονη παρουσία κορυφών από τις δύο αυτές περιοχές, οι οποίες συνδέονται με το πλέγμα του μορίου του νερού, είναι ενδεικτική της κρυστάλλωσης του νερού στις νανοκόνεις. Επίσης, η περιοχή απορρόφησης  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της αλλοίωσης του OH των υδροξειδίων. Η έλλειψη απορρόφησης σε αυτό το εύρος δηλώνει την έλλειψη υδροξειδίων του σιδήρου στις κόνεις. Βασιζόμενοι στα παραπάνω και στην παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών του υδροξυλίου του νερού στις περιοχές  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  και  $1670\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , συμπεραίνεται ότι νερό είναι απορροφημένο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων [7]. Από την ανωτέρω ανάλυση του φάσματος υπέρυθρης ακτινοβολίας του δείγματος 2x, συμπεραίνεται ότι η δομή του δείγματος αυτού είναι δομή μαγνητίτη.



Εικόνα 8.3γ: φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας δείγματος 4x.

Όσον αφορά το φάσμα του δείγματος 4x, που παρουσιάζεται στην εικόνα 8.3γ, οι κορυφές 576.24 και 430.69  $\text{cm}^{-1}$  [1] εκπροσωπούν δονήσεις κάμψης και στρέψης, αντίστοιχα, των δεσμών Fe–O στις τετραεδρικές και στις οκταεδρικές θέσεις. Οι ισχυρές κορυφές 2921.14 και 2853.35  $\text{cm}^{-1}$  [2, 9], ανήκουν στις ασυμμετρικές και συμμετρικές τάσεις του  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$ , αντίστοιχα, λόγω της επικάλυψης των νανοσωματιδίων μαγνητίτη με ελαϊκό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, αποδίδονται στους ασυμμετρικούς δεσμούς τάσεων του μεθυλίου και στους ασυμμετρικούς και συμμετρικούς δεσμούς τάσεων του μεθυλενίου, αντίστοιχα. Η αιχμηρότητα των κορυφών αποδίδεται στην καλή διευθέτηση και στην μεγάλου μήκους δομή της αλυσίδας υδρογονανθράκων του ελαϊκού οξέως [8]. Επιπροσθέτως, οι κορυφές 1633 [4] και 3450  $\text{cm}^{-1}$  [3, 4] αποδίδονται σε δονήσεις κάμψεως των υδροξυλίων και δονήσεις τάσεων των υδροξυλίων αντίστοιχα, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και προέρχονται από το υγροσκοπικό νερό της ατμόσφαιρας. Γενικά, το εύρος των κορυφών από 3600–3100  $\text{cm}^{-1}$  σχετίζεται με την αντισυμμετρική και την συμμετρική τάση των υδροξυλίων. Οι κορυφές της περιοχής 1670–1600  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις κάμψεως των υδροξυλίων στο μόριο του νερού. Η ταυτόχρονη παρουσία κορυφών από τις δύο αυτές περιοχές, οι οποίες συνδέονται με το πλέγμα του μορίου του νερού, είναι ενδεικτική της κρυστάλλωσης του νερού στις νανοκόνεις. Επίσης, η περιοχή απορρόφησης 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική της αλλοίωσης του OH των υδροξειδίων. Η έλλειψη απορρόφησης σε αυτό το εύρος δηλώνει την έλλειψη υδροξειδίων του σιδήρου στις κόνεις. Βασιζόμενοι στα παραπάνω και στην παρουσία χαρακτηριστικών κορυφών του υδροξυλίου του νερού στις περιοχές 3600–3100 $\text{cm}^{-1}$  και 1670–1600 $\text{cm}^{-1}$ , συμπεραίνεται ότι νερό είναι απορροφημένο στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων [7]. Τέλος, η κορυφή 1414.77  $\text{cm}^{-1}$  [5] οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης ανθρακικών ( $\text{COO}^-$ ) οι οποίες οφείλουν την παρουσία τους στην αντίδραση του υλικού με την ατμόσφαιρα. Βασιζόμενοι στο φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας του δείγματος 4x, μπορεί να ειπωθεί ότι το ελαϊκό οξύ έχει επικαλύψει την επιφάνεια των νανοσωματιδίων μαγνητίτη, συγκρατούμενο με χημικό δεσμό ως καρβοξύλιο, υποδηλώνοντας ότι οι αλυσίδες του ελαϊκού οξέως έχουν προσδεθεί και συγχρόνως τα οξυγόνα είναι συντεταγμένα συμμετρικά στην επιφάνεια [8].

## 8.7 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Ângela L. Andrade, Diana M. Souza, Márcio C. Pereira, José D. Fabris e Rosana Z. Domingues, 2010, Ph effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction-precipitation method, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 524-527.
- [2] Ling Zhang, Rong He, Hong-Chen Gu, 2006, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *Applied Surface Science* 253, 2611–2617.
- [3] Qian Gao, Fenghua Chen, Jilin Zhang, Guangyan Hong, Jiazuan Ni, Xiao Wei, Dejun Wang, 2009, The study of novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanomaterials with improved properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 1052–1057.
- [4] K. Petcharoena, A. Sirivat, 2012, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method, *Materials Science and Engineering B* 177, 421–427.
- [5] Xiantao Wen, Junxiao Yang, Bin He, Zhongwei Gu, 2008, Preparation of monodisperse magnetite nanoparticles under mild conditions, *Current Applied Physics* 8, 535–541.
- [6] Z. L. Liu, X. Wang, K. L. Yao, G. H. Du, Q. H. Lu, Z. H. Ding, J. Tao, Q. Ning, X. P. Luo, D. Y. Tian, D. Xi, 2004, Synthesis of magnetite nanoparticles in W/O micro-emulsion, *Journal of Materials Science* 39, 2633 – 2636.
- [7] T. Koutzarova, S. Kolev, Ch. Ghelev, D. Paneva, and I. Nedkov, 2006, Microstructural study and size control of iron oxide nanoparticles produced by microemulsion technique, *phys. stat. sol. (c)* 3, No. 5, 1302–1307.
- [8] Xin Liang, Xun Wang, Jing Zhuang, Yongtao Chen, Dingsheng Wang, and Yadong Li, 2006, Synthesis of Nearly Monodisperse Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.* 16, 1805–1813.
- [9] Shi-Yong Zhao, Don Keun Lee, Chang Woo Kim, Hyun Gil Cha, Young Hwan Kim, and Young Soo Kang, 2006, Synthesis of Magnetic Nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Their Surface Modification by Surfactant Adsorption, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 27, No. 2

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας παρασκευής νανοσωματιδίων μαγνητίτη που περιγράφηκε, είναι φανερό ότι η μέθοδος χημικής συγκαταβύθισης, που χρησιμοποιήθηκε απέδωσε νανοσωματίδια μαγνητίτη με ελεγχόμενο μέγεθος στην περιοχή  $8\pm 2$  nm, όπως αυτό προσδιορίστηκε από τη ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης και από την περιθλασιμετρία Ακτίνων-Χ. Ο δομικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων επιβεβαίωσε τη σύστασή τους ως μαγνητίτη από τα αντίστοιχα ακτινοδιαγράμματα. Η χρήση της οργανικής ένωσης του ελαϊκού οξέως στην κόνη 4X, μείωσε την τάση για συσσωμάτωση καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων, μέσα από την εξασφάλιση στοιχειωδών διασωματιδιακών αποστάσεων.

Τα νανοσωματίδια επέδειξαν καλή νανοκρυσταλλικότητα, όπως εξακριβώθηκε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης καθώς και από την χαμηλή ένταση των κορυφών των διαγραμμάτων ακτίνων-Χ, γεγονός που οφείλεται στις υψηλές θερμοκρασίες σύνθεσης οι οποίες κυμάνθηκαν στο εύρος υψηλές 50 – 80°C.

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια των κόνεων 1X και 2X, παρατηρήθηκε μικρή ανομοιομορφία στο μέγεθος και τα νανοσωματίδια να μην είναι αρκετά μονοδιασπαρμένα, δηλαδή να παρουσιάζεται μη αρκετά στενή κατανομή του μεγέθους τους. Παρατηρήθηκε επίσης μικρή συσσωμάτωση η οποία μπορεί να οφειλόταν στην μαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των μη επικαλυμμένων με επιφανειοδραστικό νανοσωματιδίων. Τα μειονεκτήματα αυτά αιτιολογούνται βάση της επιλεγόμενης μεθόδου παραγωγής των νανοσωματιδίων που ήταν η χημική συγκαταβύθιση. Η μέθοδος της χημικής συγκαταβύθισης επιλέγεται συνήθως για την καλή διαλυτότητα των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων σε υγρό διάλυμα καθώς και για την βιοσυμβατότητα που παρουσιάζουν αυτά. Η μέθοδος όμως αυτή δεν παρουσιάζει αρκετά καλό έλεγχο ως προς το σχήμα των σχηματιζόμενων σωματιδίων, την ευρεία κατανομή του μεγέθους τους καθώς και την συσσωμάτωση αυτών.

Όσον αφορά τα νανοσωματίδια της κόνεως 4X είναι φανερό η επίδραση του επιφανειοδραστικού, δηλαδή του ελαϊκού οξέως. Τα νανοσωματίδια του σιδήρου έχουν την τάση να δημιουργούν συσσωματώματα λόγω των διαφόρων ειδών ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσά τους (μαγνητικές, van der Waals) και των συνθηκών ανάπτυξής τους. Το γεγονός αυτό εν μέρη αναιρεί το πλεονέκτημα της μεγάλης ειδικής επιφάνειας καθώς μειώνεται ο αριθμός των ενεργών θέσεων. Ένας τρόπος για την σταθεροποίηση των

νανοσωματιδίων, την απομόνωση διακριτών νανοσωματιδίων και την αποφυγή συσσωμάτωσης είναι η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών κατά την σύνθεσή τους. Παρατηρήθηκε όμως ανομοιομορφία στο μέγεθος και τα νανοσωματίδια να είναι μη μονοδιασπαρμένα, εννοώντας μη στενή κατανομή του μεγέθους τους. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης παρατηρείται σε πολύ μικρότερο βαθμό. Τα παραπάνω αιτιολογούνται βάσει της επιλεγόμενης μεθόδου παραγωγής των νανοσωματιδίων που ήταν η χημική συγκαταβύθιση με χρήση επιφανειοδραστικού. Η παραλλαγή αυτή της χημικής συγκαταβύθισης επιλέγεται συνήθως γιατί ελαχιστοποιεί την πυρήνωση των σωματιδίων, την ανάπτυξη, το μέγεθος και το φαινόμενο της συσσωμάτωσης [3].

Η φασματοσκοπία Raman επέδειξε και κάποια άλλα οξειδία του σιδήρου όπως τον αιματίτη και τον μαγκεμίτη, λόγω της ευαισθησίας των δειγμάτων μαγνητίτη στην ισχύ της ακτινοβολίας. Είναι γνωστός ο μετασχηματισμός φάσεων του μαγνητίτη σε αιματίτη και μαγκεμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  στην οποία αποδεικνύεται ο μετασχηματισμός του μαγνητίτη πρωταρχικώς σε μαγκεμίτη και δευτερευόντως σε αιματίτη πάνω από συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Ένας τέτοιος μετασχηματισμός είναι δυνατόν να δημιουργηθεί είτε λόγω έκθεσης των δειγμάτων μαγνητίτη στην δέσμη laser κατά τη διάρκεια του πειράματος Raman ή είτε λόγω μακροχρόνιας έκθεσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες που προηγήθηκαν του πειράματος

Ο μετασχηματισμός των νανοσωματιδίων μαγνητίτη σε αιματίτη και μαγκεμίτη μπορεί να αποδοθεί και στην πιθανή καταλυτική επίδραση ομάδων υδροξυλίων ( $\text{OH}^-$ ), τα οποία είναι ροφημένα στην επιφάνεια. Η ύπαρξη τους προκύπτει από τον διαχωρισμό των μορίων του νερού όταν αυτά αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του μαγνητίτη. Τα φάσματα FTIR πιστοποιούν την ύπαρξη υδροξυλίων στην επιφάνεια των τριών δειγμάτων των κόνεων του μαγνητίτη.

Η μη επικάλυψη των κόνεων με κάποιο επιφανειοδραστικό, εκτός του δείγματος 4x, συντελεί στην μερική οξείδωση του δείγματος, λόγω έκθεσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες που προηγήθηκαν των πειραμάτων φασματοσκοπίας, η οποία επιταχύνεται από την επανέκθεση των δειγμάτων στην ισχύ του laser. Όσον αφορά το δείγμα 4x, μπορεί να υποτεθεί ότι δεν απορρόφησε αρκετή ποσότητα ελαϊκού οξέως, που δρα ως επιφανειοδραστικό για την προστασία της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μαγνητίτη από την οξείδωση και συνεπώς το δείγμα παρέμεινε ευάλωτο στις περιβαλλοντικές και πειραματικές συνθήκες.



Καταλήγοντας, συμπεραίνεται ότι είναι δυνατή η επαναληψιμότητα του μεγέθους και της χημικής σύστασης των νανοσωματιδίων μαγνητίτη που προκύπτουν από τις παραπάνω μεθόδους, καθώς και η κατανομή μεγέθους αυτών.

## ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Έως σήμερα, έχει επιτελεστεί σε μεγάλο βαθμό έρευνα για τη βελτίωση της βιοσυμβατότητας των υλικών, λίγες όμως επιστημονικές έρευνες έχουν ασχοληθεί συνολικά με τη βελτίωση της ποιότητας των μαγνητικών λειτουργικών σωματιδίων την κατανομή του μεγέθους τους, το σχήμα και την επιφάνεια σε συνδυασμό με το χαρακτηρισμό τους ώστε να κατοχυρωθεί ο ποιοτικός έλεγχος των μορίων. Η φύση της επιφανειακής σύστασης και η επακόλουθη γεωμετρική διάταξη των νανοσωματιδίων καθορίζουν όχι μόνο το συνολικό μέγεθος κolloειδούς αλλά και διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στη βιοκινητική και τη βιοκατανομή των μορίων στο σώμα. Ο τύπος της σύστασης αυτών των μορίων εξαρτάται από τη χρήση για την οποία προορίζονται και πάντα πρέπει να επιλέγονται έχοντας υπόψιν τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

**Όνοματεπώνυμο** Χριστίνα Γεωργίου Γιαννούλη  
**Κινητό** 6973682306  
**e-mail** [christinametal@hotmail.com](mailto:christinametal@hotmail.com)

### ΑΝΩΤΑΤΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ

**Οκτ. 2010- Ιουλ. '12** Μεταπτυχιακή φοιτήτρια στο ΔΠΜΣ "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών", ΕΜΠ.  
Διπλωματούχος Μηχανικός της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων -Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.), Αθήνα  
Βαθμός Πτυχίου: 8,26

**Σεπτ. '04-Φεβρ. '010** Διπλωματική εργασία: "Συσχέτιση Μικροδομής και Μαγνητικών Ιδιοτήτων σε Χάλυβες Duplex"  
Βαθμός Διπλωματικής Εργασίας: 10  
Επιβλέπων: Ευάγγελος Χριστοφόρου, Καθηγητής της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π., Αθήνα

### ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

**2011 - 2012** Υποτροφία του Ιδρύματος Μποδοσάκη για μεταπτυχιακούς φοιτητές.

**2004 - 2009** Υποτροφία «Κληροδότημα ΠΑΝ. ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΔΗΣ» (ύστερα από διεξαγωγή γραπτού διαγωνισμού).

### ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

**Ιουλ. '10 - Οκτ. '10** Συμμετοχή στο ερευνητικό πρόγραμμα "Μετατροπή συμβατικών αυτοκινήτων σε ηλεκτρικά", ΕΜΠ, με αντικείμενο την "Μελέτη συμπεριφοράς συσσωρευτών για το ηλεκτρικό αυτοκίνητο".  
Υπεύθυνος: Ευάγγελος Χριστοφόρου.

**Μάιος'09 - Νοέμβρ'09** Εκπόνηση πρακτικής εργασίας στο Κεντρικό Εργαστήριο Δημοσίων Έργων (ΚΕΔΕ) στον Τομέα Μετάλλων και Υλικών Στοιχείων. Υπεύθυνος: Σ. Μουγιάκος.

**2008** Εκπόνηση πρακτικής εργασίας στο Εργοστάσιο Αλουμινίου της ΕΛΒΑΛ (Οινόφυτα Αττικής) με θέμα "Καταγραφή και Σύγκριση του Ρυθμού Ανόδου της Θερμοκρασίας των Φούρνων Προθέρμανσης και Καταγραφή της Πτώσης της Τραχύτητας των Ραούλων Εργασίας κατά την Θερμή Έλαση". Υπεύθυνος: Δ. Κορτσέλης.

- 2006 - 2009** Εξωτερικός συνεργάτης της TUI HELLAS S.A (πρώην Meridean)  
Υπεύθυνη: Άννα Μαριέττη.
- Ιούλιος'06** Εκπόνηση πρακτικής εργασίας στο Εργοστάσιο Τσιμέντου της TITAN (Δρέπανο Αχαΐας). Υπεύθυνος: Ν. Παπαγεωργίου.

#### ΣΥΝΕΔΡΙΑ

---

- 2012** Συμμετοχή στο συνέδριο "Georaman 2012", Nancy, Γαλλία.
- 2012** Συμμετοχή στο "International Conference in materials and applications for sensors and transducers 2012", Budapest, Hungary.
- 13-17/05/2011** Συμμετοχή στο "International Conference in materials and applications for sensors and transducers 2011", Kos Island-Greece.
- 2010** Συμμετοχή στο συνέδριο "Magnetic Measurements 2010", Πράγα, Τσεχία.
- 2010** Συμμετοχή στο 7<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μη Καταστροφικών Ελέγχων, ΕΛΕΜΚΕ, ΕΜΠ, Αθήνα.
- 2010** Συμμετοχή στο 4<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη.
- 2009** Παρακολούθηση 5<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Κεραμικών, ΕΜΠ, Αθήνα.
- 2008** Παρακολούθηση του 6<sup>ου</sup> Πανελληνίου Συνεδρίου Μη Καταστροφικών Ελέγχων, ΕΛΕΜΚΕ, ΕΜΠ, Αθήνα

#### ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ - ΕΠΙΜΟΡΦΩΣΗ

---

- 15-16/03/2012** Διημερίδα «Διαχείριση Ποιότητας-Πιστοποίηση σε Μεταλλουργικές και Μεταλλευτικές Δραστηριότητες».
- 2009** Παρακολούθηση σεμιναρίου "International Standards on Quality Assurance in Welding Production, Weldspread, Αθήνα.
- 2008-2009** Παρακολούθηση σεμιναρίων μεταλλογνωστικών και μεταλλουργικών θεμάτων, ΕΜΠ, Αθήνα

#### ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

---

##### Πρακτικά Συνεδρίων με Κρίση

- [1] **Chr. Giannouli**, M. Perraki, N. Papadopoulos, E. Hristoforu, June 2012, Raman Spectroscopy of Iron Oxide Magnetite Powder, Georaman 2012, Nancy, France.
- [2] **Christina Giannouli**, May 2012, Magnetite: Synthesis and Characterization, IC-MAST 2012, Budapest, Hungary.
- [3] **Christina Giannouli**, P. Tsakiridis, E. Hristoforu, Use of Superficial Magnetic Techniques to Evaluate the Mechanical Properties of Duplex Stainless Steels, International Conference in materials and applications for sensors and transducers, Kos Island-Greece, April 2011.

- [4] **Χριστίνα Γιαννούλη**, Πέτρος Τσακιρίδης, Κώστας Κοσμάς, Ευάγγελος Χριστοφόρου, "Συσχέτιση μικροδομής και μηχανικών-μαγνητικών ιδιοτήτων σε χάλυβες Duplex", 4ο Συνέδριο Μεταλλικών Υλικών, 4-5 Νοεμβρίου 2010.
- [5] **Χριστίνα Γιαννούλη**, Πέτρος Τσακιρίδης, Κώστας Κοσμάς, Ευάγγελος Χριστοφόρου, "Μη καταστροφικός έλεγχος ποιότητας χαλύβων Duplex με επιφανειακές μαγνητικές τεχνικές", 7ο Συνέδριο ΕΛΕΜΚΕ, 15-17 Οκτωβρίου 2010.
- [6] **C. Giannouli**, E. Hristoforou, "Correlation between Microstructure and Magnetic Properties in Duplex Stainless Steels", Magnetic Measurement Conference 2010, Prague, Czech Republic, 12-15 September 2010.
- [7] E. Varouti, **C. Giannouli**, Z. Petrakou, K. Sapountzi and E. Hristoforou, "Steel Hardness Measurements using Barkhausen Noise Measurements", EMSA 2010 Conference, Bodrum, Turkey, 4-7 July 2010.

#### Επιστημονικά Περιοδικά

- [1] **Christina Giannouli**, P. Tsakiridis, E. Hristoforou, 2011, Use of Superficial Magnetic Techniques to Evaluate the Mechanical Properties of Duplex Stainless Steels, Key Engineering Materials Vol.495 (2012), pp205-208, Trans Tech Publications.
- [2] E.Varouti, **C.Giannouli**, Z.Petrakou, K.Sapountzi, «Steel hardness determination using Barkhausen Noise effect». Key Engineering Materials Vol.495 (2012), pp229-232, Trans Tech Publications.
- [3] **Christina Giannouli**, 2012, Magnetite: Synthesis and Characterization, Key Engineering Materials, In Press.

#### **ΓΝΩΣΕΙΣ ΞΕΝΩΝ ΓΛΩΣΣΩΝ**

---

Αγγλικά	Άριστο επίπεδο, πτυχίο: Certificate of Proficiency in English, University of Michigan.
Ισπανικά	Ικανοποιητικό επίπεδο, προετοιμασία για το δίπλωμα D.E.L.E Intermedio.

#### **ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ**

---

Λειτουργικά Συστήματα	Windows 95/98/2000/NT/XP
Πακέτα	Microsoft Office, Origin Pro, Corel Draw, AutoCAD 2010

#### **ΜΕΛΟΣ ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ**

- Μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος (ΤΕΕ).  
Μέλος της Ελληνικής Κεραμικής Εταιρείας.  
Μέλος της Ελληνικής Μεταλλουργικής Εταιρείας.  
Μέλος του Συνδέσμου Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών.