



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

---

Διπλωματική Εργασία

*Παρασκευή και έλεγχος δομής μαγνητικών νανοσκόνων*

Επιβλ. Καθηγήτρια: Χ.Σ.Καραγιάννη, Καθηγήτρια.

ΛΙΑΝΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Μαρτίος 2012- Ιούλιος 2012 στα Εργαστήρια του Τμήματος Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ υπό την επίβλεψη της κα. Χάιδω-Στεφανίας Καραγιάννη, Καθηγήτριας ΕΜΠ., την οποία θέλω να ευχαριστήσω θερμότατα για την άψογη συνεργασία, καθοδήγηση και υποστήριξη που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον διδάκτορα Μεταλλειολόγο Μηχανικό ΕΜΠ Νίκο Παπαδόπουλο καθώς και τον Χημικό Μηχανικό Φίλιππο Τσερώτα για την πολύτιμη βοήθεια τους, το επιστημονικό ενδιαφέρον και τις προτάσεις τους όσο αναφορά στην πειραματική πορεία της εργασίας μου.

Κυρίως όμως θέλω να ευχαριστήσω τους καλούς μου φίλους, τους γονείς μου και όλους όσους βρέθηκαν δίπλα μου αυτήν την περίοδο για την αμέριστη στηριξή τους και το αδιάκοπο ενδιαφέρον τους που ξεπερνούν τα πλαίσια αυτής της διπλωματικής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου με δύο μεθόδους. Στόχος ήταν ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μαγνητίτη περίπου 5 nm, στα οποία δεν θα έχει γίνει συσσωμάτωση. Στην συνέχεια έγινε μελέτη μιας διαδικασίας με την οποία το προϊόν από τις παραπάνω μεθόδους μπορεί εύκολα να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η πρώτη μέθοδος αφορά την σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα. Η αντίδραση που χρησιμοποιήθηκε είναι η εξής:



Η γραμμομοριακή αναλογία Fe(II)/Fe(III) στο διάλυμα είναι 1 / 2 και το pH ίσο με 11-12. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας σύνθεσης προστέθηκε και ολεϊκό οξύ, το οποίο έχει ως ρόλο να προστατεύσει τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια μαγνητίτη από την οξειδωση και αυτά να έχουν καλή διασπορά και όχι συσσωμάτωση. Για να ληφθεί το δείγμα έγινε φυγοκέντρωση.

Η δεύτερη μέθοδος αφορά την σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου από οργανικό διάλυμα. Για να σχηματιστούν νανοσωματίδια με το επιθυμητό μέγεθος ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  και ως καρβονυλικός σίδηρος ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Για να ληφθεί το δείγμα έγινε φυγοκέντρωση.

Η μέθοδος που μελετήθηκε για την εύκολη είσοδο των παραγόμενων νανοσωματιδίων μαγνητίτη στον ανθρώπινο οργανισμό είναι η μεταφορά φάσης. Σε αυτή την διαδικασία έγινε ανάμειξη ενός διαλύματος νανοσωματιδίων μαγνητίτη με υδατικό διάλυμα α-κυκλοδεξτρίνης.

Η μορφολογία και η εν γένει μικροδομή των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε μέσω ανάλυσης των δειγμάτων με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Επίσης, η επαλήθευση σχηματισμού νανοσωματιδίων μαγνητίτη πραγματοποιήθηκε με ανάλυση των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

Στα αποτελέσματα που έδωσε η πρώτη μέθοδος σύνθεσης παρατηρείται ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μαγνητίτη 5 nm περίπου, στα οποία όμως υπάρχει συσσωμάτωση. Στα αποτελέσματα της δεύτερης μεθόδου

παρατηρείται ο σχηματισμός νανοσωματιδίων μαγνητίτη με καλή διασπορά και χωρίς συσσωμάτωση αλλά το μέγεθος το νανοσωματιδίων είναι μεγαλύτερο από το επιθυμητό (10 nm).

## ABSTRACT

In the present Diploma Thesis the composition of iron oxide nanoparticles from two methods, was realized. The objective was the formation of magnetite nanoparticles of 5nm, in which there is no aggregation. Then, there was done a study of a process with which the product of the above methods can easily enter the human body.

The first method regards the composition of magnetite nanoparticles from aqueous solution. The reaction that was used is:



The molecular ratio of Fe(II)/Fe(III) in the solution is  $\frac{1}{2}$  and the pH=11-12. During the process there was added oleic acid which role is to protect the formed magnetite nanoparticles from the oxidation and achieve a good dispersion and not aggregation. The sample was taken by centrifugation.

The second method regards the synthesis of iron oxide nanoparticles from organic solution. In order for the nanoparticles to form with the desired size, oxide of trimethylamine  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  was used as oxidant and iron pentacarbonyl  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  was used as carbonyl iron. The sample was taken by centrifugation.

The method that was studied for the easy entry of the produced magnetite nanoparticles in the human body is the phase transfer. In this process there was a mixture of a solution of magnetite nanoparticles with the aqueous solution of  $\alpha$ -cyclodextrin.

The morphology and the general microstructure of the formed nanoparticles was observed via analysis of the samples with Transmission electron microscopy (TEM) and with scanning electron microscope (SEM). Furthermore, the verification of the formation of magnetite nanoparticles was held via analysis of the samples with X-Ray Diffraction (XRD).

At the results that were given by the first method of synthesis, the formation of magnetite nanoparticles of 5 nm where there is aggregation, was observed. At the results that were given by the second method of synthesis, the formation of magnetite nanoparticles with good dispersion and without aggregation was observed. Moreover the size of the nanoparticles was bigger than the desired (10nm).

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>2</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</b>	<b>6</b>
<b>A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....</b>	<b>10</b>
1.1 Νανουλικά-Ιστορική αναδρομή.....	11
1.2 Εισαγωγή στα μαγνητικά νανოსωματίδια.....	13
1.3 Μέθοδοι παρασκευής.....	15
1.4 Φαινόμενα στην νανοκλίμακα.....	17
1.4.1 Όριο μονοπεριοχής.....	17
1.4.2 Το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού.....	18
1.5 Εφαρμογές.....	19
1.5.1 Οπτοηλεκτρονική .....	20
1.5.2 Νανοηλεκτρονική.....	20
1.5.3 Βιολογική σήμανση.....	20
1.5.4 Μαγνητικές εφαρμογές.....	21
1.5.5 Μόνιμοι μαγνήτες.....	21
1.5.6 Σιδηρομαγνητικά ρευστά.....	22
1.5.7 Κατάλυση.....	22
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ.....</b>	<b>24</b>
2.1 Εισαγωγή στα οξειδία του σιδήρου.....	25
2.2 Μαγνητική συμπεριφορά οξειδίων σιδήρου.....	26
2.3 Διαγράμματα οξειδίων σιδήρου.....	30
2.4 Αιματίτης.....	32
2.5 Βουσιτίτης.....	35
2.6 Άλλα σημαντικά ορυκτά του σιδήρου.....	36
2.7 Μαγνητίτης.....	37

<b>2.7.1</b>	Βασικές ιδιότητες μαγνητίτη.....	39
<b>2.7.2</b>	Χημικές ιδιότητες μαγνητίτη.....	39
<b>2.7.3</b>	Ορυκτολογικές φάσεις.....	40
<b>2.7.4</b>	Μαγνητικές ιδιότητες.....	41
<b>2.7.5</b>	Κοιτάσματα- Πηγές.....	41
<b>2.7.6</b>	Σύνθεση μαγνητίτη.....	42
<b>2.7.7</b>	Μέθοδοι παραγωγής μαγνητίτη.....	43
<b>2.7.8</b>	Εφαρμογές μαγνητίτη.....	45
<b>2.8</b>	Κυκλοδεξτρίνες.....	47
<b>2.8.1</b>	Δομή.....	47
<b>2.8.2</b>	Ιδιότητες.....	49
<b>2.8.3</b>	Φαρμακευτικές εφαρμογές.....	50
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ.....</b>		<b>53</b>
<b>3.1</b>	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	54
<b>3.2</b>	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	56
<b>3.3</b>	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	58
<b>Β ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΣΚΟΠΟΣ-ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....</b>		<b>63</b>
<b>4.1</b>	Σκοπός.....	64
<b>4.2</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα...64	
<b>4.3</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου από οργανικό διάλυμα.....	66

4.4 Μεταφορά φάσης (phase transfer) νανοσωματιδίων μαγνητίτη σταθεροποιημένων με ολεϊκό οξύ σε υδατικό διάλυμα α-κυκλοδεξτρίνης (α-CD).....	67
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>70</b>
5.1 Ταυτοποίηση του μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα.....	71
5.2 Μικροδομή του μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα.....	71
5.3 Ταυτοποίηση του υλικού από οργανικό διάλυμα.....	73
5.4 Μικροδομή του υλικού από οργανικό διάλυμα.....	74
5.5 Μικροδομή του υλικού μετά την μεταφορά φάσης.....	76
5.6 Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	77
5.7 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας.....	78
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>79</b>



A.  
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ  
ΜΕΡΟΣ

# Κεφάλαιο 1

## Μαγνητικά νανοσωματίδια

### Περίληψη

Το παρόν κεφάλαιο αρχίζει εξηγώντας τι είναι τα νανουλικά και κάνει μια σύντομη ιστορική αναδρομή πάνω σε αυτά. Κατόπιν, γίνεται μια εισαγωγή στα μαγνητικά νανοσωματίδια που είναι μια κατηγορία νανουλικών.

Στην συνέχεια, γίνεται αναφορά στις μεθόδους παρασκευής των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν να παραχθούν με βάση δύο προσεγγίσεις, την bottom-up και την top-down προσέγγιση.

Γίνεται αναφορά στα φαινόμενα στην νανοκλίμακα που επηρεάζουν τις ιδιότητες των μαγνητικών νανοσωματιδίων και πιο συγκεκριμένα αναλύεται το όριο μονοπεριοχής καθώς και το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού.

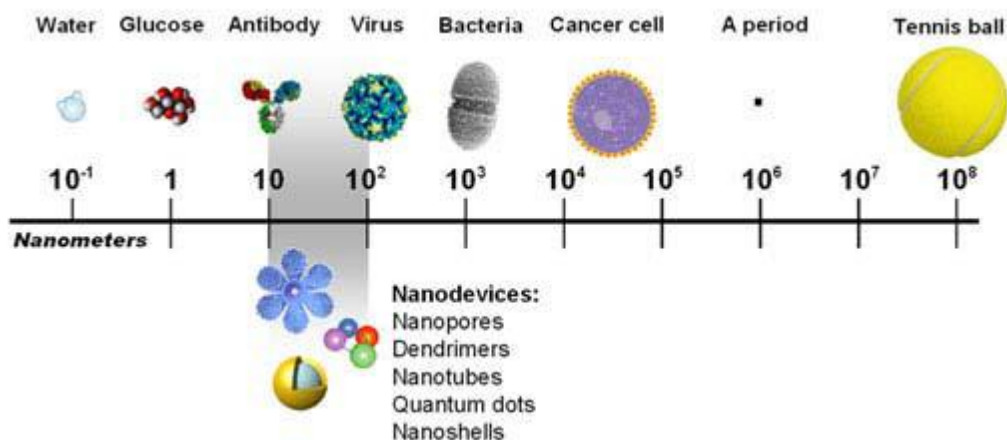
Τέλος, αναφέρονται οι εφαρμογές που βρίσκουν τα μαγνητικά νανοσωματίδια όπως η οπτοηλεκτρονική, η νανοηλεκτρονική, η βιολογική σήμανση, οι μαγνητικές εφαρμογές, στους μόνιμους μαγνήτες, στα σιδηρομαγνητικά ρευστά και στην κατάλυση.

# 1. Μαγνητικά νανοσωματίδια

## 1.1 Νανοϋλικά – Ιστορική αναδρομή

Οι φυσικές ουσίες οι οποίες έχουν τουλάχιστο τη μία από τις διαστάσεις τους μεταξύ 1 – 150 nm μπορούν να οριστούν ως νανοϋλικά. Οι ιδιότητες των νανοϋλικών μπορεί να διαφέρουν από εκείνες των ίδιων υλικών με διαστάσεις του μακρόκοσμου (μm και mm). Τα νανοϋλικά είναι οι δομικοί λίθοι της νανοτεχνολογίας και μπορούν να επεξεργαστούν με φυσικό ή με χημικό τρόπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές [1].

Αναφορικά, τα υλικά τα οποία αναφέρονται ως νανοϋλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : Η πρώτη κατηγορία αφορά τα φουλερένια τα οποία είναι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (φύλλα γραφίτη τα οποία διπλώνονται σχηματίζοντας σωλήνες ή σφαίρες) και η δεύτερη κατηγορία αφορά τα ανόργανα νανοσωματίδια τα οποία παρασκευάζονται από μέταλλα, ημιαγωγούς ή οξειδία μετάλλων [2].



Εικόνα 1.1 Νανοκλίμακα και Μακρόκοσμος [3].

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 κολλοειδών χρυσού (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.

Για την παρατήρηση και τη μέτρηση αυτών των μεγεθών χρησιμοποιήθηκε ένα υπερμικροσκόπιο (ultramicroscope) το οποίο βασίστηκε στη μέθοδο σκοτεινού πεδίου για να εντοπίσει και να μελετήσει σωματίδια μεγέθους πολύ μικρότερα του μεγέθους του μήκους κύματος φωτός. 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 Richard Feynman περιέγραψε μία διαδικασία με την οποία ήταν εφικτός ο χειρισμός μεμονωμένων ατόμων και μορίων.

Ο όρος νανοτεχνολογία ορίστηκε πρώτη φορά από τον Norio Taniguchi του πανεπιστημίου επιστημών του Τόκιο το 1974 ως εξής : Η νάνοτεχνολογία αφορά κυρίως την επεξεργασία, το διαχωρισμό και τη παραμόρφωση υλικών από ένα άτομο ή ένα μόριο. Επίσης το 1974 αναπτύχθηκε από τους Dr. Tuomo Suntola και τους συνεργάτες τους στη Φινλανδία, η μέθοδος εναπόθεσης ατομικών στρωμάτων που χρησιμοποιείται στα λεπτά υμένια.

Το 1980 ο όρος νανοτεχνολογία που είχε ως αντικείμενο τη μελέτη μεμονωμένων ατόμων και μορίων εξερευνήθηκε εις βάθος από τον Dr. K. Eric Drexler ο οποίος προήγαγε την τεχνολογική σημασία των συσκευών και φαινομένων της νανοκλίμακας μέσω διαφόρων ομιλιών και βιβλίων που εξέδωσε. Στη διάδοση του όρου ναντεχνολογία βοήθησε η γένεση της επιστήμης των cluster καθώς επίσης και η ανακάλυψη του μικροσκοπίου STM (Scanning Tunneling Microscope) που πραγματοποιήθηκε επίσης το 1980[4].

Σήμερα ως νανοτεχνολογία ορίζεται η δυνατότητα ελέγχου ή χειρισμού υλικών σε ατομική κλίμακα με στόχο την παραγωγή δομών με πρωτότυπες ιδιότητες και λειτουργίες οι οποίες οφείλονται στο μέγεθός τους, στο σχήμα τους ή στη σύνθεσή τους [5].

## **1.2 Εισαγωγή στα μαγνητικά νανοσωματίδια**

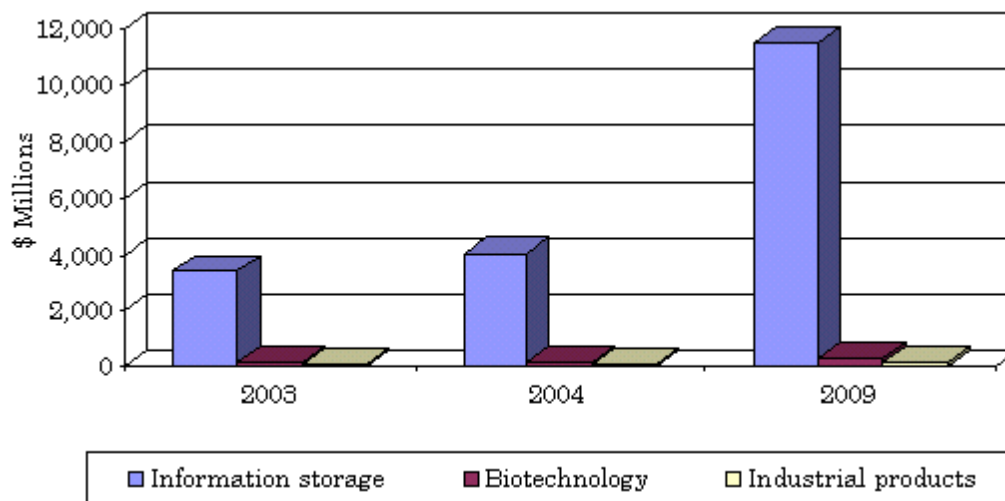
Από την αρχή του 21ου αιώνα, παρατηρείται ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για υλικά με δομικές μονάδες στη νανοκλίμακα. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται στα στατιστικά στοιχεία που δείχνουν ότι παγκοσμίως τα χρήματα που δαπανώνται στην έρευνα και την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας είναι παραπάνω από 8 δισεκατομμύρια \$ [6]. Η κυβέρνηση των Η.Π.Α. μόνο επενδύει πάνω από 1 δισεκατομμύριο \$ ετησίως [7]. Τα νανοϋλικά είναι ιδιαίτερα ελκυστικά λόγω των διαμορφούμενων φυσικών, ηλεκτρονικών, και μαγνητικών ιδιοτήτων ως συνέπεια της μείωσης του μεγέθους τους. Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών σχετίζεται τις περισσότερες φορές με επιφανειακά φαινόμενα ή αλλιώς με το υψηλό ποσοστό ατόμων που βρίσκονται στη επιφάνεια. Τα νανοδομημένα υλικά ήδη έχουν βρει εφαρμογές στους τομείς της ηλεκτρονικής, των βιοϊατρικών συσκευών, των ενεργειακών εφαρμογών, των στρατιωτικών χρήσεων και της διαχείρισης αποβλήτων. Ως παραδείγματα αναφέρονται ο σχεδιασμός ολοκληρωμένων κυκλωμάτων επεξεργαστών και μέσων αποθήκευσης σε υπολογιστές, η θεραπεία ασθενειών με στοχευόμενη μεταφορά των φαρμάκων στο σώμα ή η ανάπτυξη οπλικών συστημάτων και στρατιωτικών εφαρμογών. Γενικά, η νανοτεχνολογία μπορεί να προσφέρει νέα, χαμηλότερου κόστους, και αποδοτικότερα υλικά για μια σειρά υπαρχόντων διατάξεων καθώς επίσης τον σχεδιασμό και την κατασκευή νέων προϊόντων.

Μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες των νανοϋλικών είναι τα νανοσωματίδια. Ως νανοσωματίδια ορίζονται τα στερεά που όλες τους οι διαστάσεις βρίσκονται στην νανοκλίμακα δηλαδή κάτω από τα 100 nm [8]. Συνήθως είναι σφαιρικά σωματίδια που έχουν διάμετρο 20 nm ή λιγότερο. Σε αυτές τις διαστάσεις, ένα μεγάλο μέρος των ατόμων του σωματιδίου είναι κοντά στην επιφάνεια γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μοναδικών ιδιοτήτων που δεν συναντώνται από το ίδιο υλικό στην συμπαγή (bulk) μορφή του. Υπολογίζεται ότι για νανοσωματίδια 3 nm το 60% των ατόμων τους βρίσκονται στην επιφάνεια τους.

Στα νανοσωματίδια συναντώνται διαφορετικές ιδιότητες (οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, χημικές και μηχανικές) από το αντίστοιχο συμπαγές (bulk) υλικό διότι σε αυτές τις διαστάσεις αρχίζουν να επικρατούν κβαντικά φαινόμενα καθώς ο λόγος της επιφάνειας με τον όγκο αυξάνεται. Με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας τα άτομα της επιφάνειας του σωματιδίου αποτελούν ένα σημαντικό μέρος του συνόλου και καθορίζουν σε μεγάλο ποσοστό τις ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Παράλληλα, η αλληλεπίδραση με γειτονικά άτομα του ιδίου ή διαφορετικού υλικού μπορεί να οδηγήσει σε μια συνισταμένη ιδιοτήτων που εμφανίζονται μακροσκοπικά. Η αύξηση της επιφάνειας από μόνη της κάνει τα νανοσωματίδια πολύ ενδιαφέροντα στον βιομηχανικό τομέα, καθώς η μεγάλη περιοχή επιφανείας είναι βασικός παράγοντας σε διατάξεις όπως τα ηλεκτρόδια ή οι καταλύτες. Ωστόσο, ο συνδυασμός κβαντικών φαινομένων και ιδιοτήτων συμπαγών υλικών που

συνυπάρχουν στα νανοσωματίδια, αποτελούν ένα ανεξερεύνητο και ως εκ τούτου πολλά υποσχόμενο πεδίο από ερευνητική και πρακτική σκοπιά.

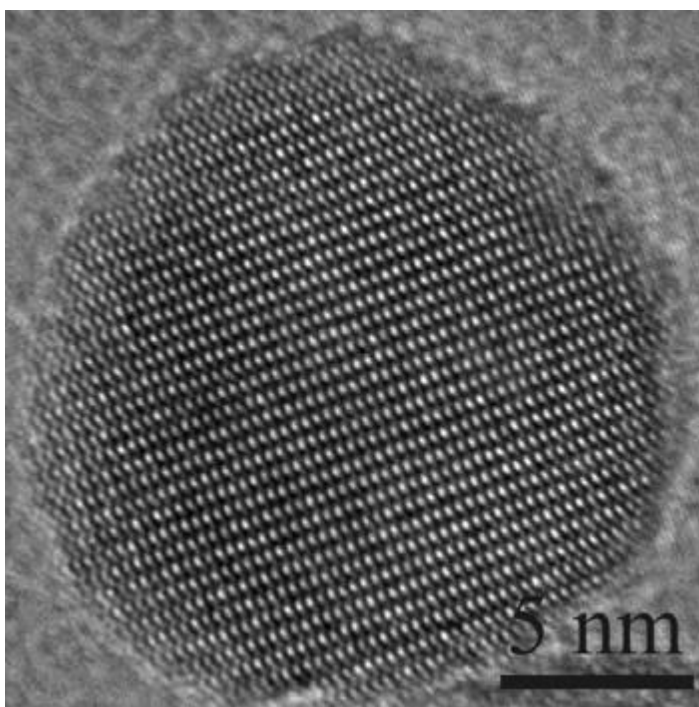
Σημαντική κατηγορία από άποψη ερευνητική αλλά και εμπορικού ενδιαφέροντος αποτελούν τα μαγνητικά νανοσωματίδια δηλαδή εκείνα στα οποία το ένα τουλάχιστον συστατικό είναι μέταλλο με μαγνητικές ιδιότητες Fe, Co και Ni. Τα πτωτικά αυτά στοιχεία παρουσιάζουν μία μεγάλη ποικιλία οξειδίων και κραμάτων με άλλα μέταλλα. Επομένως, ανάλογα με την εφαρμογή υπάρχει μεγάλο πεδίο για την επιλογή του κατάλληλου υλικού με τις επιθυμητές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, για μόνιμους μαγνήτες και μέσα εγγραφής επιδιώκονται σκληρά μαγνητικά υλικά, για αισθητήρες μαλακές μαγνητικές δομές με υψηλές μαγνητίσεις, ενώ για φαρμακευτικές εφαρμογές βιοσυμβατές φάσεις με δυνατότητα ενσωμάτωσης λειτουργικών ομάδων. Στην πράξη, ωστόσο, υπεισέρχονται και οικονομικοί παράγοντες όπως το κόστος της πρώτης ύλης αλλά και το κόστος μετατροπής της σε νανοσωματίδια με συγκεκριμένο μέγεθος, σχήμα και μονοδιασπορά. Παρόλα αυτά η παγκόσμια αγορά μαγνητικών νανουλικών προβλέπεται να παρουσιάσει μια μεγάλη άνθηση στα επόμενα χρόνια σε όλους τους τομείς των εφαρμογών τους [5]. (Εικόνα 1.2)



Εικόνα 1.2: Παγκόσμια αγορά μαγνητικών νανουλικών ανά εφαρμογή.

Η συνηθέστερη μορφή νανοσωματιδίων είναι αυτά του σιδήρου, που συνδυάζουν τις πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες, την βιοσυμβατότητα και το σχετικά χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλα υλικά. Ωστόσο, ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα του μεταλλικού σιδήρου ιδιαίτερα όταν βρίσκεται σε μικρές διαστάσεις είναι η χημική δραστηριότητά του και η εύκολη οξείδωση του στην ατμόσφαιρα. Για τον πρακτικό αυτό λόγο συνήθως χρησιμοποιούνται-επιλέγονται τα οξειδιά του με δομή σπινελίου που έχουν λίγο υποδεέστερες μαγνητικές ιδιότητες αλλά πολύ μεγάλη σταθερότητα (Εικόνα 1.3).

Τα νανοσωματίδια οξειδίων του Fe αποτελούν την πιο διαδεδομένη μορφή μαγνητικών νανοσωματιδίων, καθώς συνδυάζουν τις πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες με την ευκολία σύνθεσής τους σε διάφορα μεγέθη και διαμορφώσεις. Στην πραγματικότητα η επιλογή τους οφείλεται στη χημική τους σταθερότητα, σε σύγκριση με την ακαριαία και πλήρη οξείδωση του μεταλλικού Fe, σε αυτές τις διαστάσεις. Σε άλλες περιπτώσεις η επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων απαιτεί πιο σύνθετες δομές ή ακόμα και διφασικά συστήματα. Η δραστηριότητα του σιδήρου αυτήν την φορά αποτελεί πλεονέκτημα καθώς σχηματίζει ένα μεγάλο εύρος απλών και πιο σύνθετων κραμάτων με τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα.



Εικόνα 1.3: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας HRTEM νανοσωματιδίου μαγνητίτη [10].

### **1.3 Μέθοδοι παρασκευής**

Διάφορες φυσικές και χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την σύνθεση νανοσωματιδίων. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν η εξάχνωση μετάλλων, η άλεση σε σφαιρόμυλο και η ηλεκτραπόθεση, που αποδίδουν νανοσωματίδια υψηλής καθαρότητας και εφαρμόζονται ήδη στην παραγωγή βιομηχανικής κλίμακας. Τα μειονεκτήματα των φυσικών μεθόδων είναι ο

μέτριος έλεγχος του μεγέθους και η αδυναμία σύνθεσης μονοδιασπαρμένων νανοσωματιδίων.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να παραχθούν βάσει δυο προσεγγίσεων της "top-down" και της "bottom-up". Στην "bottom-up" προσέγγιση τα νανοσωματίδια δημιουργούνται άτομο-άτομο. Διάφορες στρατηγικές είναι δυνατές να παραγάγουν τέτοια υλικά, κυρίως χημική σύνθεση, αυτό-οργάνωση, και τοποθέτηση μεμονωμένων νανοσωματιδίων σε μήτρες. Οι χημικές μέθοδοι βασίζονται κυρίως στην χημεία κολλοειδών συστημάτων και οργανομεταλλικών ενώσεων.

Η αξιοποίηση τους τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει στην σύνθεση μεγάλη 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, μια μεγάλων διαστάσεων δομή μειώνεται βαθμιαία έως ότου η δομική μονάδα βρεθεί στην 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 και χημικομηχανικής σύνθεσης.

Ωστόσο, οι περισσότερες από τις μεθόδους που αναφέρονται έχουν κυρίως ερευνητικό χαρακτήρα και σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε βιομηχανική κλίμακα παρά μόνο σε 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 μεγάλη κλίμακα 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 χημικές αντιδράσεις στην υγρή φάση ή σε κολλοειδή μέσα διασποράς, που περιλαμβάνει τα ελεγχόμενα φαινόμενα κατακρήμνισης (bottom-up προσέγγιση).
- Μηχανικές διαδικασίες άλεσης (top-down προσέγγιση).



Η μηχανική άλεση αν και θεωρείται αργή διαδικασία και απαιτεί σχετικά μεγάλες εγκαταστάσεις διαθέτει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως: μέγιστη απόδοση μετατροπής λόγω της μεγάλης τεχνολογικής εμπειρίας που υπάρχει και την απλότητα της που ισοδυναμεί με απόλυτο έλεγχο κάθε σταδίου παραγωγής.

#### **1.4 Φαινόμενα στην νανοκλίμακα**

Η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων σχετίζεται τις περισσότερες φορές με επιφανειακά φαινόμενα ή αλλιώς με το υψηλό ποσοστό ατόμων που βρίσκονται στη επιφάνεια. Το μέγεθος με την μεγαλύτερη μεταβολή στα νανοσωματίδια σε σχέση με τα συμβατικά υλικά είναι η ειδική επιφάνεια ή λόγος επιφάνειας προς όγκο. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια αποτελεί από μόνη της μια χρήσιμη ιδιότητα σε πολλές εφαρμογές (καταλύτες, μεμβράνες, φίλτρα, πυκνωτές), όπου η απόδοση κάποιων αντιδράσεων είναι ανάλογη της διαθέσιμης επιφάνειας. Η μεγάλη ενέργεια ελεύθερης επιφάνειας που υπάρχει στα νανοσωματίδια οδηγεί και σε μια σειρά άλλων ιδιοτήτων, εκτός από την αύξηση της χημικής δραστηριότητας, ανάλογα με το υλικό και τον μηχανισμό μετατροπής της ενέργειας. Τα είδη των φαινομένων που καθορίζουν τις μαγνητικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων είναι εκείνα, που οφείλονται κυρίως στον περιορισμό του μεγέθους και τα επιφανειακά.

Επιπλέον, έχουν αναφερθεί άλλα μακροσκοπικά φαινόμενα που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων όμοιας ή διαφορετικής φάσης και θερμική κίνηση. Τα φαινόμενα μεγέθους συνήθως αποδίδονται σε κβαντικούς περιορισμούς των ηλεκτρονίων. Στα φαινόμενα που έχουν σχέση με τον περιορισμό του μεγέθους εντάσσεται το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού και το όριο μαγνητικής μονοπεριοχής. Στα επιφανειακά φαινόμενα εντάσσονται αυτά που έχουν να κάνουν με την μεγάλη αναλογία επιφάνειας – όγκου όπως και σε αυτά που έχουν να κάνουν με το χημικό περιβάλλον (πχ οργανικά στρώματα).

##### **1.4.1 Όριο μονοπεριοχής**

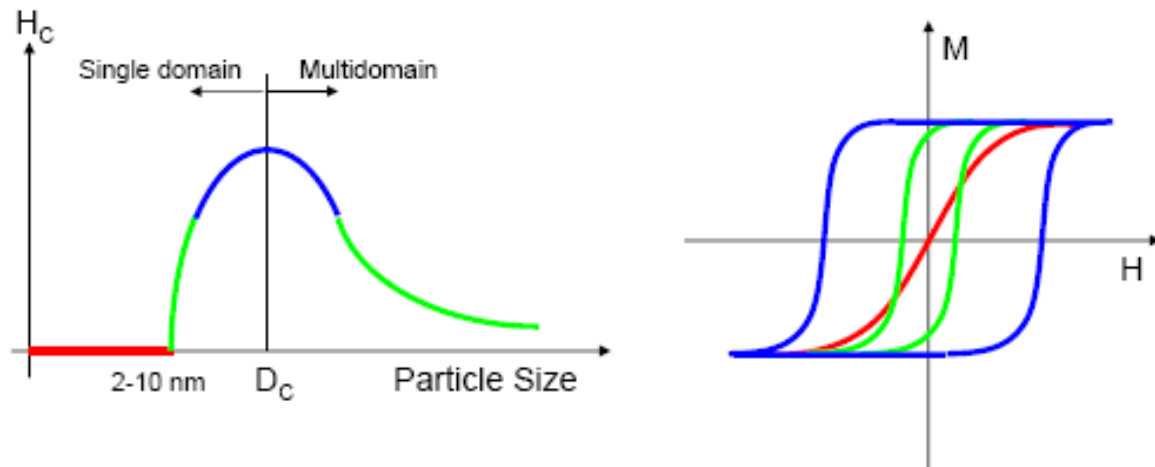
Το όριο μαγνητικής μονοπεριοχής, είναι μια κρίσιμη ακτίνα κάτω από την οποία η ενέργεια σχηματισμού του τοιχώματος είναι μεγαλύτερη από εκείνη που απαιτείται για να διατηρηθεί η εξωτερική μαγνητοστατική ενέργεια μιας μονοπεριοχής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μαγνητικές ιδιότητες όπως το συνεκτικό πεδίο να αποκτούν μέγιστη τιμή γύρω από αυτή την κρίσιμη ακτίνα (Εικόνα 1.4). Ανάλογα με το είδος του υλικού η κρίσιμη ακτίνα κυμαίνεται σε μερικές δεκάδες nm και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες ανισοτροπίας.

Η κρίσιμη ακτίνα μονοπεριοχής ενός προσεγγιστικά σφαιρικού σωματιδίου  $r_c$  δίνεται από την εξίσωση της μαγνητοστατικής ενέργειας με την ενέργεια τοιχώματος και είναι [11]:

$$r_c \approx 9 (AK_u)^{1/2} / \mu_0 M_s^2$$

οπού  $A$  η σταθερά ανταλλαγής,  $K_u$  η σταθερά ανισορροπίας,  $\mu_0$  η μαγνητική διαπερατότητα στο κενό και  $M_s$  η μαγνήτιση κόρου. Τυπικές τιμές της  $r_c$  είναι περίπου 15 nm για το Fe, 35 nm για το Co, 30 nm για το  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ενώ για το SmCo<sub>5</sub> είναι αρκετά μεγάλη και φτάνει τα 750 nm [12].

Πρέπει να τονίσουμε ότι η κρίσιμη ακτίνα μονοπεριοχής ισχύει μόνο για σφαιρικά και μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια, καθώς οι αλληλεπιδράσεις και η απόκλιση σχήματος αυξάνουν αυτή την τιμή.



Εικόνα 1.4: Μέγεθος σωματιδίου και μαγνητικές ιδιότητες.

### 1.4.2 Το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού

Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι μια μορφή του μαγνητισμού, που εμφανίζεται σε μικρά σιδηρομαγνητικά ή σιδηριμαγνητικά νανοσωματίδια (κάτω από 10-20 nm). Με μείωση του μεγέθους του σωματιδίου η θερμική ενέργεια ξεπερνάει το φράγμα ανάμεσα σε δύο ενεργειακά ισοδύναμες διευθύνσεις εύκολου μαγνητισμού και η μαγνήτιση μπορεί πλέον να στραφεί ελεύθερα. Σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα των σωματιδίων συμπεριφέρεται σαν παραμαγνητικό υλικό, ωστόσο η μαγνήτιση των νανοσωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί ως μια γιγαντιαία μαγνητική ροπή με το άθροισμα όλων των επιμέρους μαγνητικών ροπών να μεταφέρονται από τα άτομα των νανοσωματιδίων. Μακροσκοπικά η συμπεριφορά ενός υπερπαραμαγνητικού υλικού περιγράφεται από το νόμο Curie για χαμηλά

εξωτερικά πεδία και τον νόμο Langevin σε όλα τα πεδία, η μαγνήτιση του είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας και δεν έχει υστέρηση, όπως ακριβώς τα παραμαγνητικά υλικά. Αντίθετα, το μέγεθος της μαγνήτισης είναι πολύ υψηλότερο και προσεγγίζει σιδηρομαγνητικά ή σιδηριμαγνητικά υλικά.

Καθώς ο υπερπαραμαγνητισμός σχετίζεται άμεσα με την ισορροπία μαγνητικής και θερμικής ενέργειας, είναι φαινόμενο που συναντάται σε ένα περιορισμένο πεδίο θερμοκρασιών. Κάτω από ορισμένη θερμοκρασία η θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή για να επιτρέψει την εύκολη περιστροφή των σπιν με αποτέλεσμα να εμφανίζεται υστέρηση και συνεκτικό πεδίο. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία μετάβασης και κάτω από αυτήν τα σωματίδια αν και παραμένουν εντός μιας μαγνητικής περιοχής, συμπεριφέρονται σιδηρομαγνητικά.

Ο υπερπαραμαγνητισμός εμφανίζεται σε νανοσωματίδια τα οποία είναι μιας περιοχής (single-domain), δηλαδή αποτελείται από μια μαγνητική περιοχή. Αυτό είναι εφικτό όταν η διάμετρός τους είναι κάτω από 3-50 nm, ανάλογα με τα υλικά.

## **1.5 Εφαρμογές**

Τα νανοσωματίδια όπως αναφέρθηκε, εμφανίζουν μοναδικές ηλεκτρονικές, οπτικές, μαγνητικές κ.α. ιδιότητες, οι οποίες αξιοποιούνται σε καινοτόμες διατάξεις συσκευών υψηλής τεχνολογίας. Επιπλέον, λόγω του συγκρίσιμου μεγέθους των νανοσωματιδίων με τα βιολογικά μόρια, αναπτύσσονται ταχύτατα οι βιοαναλυτικές εφαρμογές των μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωματιδίων, όπως οι εξαιρετικής ακρίβειας χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες και η σήμανση βιομορίων. Λόγω της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας τα νανοσωματίδια ορισμένων υλικών έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί ως καταλυτικά μέσα αντιδράσεων στη χημική βιομηχανία καθώς και για περιβαλλοντικούς σκοπούς όπως στην τεχνολογία καθαρισμού αποβλήτων και νερού. Σε αυτές τις περιπτώσεις συχνά επιδιώκεται η ταυτόχρονη εκμετάλλευση και άλλων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων για την βελτίωση της απόδοσης κατάλυσης (οπτικές ιδιότητες) ή για υποβοήθηση άλλων σταδίων της διαδικασίας (μαγνητικός διαχωρισμός). Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται ενδεικτικά διάφορες εφαρμογές των νανοσωματιδίων στους προαναφερθέντες τομείς.

### **1.5.1 Οπτοηλεκτρονική**

Οι εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες φωτοφωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας των ημιαγώγιμων νανοσωματιδίων αξιοποιούνται σε ποικίλες οπτοηλεκτρονικές διατάξεις [13]. Για παράδειγμα, κατασκευάζονται δίοδοι εκπομπής φωτός με ακτινοβολούντα στοιχεία στρώματα κολλοειδών ημιαγώγιμων νανοσωματιδίων, οι οποίες λειτουργούν υπό χαμηλή τάση και με ρυθμιζόμενο εκπεμπόμενο μήκος κύματος (από κόκκινο σε κίτρινο) μεταβάλλοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα ημιαγώγιμα νανοσωματίδια είναι επίσης ιδανικά για χρήση σε laser λόγω των διακριτών ενεργειακών σταθμών που παρουσιάζουν.

### **1.5.2 Νανοηλεκτρονική**

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 [14]. Το τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (single electron transistor, SET) υλοποιείται με τη σύνδεση ενός ή περισσοτέρων 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 ημιαγώγιμα νανοσωματίδια, μεμονωμένα ή σε διάταξη, τα οποία εμφανίζουν φαινόμενα διακριτής φόρτισης των νανοκρυσταλλιτών έχουν χρησιμοποιηθεί σε τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου.

### **1.5.3 Βιολογική σήμανση**

Ημιαγώγιμα και μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοαναλυτικές εφαρμογές [15]. 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 πλασμονικής απορρόφησης, δεν είναι τοξικά, δεν φωτοαποσυντίθενται και έχουν μεγάλο χρόνο ζωής.

#### **1.5.4 Μαγνητικές εφαρμογές**

Αξιζει 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 [16] στους μόνιμους μαγνήτες και τα σιδηρομαγνητικά ρευστά.

#### **1.5.5 Μόνιμοι μαγνήτες**

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 [17]. 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 νανোসύνθετων μαγνητικών υλικών. Οι νανোসύνθετοι 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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  και  $\text{Fe}$  ή  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  καθώς και τα νανοσωματίδια  $\text{FePt}$  σε ανάμιξη με  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . 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 νανোসύνθετους μαγνήτες τα νανοσωματίδια μιας φάσης  $\text{Fe}$  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.

### **1.5.6 Σιδηρομαγνητικά ρευστά (ferrofluids)**

Τα σιδηρομαγνητικά ρευστά είναι κολλοειδή αιωρήματα που αποτελούνται από σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια που διασπείρονται σε ένα υγρό μέσο, συνήθως οργανικό διαλύτη ή νερό [17]. Τα σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια είναι επικαλυμμένα με μια τασιενεργή ουσία 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.

### **1.5.7 Κατάλυση**

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια ενδιαφέρουν όλο και περισσότερο τους επιστήμονες 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 τροποποίησης της επιφάνειάς τους [18]. Μεταλλικά νανοσωματίδια, ιδιαιτέρως Pt επικαλυμμένα με οργανικά μόρια [19] είναι ιδιαιτέρως ενεργά.

Ο μαγνητικός διαχωρισμός για την ανάκτηση των καταλυτών έχει διευκολύνει αρκετά την διαδικασία, σε σχέση με μεθόδους διήθησης και φυγοκέντρησης με παράλληλη βελτίωση της απόδοσης. Το ζητούμενο είναι το καταλυτικό υλικό να συνδυάζει καλή διασπορά και δραστηριότητα 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 συμπλόκων 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 αυτοφυσικές 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  $TiO_2$ .

# Κεφάλαιο 2

## Οξειδία του σιδήρου

### Περίληψη

Το παρόν κεφάλαιο αναφέρεται στα οξειδία του σιδήρου. Αρχικά γίνεται μια εισαγωγή και μια αναφορά ποιά είναι αυτά. Μελετάται η μαγνητική συμπεριφορά των οξειδίων του σιδήρου και χωρίζονται σε 3 κατηγορίες. Τα διαμαγνητικά τα παραμαγνητικά και τα σιδηρομαγνητικά. Υπάρχουν μερικά διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των οξειδίων του σιδήρου που περιγράφουν το σύστημα Fe-O.

Στην συνέχεια γίνεται αναφορά σε μερικά βασικά οξειδία του σιδήρου όπως ο αιματίτης, ο βουσιτίτης και μετά γίνεται μια ανάλυση για τον μαγνητίτη, το οξείδιο το οποίο απασχολεί κυρίως αυτή την διπλωματική εργασία. Αναφέρονται οι βασικές, οι χημικές, και οι μαγνητικές ιδιότητες του, οι ορυκτολογικές φάσεις του. Γίνεται μια αναφορά για τις πηγές και τα κοιτάσματα του μαγνητίτη και για την σύνθεση αυτού του οξειδίου. Γίνεται μελέτη των μεθόδων παραγωγής όπως η μέθοδος αέριας φάσης, η μέθοδος υδατικών διαλυμάτων, η μέθοδος δυο φάσεων, οι μέθοδοι sol-gel καθώς και οι υδροθερμικές μέθοδοι υψηλής πίεσης. Τέλος όσο αφορά τον μαγνητίτη αναφέρεται που βρίσκουν εφαρμογή τα νανοσωματίδια του μαγνητίτη.

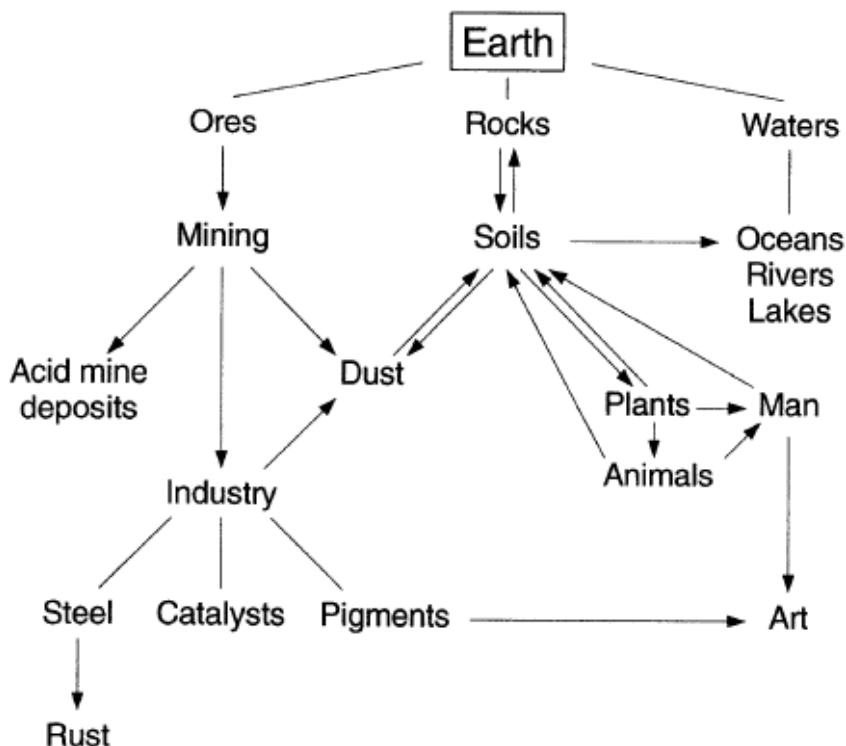
Τελικά γίνεται μια σύντομη αναφορά και στις κυκλοδεξτρίνες, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα παρουσιάζεται η δομή τους, μερικές ιδιότητες καθώς και που βρίσκουν εφαρμογή στην φαρμακευτική.



## 2.Οξειδία του Σιδήρου

### 2.1Εισαγωγή στα οξειδία του Σιδήρου

Τα οξειδία του σιδήρου αποτελούν συνήθως χημικές ενώσεις οι οποίες είναι πολύ διαδεδομένες στη φύση και μπορούν εύκολα να παρασκευασθούν στο εργαστήριο. Αρχικώς, η δημιουργία οξειδίων του τρισθενούς σιδήρου συνεπάγεται την οξειδωση των μαγματικών πετρωμάτων, κυρίως στην επιφάνεια της γης, τόσο σε γήινο όσο και σε θαλασσινό περιβάλλον. Ουσιαστικά έχουμε την οξειδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή, μέσα από διάφορες βιολογικές διεργασίες. Τα φυσικά οξειδία του Fe αποτελούνται από ένα συνδυασμό ενός ή περισσότερων οξειδίων δισθενούς ή τρισθενούς Fe και ξένων προσμίξεων όπως είναι το Mn, η άργιλος και τα οργανικά συστατικά. Τα συνθετικά οξειδία του Fe παράγονται από διάφορες πρώτες ύλες και οι τύποι τους εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία, τη χημική κατεργασία και την έκταση της ανάμειξης [20].



Εικόνα 2.1: Τα οξειδία του σιδήρου στο παγκόσμιο σύστημα

<i>Oxide-hydroxides and hydroxides</i>	<i>Oxides</i>
Goethite $\alpha$ -FeOOH	Hematite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lepidocrocite $\gamma$ -FeOOH	Magnetite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> O <sub>4</sub> )
Akaganéite $\beta$ -FeOOH	Maghemite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schwertmannite Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> · n H <sub>2</sub> O	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ -FeOOH	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Feroxyhyte $\delta'$ -FeOOH	Wüstite FeO
High pressure FeOOH	
Ferrihydrite Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	
Bernalite Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	
Green Rusts Fe <sub>x</sub> <sup>III</sup> Fe <sub>y</sub> <sup>II</sup> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ; A <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> ; 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	

Εικόνα 2.2: Τα οξειδία του σιδήρου

## 2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Τα ηλεκτρόνια των ιόντων των ορυκτών, επειδή περιστρέφονται περί τον άξονά τους παράλληλα με την κίνησή τους επί τροχιών εντός ηλεκτρικού πεδίου, έχουν μαγνητική ροπή (magnetic moments). Ο μαγνητισμός ενός ορυκτού αποτελεί ατομική ιδιότητα, η οποία εξαρτάται κυρίως από την ιδιοστροφορμή των ηλεκτρονίων. Όταν οι ιδιοστροφορμές δύο ηλεκτρονίων είναι αντίθετες, η μαγνητική ροπή είναι μηδενική αφού υπάρχει αλληλοαναιρέση των ιδιοστροφορμών. Αντίθετα, όταν οι ιδιοστροφορμές είναι παράλληλες οι μαγνητικές ροπές προστίθενται. Τα ορυκτά όταν βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο επηρεάζονται κατά διαφορετικό βαθμό, που εκφράζεται με τη καλούμενη μαγνητική επιδεκτικότητα αυτών, και με βάση αυτήν διακρίνονται σε:

- Διαμαγνητικά
- Παραμαγνητικά
- Σιδηρομαγνητικά

### ΔΙΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ

Διαμαγνητικά είναι τα ορυκτά οι κρύσταλλοι των οποίων περιέχουν χημικά στοιχεία, που τα ηλεκτρόνιά τους έχουν ιδιοστροφορμές(spins)

αντίθετες(ισορροπημένες). Εμφανίζονται με μικρή ή μηδενική μαγνητική ευαισθησία και απωθούνται ελαφρά από μαγνητικό πεδίο.

Διαμαγνητικά σώματα είναι ο ασβεστίτης, το ορυκτό άλας ή αλίτης  $\text{NaCl}$ , ο χαλαζίας  $\text{SiO}_2$ , ο αλβίτης  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , η γύψος  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ο απατίτης  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , τα μέταλλα  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Bi}$  καθώς επίσης τα ορυκτά που οι κρύσταλλοί τους σχηματίζονται με δυνάμεις ομοιοπολικού δεσμού ή έχουν ιόντα με διαμόρφωση ίδια με εκείνη που έχουν τα ευγενή αέρια.

## **ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ**

Παραμαγνητικά είναι τα ορυκτά οι κρύσταλλοι των οποίων περιέχουν ιόντα που χαρακτηρίζονται από παράλληλη ταξινόμηση ιδιοστροφορμών (spins). Η δομή των ορυκτών αυτών χαρακτηρίζεται από τυχαία διευθέτηση των μαγνητικών διπόλων. Έχουν μικρή μαγνητική επιδεκτικότητα και έλκονται ελαφρά από μαγνητικό πεδίο.

Ως παραδείγματα παραμαγνητικών ορυκτών αναφέρονται ο αυγίτης (πυρόξενος)  $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$ , ο ολιβίνης  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ , ο βιοτίτης  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ .

Μεγάλη σημασία στο μαγνητισμό των ορυκτών έχει η παρουσία στη σύστασή τους ορισμένων στοιχείων μετάπτωσης όπως  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  και  $\text{Ti}$  και σε λιγότερο βαθμό  $\text{V}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  και  $\text{Cu}$ , τα οποία, λόγω της ηλεκτρονικής τους διαμόρφωσης, είναι από τα πιο μαγνητικά.

Τα περισσότερα μαγνητικά υλικά που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι παραμαγνητικά τα οποία έχουν υποβληθεί σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τμήμα των μαγνητικών διπόλων ευθυγραμμίζεται με το μαγνητικό πεδίο και έτσι καθίστανται μαγνητικά. Μετά, όμως, την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου χάνουν τον μαγνητισμό τους.

## **ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ**

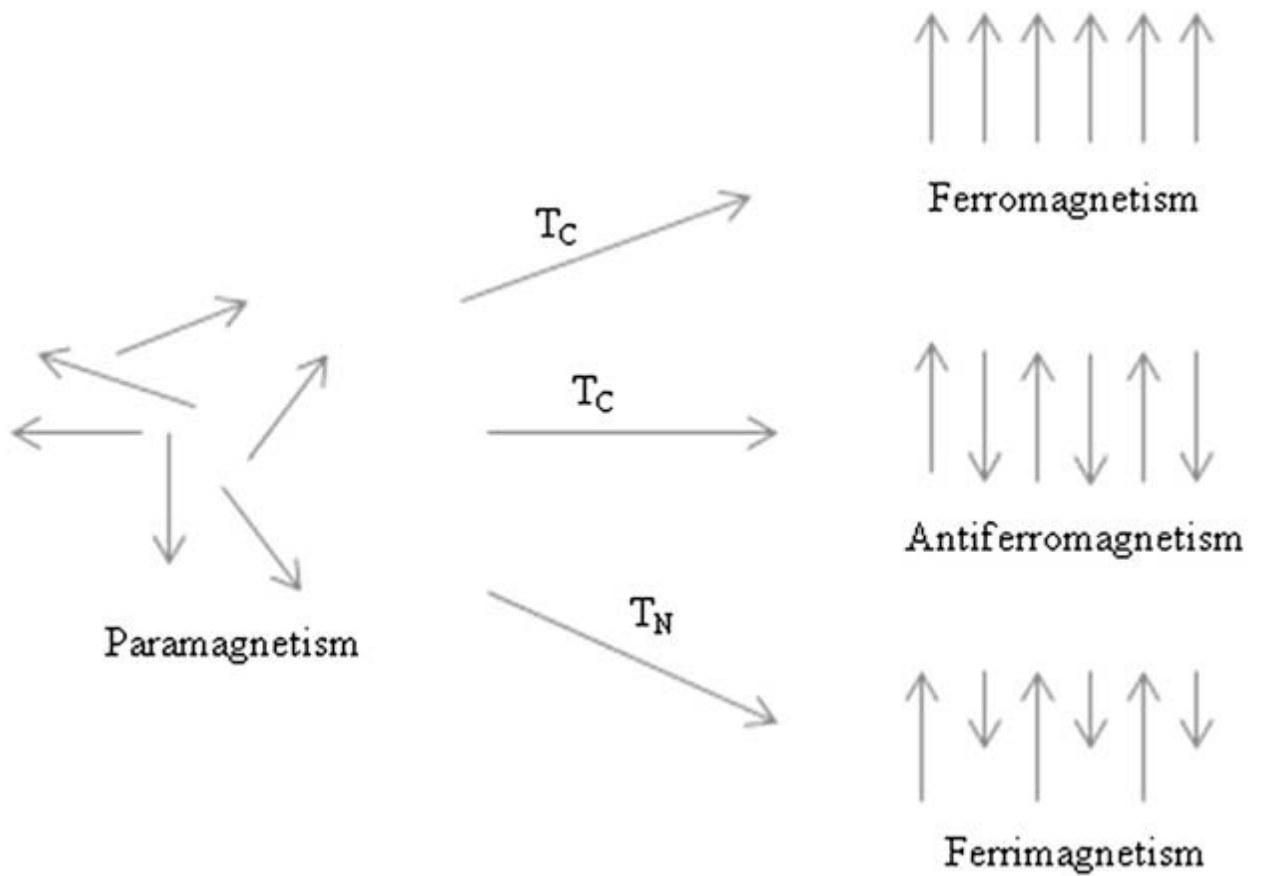
Σε αντίθεση με τα παραμαγνητικά, τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά μαγνητίζονται έντονα όταν βρεθούν σε μαγνητικό πεδίο, αλλά διατηρούν το μαγνητισμό τους και μετά την απομάκρυνσή του πεδίου. Με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία Curie, την κρίσιμη θερμοκρασία μετατροπής ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σε παραμαγνητικό, τα σιδηρομαγνητικά υλικά χάνουν το μόνιμο μαγνητισμό τους και μεταπίπτουν σε παραμαγνητικά. Η θερμοκρασία Curie για το μεταλλικό σίδηρο είναι  $770^\circ\text{C}$  και για το μαγνητίτη  $580^\circ\text{C}$ .

Τα φυσικά σιδηρομαγνητικά σώματα είναι λίγα όπως ο μαγνητίτης, ο μαγνητοπυρίτης και ο μαγκεμίτης, μια αλλοτροπική μορφή του αιματίτη ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Οι κοινοί μαγνήτες δεν είναι φυσικοί. Είναι κράματα τα οποία έχουν επιβληθεί ισχυρά μαγνητικά πεδία. Τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά διακρίνονται

στην πραγματικότητα σε δύο ομάδες, τα σιδηρο( $\text{Fe}^{2+}$ )μαγνητικά και τα σιδηρι( $\text{Fe}^{3+}$ )μαγνητικά με βάση τον παράλληλο ή αντιπαράλληλο ευθυγραμμισμένο προσανατολισμό των μαγνητικών διπόλων.

Οι μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών έχουν μεγάλη σημασία όχι μόνο για την μακροσκοπική αναγνώριση αυτών αλλά και για το διαχωρισμό από μείγμα, των διαμαγνητικών και παραμαγνητικών, όπως επίσης και των παραμαγνητικών ορυκτών μεταξύ τους με τη βοήθεια ειδικών μαγνητικών συσκευών (μαγνητικοί διαχωριστές). Ο μαγνητισμός των σιδηρομαγνητικών ορυκτών συστατικών των πετρωμάτων επιτρέπει τη μελέτη του γήινου μαγνητικού πεδίου παλαιότερων εποχών γνωστού ως παλαιομαγνητισμού.

Το άτομο του σιδήρου έχει έντονη μαγνητική συμπεριφορά εξαιτίας των τεσσάρων ασύζευκτων ηλεκτρονίων στο 3d τροχιακό. Όταν οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από άτομα σιδήρου, διαφορετικές μαγνητικές ομάδες μπορούν να διαμορφωθούν όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3. Στην παραμαγνητική ομάδα οι μεμονωμένες ατομικές μαγνητικές ροπές είναι τυχαία ταξινομημένες μεταξύ τους και ο κρύσταλλος έχει μηδενική μαγνητική ροπή. Αν ο κρύσταλλος αυτός βρεθεί σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, κάποιες από αυτές τις ροπές θα ευθυγραμμιστούν και ο κρύσταλλος θα αποκτήσει μια μικρή μαγνητική ροπή. Σε έναν σιδηρομαγνητικό(ferromagnetic) κρύσταλλο, όλες οι μεμονωμένες ροπές ευθυγραμμίζονται ακόμα και χωρίς εξωτερικό πεδίο. Αντίθετα, ένας σιδηριμαγνητικός(ferrimagnetic) κρύσταλλος έχει μια μαγνητική ροπή από δυο διαφορετικούς τύπους ατόμων, με ροπές διαφορετικών μεγεθών, οι οποίες ταξινομούνται αντιπαράλληλα. Αν οι αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές είναι ίδιου μεγέθους τότε ο κρύσταλλος είναι αντισιδηρομαγνητικός και δεν έχει μαγνητική ροπή. [21],[22]



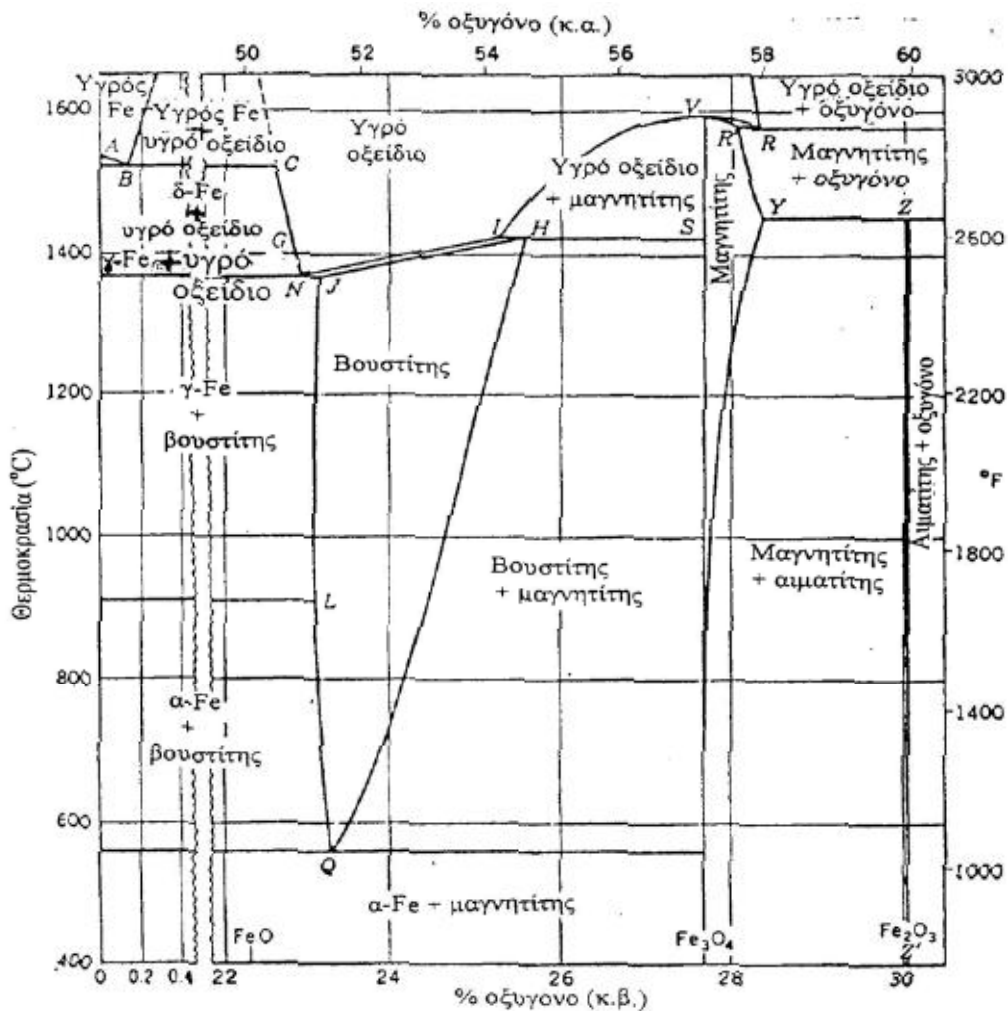
Εικόνα 2.3: Ευθυγράμμιση μεμονωμένων ατομικών μαγνητικών ροπών σε διαφορετικά είδη υλικών [21].

Όπου  $T_C$ : Θερμοκρασία Curie για σιδηρομαγνητικές και σιδηριμαγνητικές ουσίες.

Όπου  $T_N$ : Θερμοκρασία Neel για αντισιδηρομαγνητικές ουσίες.

### 2.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

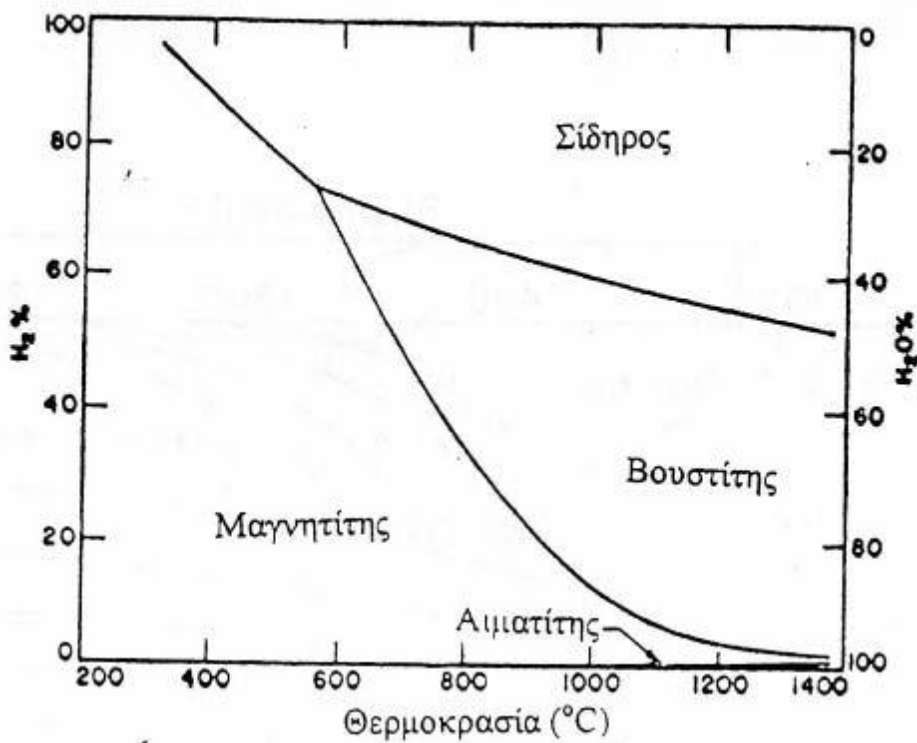
Το σύστημα Fe-O περιγράφεται από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων όπως δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι ο Fe υπάρχει σε έξι διαφορετικές στερεές ή υγρές φάσεις, Δηλαδή, στερεός μεταλλικός Fe ο οποίος υποδιαιρείται σε Fe-α, Fe-γ και Fe-δ. Το οξείδιο του δισθενούς σιδήρου, FeO, το οποίο συνήθως αναφέρεται ως βουσιτίης. Το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ή μαγνητίτης. Το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή αιματίτης και τέλος ο ρευστός σίδηρος και το ρευστό οξείδιο του σιδήρου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί, στη ρευστή κατάσταση το μέταλλο και το οξείδιο διαχωρίζονται σε δυο μη αναμίξιμα ρευστά.



Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος Fe-O [23].

Σημείο	°C	% O	$P_{CO_2}/P_{CO}$	Σημείο	°C	% O	$P_{CO_2}/P_{CO}$	$P_{O_2}$ (atm)
A	1539	0		Q	560	23,26	1,05	
B	1528	0,16	0,209	R	1583	28,30		1
C	1528	22,60	0,209	R	1583	28,07		1
G	1400*	22,84	0,263	S	1424	27,64	16,2	
H	1424	25,60	16,2	V	1597	27,64		0,0575
I	1424	25,31	16,2	Y	1457	28,36		1
J	1371	23,16	0,282	Z	1457	30,04		1
L	911*	23,10	0,447	Z		30,06		
N	1371	22,91	0,282					

\*Τιμές για καθαρό σίδηρο



Διάγραμμα ισορροπίας των αερίων με τη θερμοκρασία στο σύστημα Fe-O-H<sub>2</sub> [23].

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες ισορροπίας του συστήματος Fe-O-H<sub>2</sub> ως προς τη σύσταση των αερίων και τη θερμοκρασία. Η αναγωγή είναι θερμοδυναμικά δυνατή και για θερμοκρασίες κάτω από 700°C για το βουσιτίη και κάτω από 650 °C για το μαγνητίη (διότι δεν υπάρχει

αντίδραση ανάλογη με τη Boudouard). Επίσης, η διαλυτότητα του  $H_2$  στο μεταλλικό σίδηρο είναι πολύ μικρή, οπότε δικαιολογείται η υπόθεση ότι ο βουσιτίης και ο σίδηρος είναι καθαρές χημικές ουσίες με ενεργότητα ίση με τη μονάδα. Μελετώντας το διάγραμμα παρατηρείται ότι το πιο σταθερό θερμοδυναμικά οξειδίο είναι ο αιματίτης. Τέλος, χαρακτηριστικό του βουσιτίη αποτελεί η υψηλή θερμοκρασία στην οποία σχηματίζεται.

## **2.4 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 οξειδίο του τρισθενούς σιδήρου. Ο αιματίτης έχει το χρώμα του αίματος (έντονο κόκκινο) σε λεπτό διαμερισμό 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 οξειδωσης. Είναι επίσης ιδιαίτερα σταθερός σε περιβαλλοντικές συνθήκες και συχνά αποτελεί το τελικό προϊόν της μεταφοράς από άλλα οξείδια του σιδήρου.

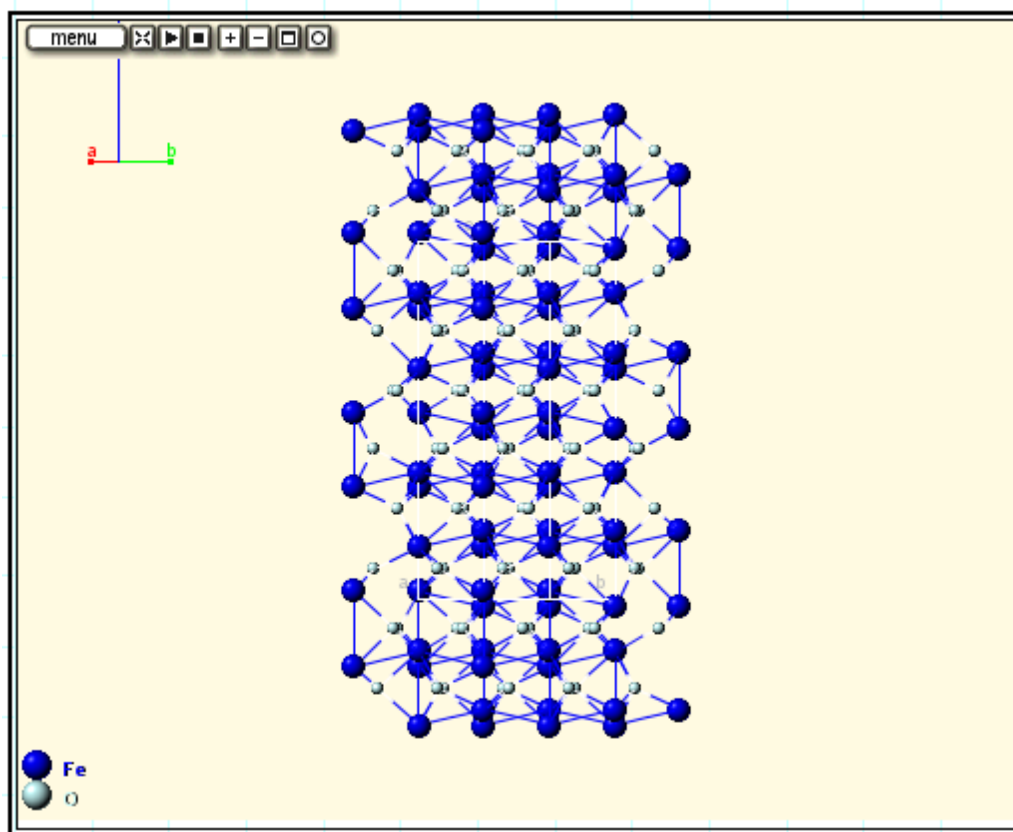
Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα και 12 ιόντα τρισθενούς σιδήρου τα οποία καταλαμβάνουν τα δυο τρίτα των οχταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.

Όσον αφορά το χρώμα του αιματίτη είναι συνήθως μεταλλικό γκρι, σε βοτρυοειδείς κρυστάλλους. Σπανιότερα απαντά ως κίτρινέρυθρο συσσωμάτωμα υπό μορφή αιματέρυθρων κρυστάλλων. Ορισμένοι αιματίτες εμφανίζουν ιριδισμό σε παράλληλες λωρίδες. Η λάμψη του είναι μεταλλική,

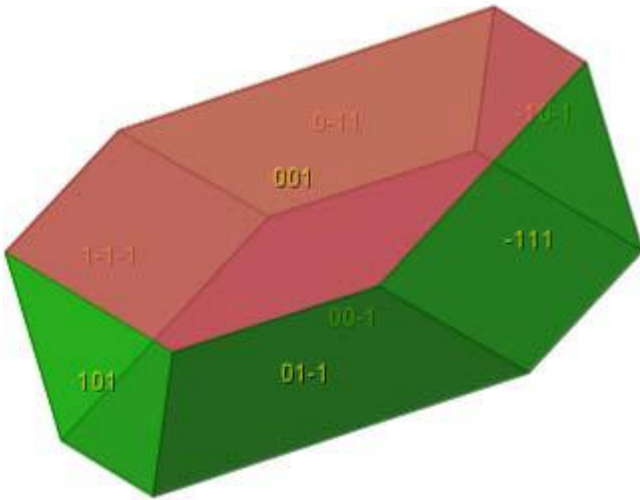


ενίοτε γαιώδης (σε κιτρινέρυθρα συσσωματώματα) ενώ όσον αφορά τη διαφάνειά του είναι ολοσχερώς αδιαφανής.

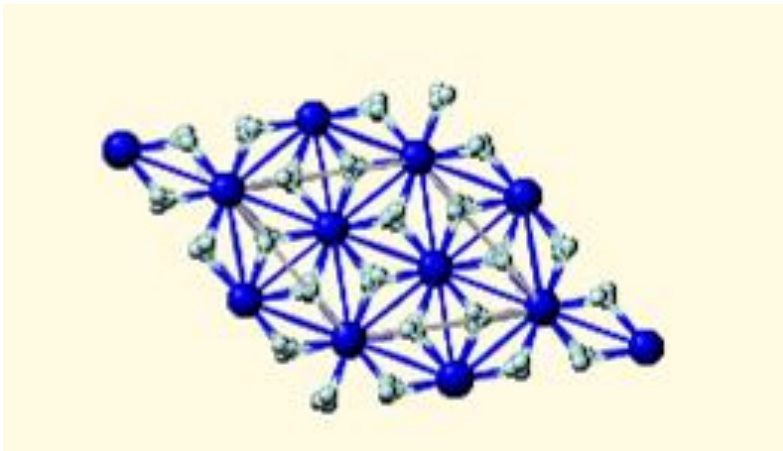
Επιπρόσθετο σημαντικό χαρακτηριστικό του αιματίτη είναι η χημική του σύσταση. Πρόκειται λοιπόν για οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου  $Fe_2O_3$ , ενώ υπό μορφή προσμίξεων βρίσκονται συνήθως τιτάνιο, μαγγάνιο, αργίλιο. Το σύστημα κρυσταλλώσεως του αιματίτη είναι το τριγωνικό. Έχει γραμμή κόνεως αιματέρυθρη και δεν εμφανίζει σχισμό. Η θραύση του είναι κογχοειδής ή ανώμαλη και η σκληρότητά είναι 6.5 (κλίμακα Mohs) [24].



Εικόνα 2.4: Δομή αιματίτη [24].



Εικόνα 2.5: Δομή αιματίτη [24].



Εικόνα 2.6: Δομή αιματίτη [24].

## 2.5 ΒΟΥΣΤΙΤΗΣ

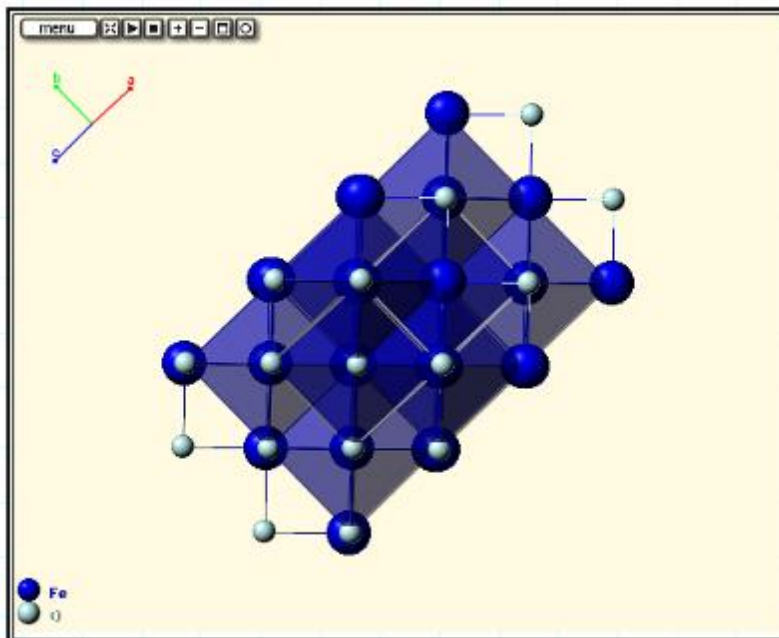
Ο βουσίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα του τύπου NaCl, δηλαδή σε ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα οξυγόνου στο οποίο τα ιόντα σιδήρου βρίσκονται στα ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ των μεγαλύτερων ιόντων οξυγόνου. Ο βουσίτης είναι ασταθής κάτω από τους 560 βαθμούς κελσίου όπου διαπάται προς Fe-a και Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> σύμφωνα με την αντίδραση:



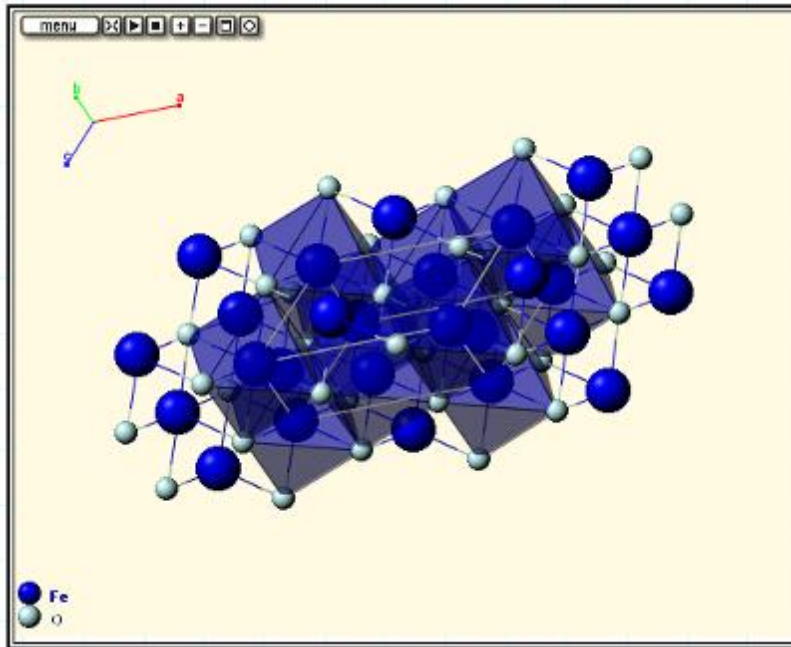
Πάντως ο βουσίτης είναι εύκολο να ψυχθεί κάτω από τους 560 βαθμούς κελσίου και να διατηρηθεί σε μετασταθή ισορροπία.

Παρότι ο βουσίτης γράφεται συχνά με τον τύπο FeO, στην πραγματικότητα έχει μεταβλητή σύνθεση και συνήθως λείπουν άτομα σιδήρου.

Η περιοχή σταθερότητας του βουσίτη είναι αρκετά μεγάλη. Εντούτοις δεν υπάρχει περιοχή με τη στοιχειομετρική ένωση FeO. Το οξείδιο έχει πάντοτε υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου καθώς το πλέγμα του σιδήρου έχει πάντοτε 5-11% κενές ατομικές θέσεις. Η εξουδετέρωση των ηλεκτρικών φορτίων διατηρείται με αντικατάσταση ατόμων δισθενούς σιδήρου από άτομα τρισθενούς. Ο χημικός τύπος του βουσίτη είναι πιο ακριβής με τη μορφή Fe<sub>x</sub>O και το x υπολογίζεται από το διάγραμμα 2.2.1.α. Τέλος, το χρώμα του βουσίτη είναι γκρι και το ειδικό του βάρος κυμαίνεται μεταξύ 5.6-5.7 g/cm<sup>3</sup> [24].



Εικόνα 2.7: Δομή βουσίτη [24].



Εικόνα 2.8: Κυβικό εδροκεντρωμένο όπου ο Fe βρίσκεται στο κέντρο των Εδρών [24].

## 2.6 ΑΛΛΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο γκαϊπίτης( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ ), είναι ένας ένυδρος τύπος αιματίτη. Περιέχει 62,9% Fe όταν είναι καθαρός. Το χρώμα του κυμαίνεται από καφέ έως ερυθρό και κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα. Ο γκαϊπίτης λέγεται συχνά και λειμωνίτης. Ο λειμωνίτης έχει κίτρινο χρώμα και η χημική του σύσταση θεωρείται συχνά ότι είναι  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Εντούτοις η ανάλυση με ακτίνες X δείχνει ότι ο λειμωνίτης είναι ίδιος με το γκαϊπίτη.

Ο σιδηρίτης,  $\text{FeCO}_3$  είναι ένα σημαντικό ορυκτό του σιδήρου σε πολλές περιοχές του κόσμου. Περιέχει 48,2% Fe όταν είναι καθαρός αλλά εξαιτίας της ισομορφίας του με τα ορυκτά ασβεσίτης, μαγνησίτης και ροδοχρωσίτης, αραιώνεται με Ca, Mg και Mn, αντίστοιχα. Ο σιδηρίτης σπάνια περιέχει πάνω από 40% Fe αλλά με πύρωση διασπάται, απομακρύνεται το  $\text{CO}_2$  και χάνει το 28% του βάρους του. Η ανθρακική ένωση  $\text{FeCO}_3$  μετατρέπεται σε μαγνητίτη ή αιματίτη και η περιεκτικότητα σε Fe% αυξάνεται σημαντικά.

## 2.7 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ



Το όνομα μαγνητίτης προέρχεται πιθανά 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 (το περισσότερο πιθανό) διαπίστωσε ότι μεγάλη ποσότητα άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή.

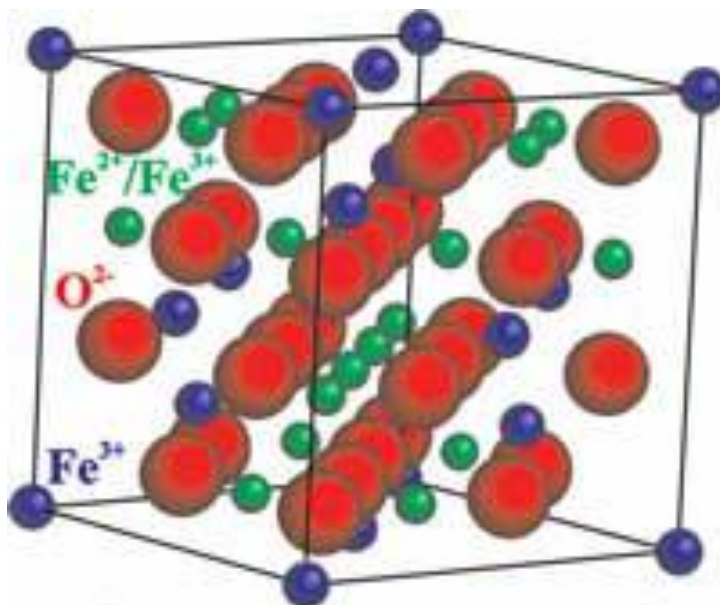
Ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ή  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ή μαγνητικό οξειδίο του σιδήρου, είναι ένα μαγνητικό ορυκτό με 72.4% σίδηρο και 27.6% οξυγόνο, όταν είναι καθαρό. Έχει γκριζο έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος  $5,2\text{g/cm}^3$ . Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, περιέχει 32 ιόντα οξυγόνου, 16 ιόντα τρισθενούς σιδήρου και 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου και έχει 64 τετραεδρικά και 32 οχταεδρικά ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ ατόμων. Τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα μεταξύ και τα μικρότερα ιόντα σιδήρου είναι κατανομημένα 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 οχταεδρικές θέσεις.

Ο μαγνητίτης σπανία βρίσκεται στη φύση καθαρός. Συνήθεις προσμίξεις 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.

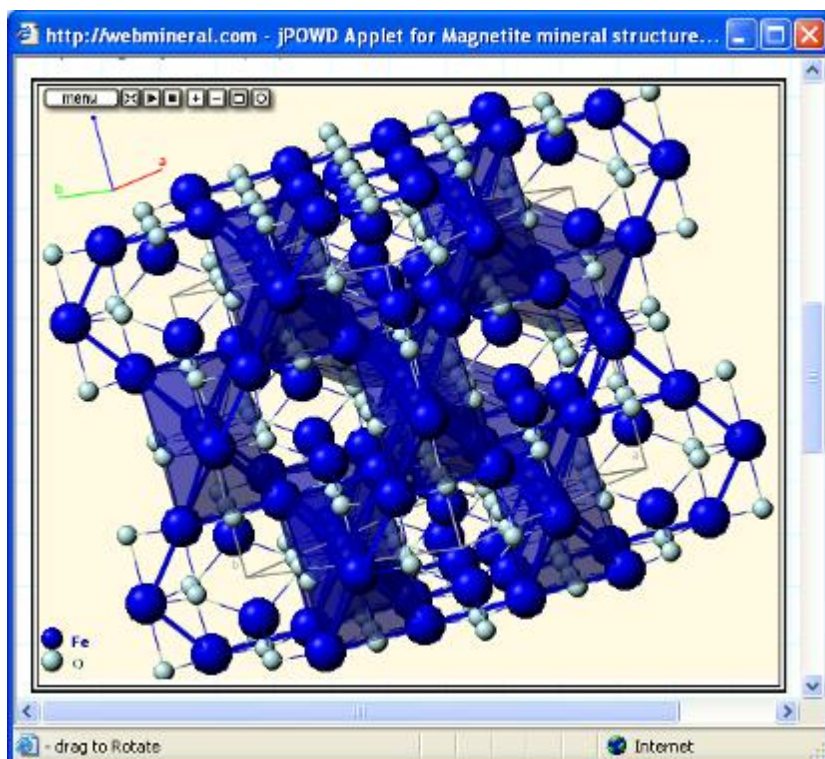
Ο μαγνητίτης ο οποίος σχηματίζει στερεά διαλύματα με τον ιλμενίτη ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) και αναφέρεται ως τιτανιούχος μαγνήτης, δεν είναι



μαγνητικός. Ομοίως, συχνά ο μαγνητίτης περιέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του Cr, ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [24].



Εικόνα 2.9: Δομή μαγνητίτη [24].



Εικόνα 2.10: Δομή μαγνητίτη [24].

### 2.7.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ

<u>Λάμψη</u>	<u>Μεταλλική</u>
<u>Χρώμα</u>	<u>Σιδηρόμαυρο</u>
<u>Γραμμή κόνεως</u>	<u>Μαύρη</u>
<u>Σκληρότητα (Mohs)</u>	<u>5.5</u>
<u>Πυκνότητα (g/cm<sup>3</sup>)</u>	<u>5.2</u>
<u>Σχισμός</u>	<u>Αποχωρισμός</u>
<u>Διαφάνεια</u>	<u>Αδιαφανές</u>
<u>Παρατηρήσεις</u>	<p><b>Κρύσταλλοι οκταεδρικοί. Συχνή διδυμία κατά αποχωρισμό (νόμος σπινελίων). Συσσωματώματα συμπαγή, κοκκώδη. Μαγνητικός. Βρίσκεται στη μαύρη άμμο και ως επουσιώδες ορυκτό στα πυριγενή (κυρίως βασικά) και μεταμορφωμένα</b></p>

	<p><i>πετρ.ωματα. Συναντάται με πυροξένους, αμφιβόλους, βιοτίτη, αστρίους, χαλαζία, επίδοτο, σιδηροπυρίτη κ.ά.</i></p>
--	--

Πίνακας 2.1: Βασικές ιδιότητες μαγνητίτη [25].

### **2.7.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

Ο μαγνητίτης είναι ορυκτό του σιδήρου και μάλιστα είναι ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου. Η σημαντικότερη ιδιότητα του μαγνητίτη είναι ότι διαθέτει ιόντα σιδήρου σε δισθενή και τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα με αποτέλεσμα να μπορεί να λειτουργήσει και ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο. Ο χημικός του τύπος είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου ( $Fe_3O_4$ ). Το ορυκτό αυτό περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο ( $O_2$ ), γνωστό και ως «μαγνήτις λίθος», λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, που και εξ αυτού ονομάζονται μαγνητικές. Η χημική του ονομασία σύμφωνα με το IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) είναι μικτό οξείδιο δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Η κοινή του χημική ονομασία είναι σιδηρούχο φεριττικό οξείδιο. Ο τύπος του μαγνητίτη μπορεί επίσης να γραφτεί ως εξής:  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , από όπου φαίνεται ότι ο μαγνητίτης αποτελεί μίξη δύο ορυκτών, εκ των οποίων το πρώτο είναι ο βουσίτης (FeO) και το δεύτερο ο αιματίτης ( $Fe_2O_3$ ). Η θερμοκρασία τήξης του μαγνητίτη είναι 1583-1597°C [26].

### **2.7.3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ**

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. (Πνευματόλυση δε, 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 σ'αυτά διαφόρους 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, ασβεστίτη και μαρμαρυγία. Μορφολογικά, μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιλμενίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη..

Ο μαγνητίτης είναι πολύ σημαντικός στη διαμόρφωση των συνθηκών υπο 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 ( $Fe_2TiO_4$ ) είτε μεταξύ ιλμενίτη και αιματίτη. Οι συστάσεις των ζευγών αυτών χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί πόσο οξειδωμένο ήταν το μάγμα. Έχουν γίνει μελέτες σχετικά με τις συνθήκες οξείδωσης του μάγματος. Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών εξηγούν τον τρόπο με τον οποίο το μάγμα υφίσταται κλασματική κρυστάλλωση κατά την περαιτέρω εξέλιξή του [26].

#### **2.7.4 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

Ο μαγνητίτης είναι το πιο μαγνητικό ορυκτό που υπάρχει στη γη. Η ιδιότητα που έχει ο μαγνητίτης να έλκει μικρά κομμάτια σιδήρου έκανε τον άνθρωπο από την αρχαιότητα να ανακαλύψει την έννοια του μαγνητισμού. Έτσι λοιπόν ο μαγνητίτης από αρχαιοτάτων χρόνων χρησιμοποιήθηκε ως εργαλείο για την ανάπτυξη διαφόρων επιστημών όπως είναι ο παλαιομαγνητισμός(μέτρηση μαγνητικότητας στα ορυκτά και στα πετρώματα με την πάροδο του χρόνου) και η μαγνητουδροδυναμική (φαινόμενα μεταφοράς ρευστών σε συνθήκες ηλεκτρομαγνητικού πεδίου). Οι σχέσεις μεταξύ του μαγνητίτη και άλλων οξειδίων του σιδήρου(με υψηλές

περιεκτικότητες σε σίδηρο) όπως ο ιλμενίτης, ο αιματίτης και ο ουλβίτης έχουν μελετηθεί διεξοδικά καθώς οι πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ορυκτών και του οξυγόνου συμβάλλουν στη συντήρηση του μαγνητικού πεδίου της γης.

Μικροί κόκκοι μαγνητίτη εμφανίζονται σε όλους τους τύπους ηφαιστειογενών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων. Μαγνητίτης εμφανίζεται επίσης στα ιζηματογενή πετρώματα περιλαμβάνοντας διαφόρων ειδών σχηματισμούς σιδήρου(στρώματα μαγνητίτη ή αιματίτη). Σε πολλά ηφαιστειογενή πετρώματα, κόκκοι πλούσιοι σε μαγνητίτη ή ιλμενίτη κατακρημνίζονται μαζί από το μάγμα. Ο μαγνητίτης επίσης παράγεται από περιδοτίτες και δουνίτες μέσω σερπεντινοποίησης [26].

### **2.7.5 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ-ΠΗΓΕΣ**

Ο μαγνητίτης βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες σε αμμώδεις παραλίες(μαύρη άμμος) κυρίως σε περιοχές όπως η Καλιφόρνια και η Νέα Ζηλανδία. Μεταφέρεται στις ακτές μέσω ποταμών λόγω αποσάθρωσης και συγκεντρώνεται μέσω των κυμάτων και των υδάτινων ρευμάτων. Άλλες χώρες όπου απαντώνται μεγάλα κοιτάσματα μαγνητίτη είναι οι Σκανδιναβικές, ( ιδιαίτερα η Σουηδία, στην περιοχή Kiruna), οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη υφίσταται στη Σέριφο, στα Χάλαρα. Επίσης στη Τήνο, στην Ερμιόνη, στη Σκύρο και στο Πήλιο. Σημειώνεται επίσης ότι ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κύρια συστατικά της σμύριδας Νάξου ή Ναξίας σμύριδας.

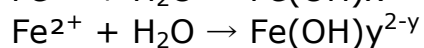
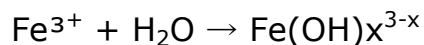
Από τα ορυκτά του σιδήρου, ο μαγνητίτης είναι το πλουσιότερο σε σίδηρο ορυκτό αλλά η οικονομική του σημασία είναι περιορισμένη λόγω της μικρής έκτασης που καταλαμβάνουν τα κοιτάσματά του. Τα κοιτάσματα εξάλλου του μαγνητίτη είναι συνήθως μεικτά κοιτάσματα Fe-Ti, γεγονός που αποτρέπει τη χρήση του μεταλλεύματος, 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  $TiO_2$  είναι σημαντική(μεγαλύτερη του 6%). Τα κοιτάσματα Fe-Ti φιλοξενούν επίσης σημαντικές ποσότητες  $V_2O_3$ . Έτσι σε κοιτάσματα τιτανιούχου μαγνητίτη στις Ινδίες, το  $V_2O_3$  φτάνει το 9% περίπου του μεταλλεύματος [26],[27].

### **2.7.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

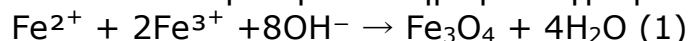
Η σύνθεση μαγνητίτη συγκεκριμένου μεγέθους και σχήματος αποτελεί εδώ και καιρό πρόκληση στον τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας. Φυσικές μέθοδοι όπως η εναπόθεση από αέρια φάση (gas phase deposition) και η λιθογραφία δεσμών ηλεκτρονίων (electron beam lithography) αποτελούν ανεπαρκείς διεργασίες οι οποίες αδυνατούν να προσαρμόσουν το μέγεθος των σωματιδίων εντός της νανοκλίμακας. Ο σχηματισμός μαγνητίτη μέσω υδατικών διαλυμάτων είναι μια απλούστερη και αποτελεσματικότερη μέθοδος, ικανή να ελέγξει το σχήμα, τη σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα οξειδία του σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ή  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) μπορούν να σχηματιστούν μέσω καταβύθισης από υδατικά διαλύματα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου με προσθήκη βάσης. Το σχήμα, η σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτώνται:

- Από τον τύπο των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται (θειικά, νιτρικά κ.α)
- Τις αναλογίες τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου
- Το pH
- Την ιοντική ισχύ του μέσου

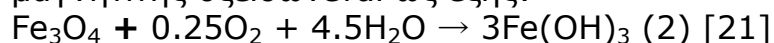
Ο μαγνητίτης σχηματίζεται με την προσθήκη μιας βάσης σε υδατικό διάλυμα (αυτή ακριβώς η διαδικασία μελετάται στην παρούσα διπλωματική) δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (με αναλογία mol 1:2). Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την καταβύθιση του μαγνητίτη φαίνεται παρακάτω:



Η αντίδραση ολοκληρωμένα γράφεται:



Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης (1), η πλήρης καταβύθιση του μαγνητίτη αναμένεται μεταξύ pH 9 και 14, δεδομένου ότι η αναλογία mol  $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$  παραμένει 2:1 σε αδρανές περιβάλλον. Ειδικότερα, ο μαγνητίτης οξειδώνεται ως εξής:



Κάτι τέτοιο επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των σωματιδίων. Προκειμένου να εμποδίσουμε τα σωματίδια από πιθανή οξειδωση καθώς και από συσσωμάτωση, τα σωματίδια του μαγνητίτη που παραγονται κατά την αντίδραση (1) συνήθως επικαλύπτονται με οργανικά ή ανόργανα μόρια κατά τη διαδικασία της καταβύθισης. Για τον έλεγχο της κινητικής της αντίδρασης η οποία σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα οξειδωσης των διαφόρων μορφών σιδήρου, η σύνθεση των σωματιδίων πρέπει να γίνεται σε αδρανές περιβάλλον δηλαδή σε ατμόσφαιρα

με εμφύσηση αζώτου( $N_2$ ). Μέσω του bubbling όχι μόνο αποτρέπεται η οξειδωση αλλά εκτός αυτού μειώνεται περαιτέρω το μέγεθος των σωματιδίων, συγκρινόμενο με άλλες μεθόδους, παρουσία οξυγόνου.

Ο σχηματισμός σωματιδίων στο διάλυμα πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας μικροσκοπικών πυρήνων πρωτογεννούς κρυστάλλωσης(tiny crystalline nuclei) σε ένα υπερκορεσμένο μέσο, οι οποίοι στη συνέχεια υφίστανται κρυσταλλική ανάπτυξη(crystal growth).

Στην περίπτωση που το αρχικό υδατικό διάλυμα περιέχει μόνο δισθενή ή τρισθενή σίδηρο, τα προϊόντα που μπορούν να καταβυθιστούν από αυτό εξαρτώνται από την παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων.

### **2.7.7 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

#### **ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ(GAS PHASE METHOD)**

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην καταβύθιση στερεών προϊόντων μέσα από μια αέρια φάση, μέσω αντιδράσεων θερμικής διάσπασης, οξειδωσης, αναγωγής, αυτοοξειδοαναγωγής, υδρόλυσης κ.λ.π. Η κυριότερη μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η μέθοδος C.V.D(Chemical Vapour Deposotion). Κατά τη μέθοδο αυτή, ένα αέριο ρεύμα που μεταφέρει κατάλληλες πτητικές πρόδρομες ενώσεις του σιδήρου, εισέρχεται στο θάλαμο αντίδρασης, ο οποίος διατηρείται υπο κενό σε υψηλή θερμοκρασία και στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι κατάλληλες χημικές αντιδράσεις σχηματισμού κόνεων μαγνητίτη. Οι κατάλληλες πτητικές πρόδρομες ενώσεις για σύνθεση μαγνητίτη που προαναφέρθηκαν, είναι υδατικά διαλύματα  $FeCl_3$  ή οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου.

Αν και οι μέθοδοι αέριας φάσης παράγουν καλής ποιότητας προϊόντα υπάρχουν αρκετά σημεία που πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για να επέλθει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Τα σημεία αυτά είναι: Η συγκέντρωση του οξυγόνου, οι προσμίξεις που υπάρχουν στην αέρια φάση και ο χρόνος θέρμανσης. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των αέριων μεθόδων είναι ο ιδιαίτερα ακριβός εξοπλισμός που απαιτείται [21].

#### **ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ(LIQUID PHASE METHOD)**

Οι μέθοδοι υδατικών διαλυμάτων είναι οικονομικές και αρκετά εύκολες στην επεξεργασία, ενώ συγχρόνως παράγουν προϊόντα καλής ποιότητας. Τα

σωματίδια του μαγνητίτη σχηματίζονται με καταβύθιση. Έχει αποδειχθεί ότι σφαιρικά σωματίδια μαγνητίτη με διάμετρο από 30 έως 100nm μπορούν να παραχθούν μέσω αντίδρασης στοιχειομετρικών ενώσεων υδροξειδίων του σιδήρου σε υδατικό διάλυμα. Η φάση και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κατιόντων και το pH του διαλύματος. Επιπλέον είναι δυνατός ο έλεγχος μεγέθους των σωματιδίων ρυθμίζοντας το pH και την ιοντική ισχύ.

Λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας στην αντίστοιχη αναλογία όγκου, τα σωματίδια που σχηματίζονται από καταβύθιση μέσω υδατικών διαλυμάτων τείνουν να συνενώνονται στο διάλυμα με σκοπό να μειώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια. Το αιώρημα των σωματιδίων μπορεί να σταθεροποιηθεί με προσθήκη τασιενεργών ανιονικών μέσων για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων.

Το pH και η ιοντική ισχύς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σταθεροποιήσουν τα φορτισμένα σωματίδια μέσω αλληλεπίδρασης των ηλεκτρικών διπόλων. Σταθεροποίηση μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την επιφανειακή επικάλυψη των σωματιδίων με πρωτεΐνες, άμυλο, πολυηλεκτρολύτες, καθώς και κορεσμένα ή ακόρεστα λιπαρά οξέα [21].

## **ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ(TWO PHASE METHODS)**

Μικρογαλακτώματα νερού σε λάδι(Σταθεροποιημένες με τασιενεργές ουσίες νανοσταγόνες νερού, διεσπαρμένες σε μια φάση λαδιού) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δυο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η ανάμιξη δυο διαφορετικών μικρογαλακτωμάτων που περιέχουν διαφορετικά διαλυμένα αντιδραστήρια στο νερό. Ο δεύτερος τρόπος είναι η προσθήκη αναγωγικού μέσου ή μέσου εξουδετέρωσης σε ένα μικρογαλάκτωμα, που περιέχει εν διαλύσει στις σταγόνες νερού το βασικό χημικό αντιδραστήριο [21].

## **ΜΕΘΟΔΟΙ SOL-GEL**

Αναφέρονται στην υδρόλυση και την πολυσυμπύκνωση αλκοξειδίων μετάλλων οδηγώντας στο σχηματισμό υδρολύματος (ιξώδης διασπορά σωματιδίων στο νερό). Αυτή η ιξώδης φάση στη συνέχεια μετατρέπεται σε "gel" (γέλη), μέσω απομάκρυνσης του διαλύτη ή μέσω χημικής αντίδρασης. Βασικό μειονέκτημα είναι ότι το προϊόν μπορεί να μολυνθεί από οργανικά παραπροϊόντα των χημικών αντιδράσεων [21].

## **ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ(HIGH PRESSURE**

## **HYDROTHERMAL METHODS)**

Στηρίζονται στην ικανότητα του νερού να υδρολύει μεταλλικά άλατα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η διαδικασία είναι φιλική στο περιβάλλον και ευπροσάρμοστη καθώς δεν περιλαμβάνει οργανικούς διαλύτες. Έτσι λοιπόν η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων υπο μορφή πούδρας, σωματιδίων ή μεμονωμένων κρυστάλλων.

### **2.7.8 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ**

#### **ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

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 μαγνητουποδοχή, 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.

#### **ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

Η σκόνη του μαγνητίτη απομακρύνει 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.

#### **ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΕΣ 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 τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να βρουν ένα πλήθος βιοιατρικών 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 βιοιατρικές εφαρμογές απαιτούν νανοσωματίδια διακριτά και υπερπαραμαγνητικά με μικρή διάμετρο σωματιδίων και στενή κατανομή μεγέθους, ούτως ώστε να έχουν ενιαίες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Το  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τις ιατρικές εφαρμογές διότι η βιοσυμβατότητά του έχει ήδη αποδειχθεί. Είναι ένα κοινό μαγνητικό οξείδιο σιδήρου το οποίο έχει αντίστροφη κυβική δομή σπινελίου με οξυγόνο. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες δημιουργούν υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα. Εξαιτίας αυτών των μοναδικών ιδιοτήτων τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια βρίσκουν εφαρμογή σε ιατρικά θέματα. Για αυτές τις εφαρμογές τα σωματίδια πρέπει να συνδυάζουν υψηλή μαγνήτιση πυρήνα και βιοσυμβατότητα. Επίσης πρέπει να διαθέτουν κατάλληλα επιφανειακά χαρακτηριστικά ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε *in vitro* και *in vivo* εφαρμογές.

## **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΚΟΣΜΗΜΑΤΑ**

Ο μαγνητίτης χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη στην κατασκευή κοσμημάτων και προτιμάται από πολύ κόσμο ο οποίος πιστεύει στις θεραπευτικές ιδιότητες του μαγνητίτη μέσω της μαγνητοθεραπείας (magnet therapy). Ο μαγνητίτης που χρησιμοποιείται στα κοσμήματα υφίσταται κάποια επεξεργασία (π.χ γυάλισμα) και η τελική του μορφή είναι μια σκούρα, γυαλιστερή και στιλπνή επιφάνεια [26].

### **2.8 Κυκλοδεξτρίνες**

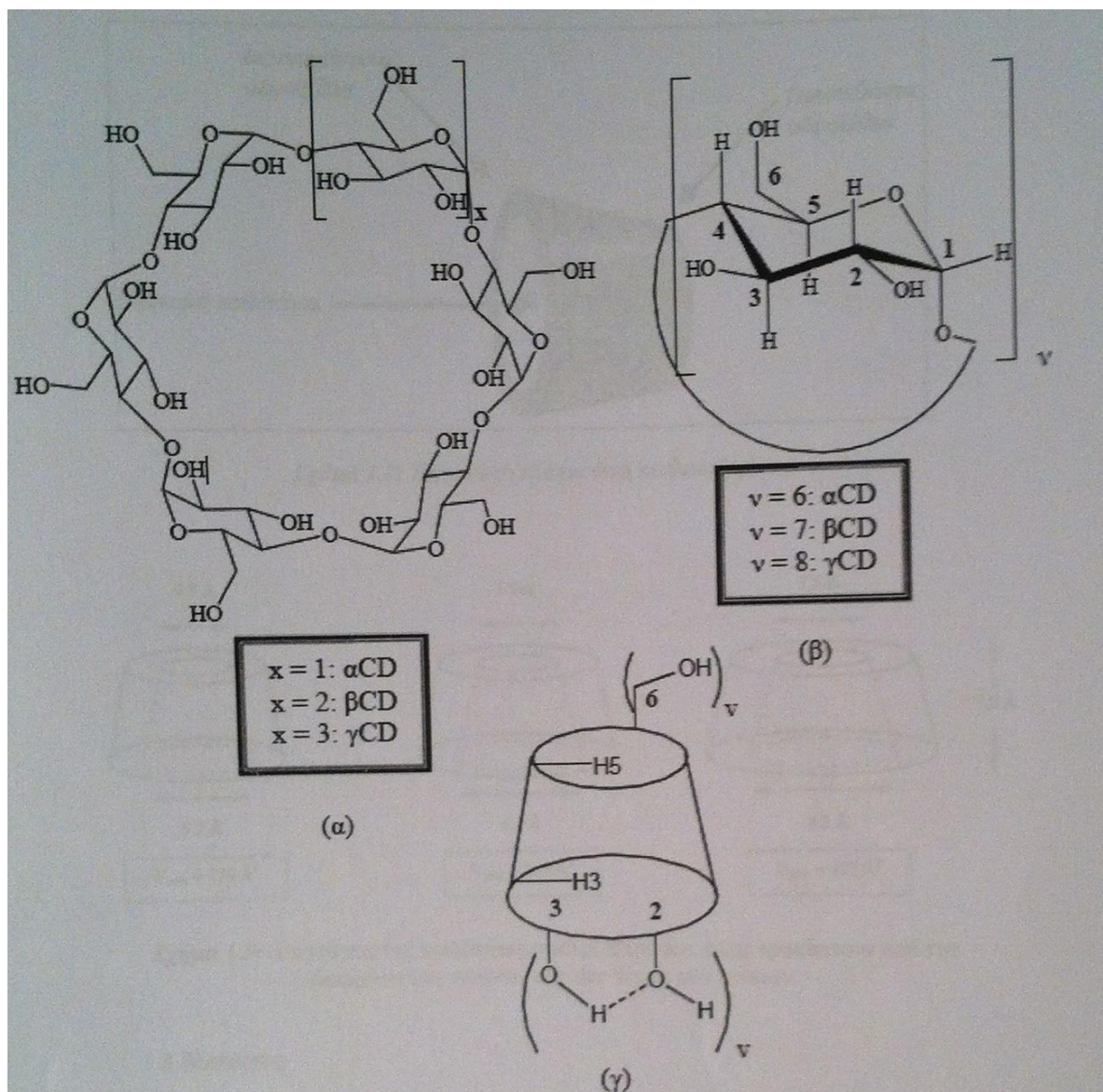
#### **2.8.1 Δομή**

Οι φυσικές κυκλοδεξτρίνες (CDs) είναι μια κατηγορία κυκλικών μη αναγόντων ολιγοσακχαριτών που αποτελούνται από μονάδες  $\alpha\text{-D-}$

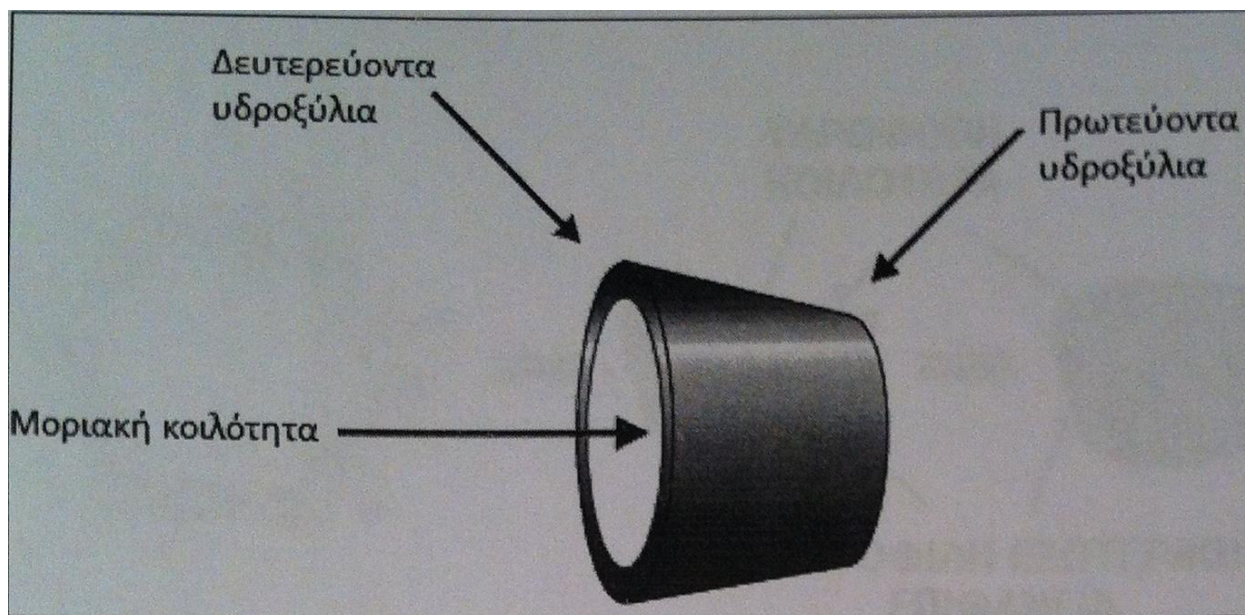
γλυκοπυρανόζης (Εικόνα 2.11α) σε διαμόρφωση ανακλίντρου  ${}^4C_1$  (Εικόνα 2.11β). Οι γλυκοπυρανοζιτικοί δακτύλιοι ενώνονται μεταξύ τους με α-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό και ανάλογα με τον αριθμό των μονάδων γλυκόζης 6,7,8 διακρίνονται σε α-CD, β-CD, γ-CD, αντιστοίχως [28-31]. Δεν έχει αναφερθεί η ύπαρξη κυκλοδεξτρινών με λιγότερες από 6 γλυκοπυρανόζες, ενώ είναι γνωστές κυκλοδεξτρίνες με περισσότερες από 8 [32,33]. Οι φυσικές κυκλοδεξτρίνες παρασκευάζονται με αποικοδόμηση της αμυλόζης, συστατικό του αμύλου, και επακόλουθη σύνδεση των τελικών μονάδων γλυκόζης με γλυκοζιτικό δεσμό από το ένζυμο γλυκοζυλοτρανσφεράση, το οποίο παράγεται από αρκετά είδη μικροοργανισμών, όπως οι *Bacillus macerans*, *Klebsiella oxytoca*, *Bacillus circulans* και *Alkalophylic bacillus* [34].

Η δομή των κυκλοδεξτρινών έχει σχήμα κόλουρου κώνου (Εικόνα 2.11γ) με δύο υδρόφιλες βάσεις, εκ των οποίων η μια ευρύτερη και η άλλη στενότερη, και με υδρόφοβη κοιλότητα. Η ευρύτερη βάση σχηματίζεται από τις δευτερεύουσες ομάδες υδροξυλίων των C2 και C3 και η στενότερη βάση σχηματίζεται από τις πρωτεύουσες ομάδες υδροξυλίων των C6 (Εικόνα 2.12). Η υδρόφοβη κοιλότητα δύναται να φιλοξενήσει υδρόφοβα μόρια ή μέρος μορίων και να σχηματίσει σύμπλοκο εγκλεισμού. Τα ως άνω σύμπλοκα σχηματίζονται σε υδατικό διάλυμα, καθότι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις σε συνδυασμό με τις δυνάμεις van der Waals, τους δεσμούς υδρογόνου, τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου καθώς και τυχόν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αποτελούν ισχυρή κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό και είναι υπεύθυνες για την σταθερότητα των συμπλόκων εγκλεισμού.





Εικόνα 2.11: (α) Κυκλική δομή των τριών κύριο φυσικών κυκλοδεξτρινών, (β) δομική μονάδα των κυκλοδεξτρινών, η α-D-γλυκοπυρανόζη, (γ) σχηματική αναπαράσταση κυκλοδεξτρίνης υπό μορφή κώλου, όπου φαίνεται η θέση των σημαντικότερων ατόμων και ομάδων



Εικόνα 2.12: Σχηματική πλάγια όψη κυκλοδεξτρίνης

### 2.8.2 Ιδιότητες

Η συγκέντρωση των υδροξυλικών ομάδων (O-H) της κυκλοδεξτρίνης στην εξωτερική περιφέρεια της, προσδίδει υδροφιλικές ιδιότητες στο μόριο. Κατά συνέπεια, τα μόρια της κυκλοδεξτρίνης μπορούν σχετικά εύκολα, να διαλυθούν στο νερό. Αντίθετα, η κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης περιλαμβάνει ομάδες C-H και γλυκοζιτικά οξυγόνα που προσδίδουν λιποφιλικότητα. Όταν οι κυκλοδεξτρίνες κρυσταλλώνονται σε υδατικά διαλύματα, συγκρυσταλλώνονται με μόρια νερού (κρυσταλλικό νερό). Έτσι, προκύπτουν οι διάφορες μορφές των κυκλοδεξτρινών όπως η  $\alpha$ -CD $\cdot$ 6H<sub>2</sub>O, η  $\alpha$ -CD $\cdot$ 7.57H<sub>2</sub>O, η  $\beta$ -CD $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O και η  $\beta$ -CD $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O [34-38]. Οι διάμετρος της κοιλότητας στενεύει καθώς μετακινούμαστε από τον δευτεροταγή προς τον πρωτοταγή υδροξυλιακό δακτύλιο και ασφαλώς, εντός της κοιλότητας η ακτίνα van der Waals των H και O συνεισφέρει μεγαλύτερη μεταβλητότητα.

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι σταθερές σε αλκαλικό περιβάλλον. Μπορούν, ωστόσο, να διαρρηχθούν με όξινη υδρόλυση. Όταν λαμβάνει χώρα όξινη

υδρόλυση των κυκλοδεξτρινών, το παράγωγο είναι γλυκόζη. Έτσι οι κυκλοδεξτρίνες δεν είναι, σχεδόν καθόλου, τοξικές. Ένα από τα λίγα τοξικά φαινόμενα της υδρόλυσης των κυκλοδεξτρινών είναι αυτό της αιμολυσίας [39,40]. Η αιμολυσία είναι ένα δευτερεύον φαινόμενο που προέρχεται από τις αλληλεπιδράσεις των κυκλοδεξτρινών με τα συστατικά των μεμβρανών. Αναφέρεται ότι οι χαμηλής συγκέντρωσης κυκλοδεξτρίνες προστατεύουν τα ανθρώπινα ερυθροκύτταρα από την οσμωτική αιμολυσία και την αιμολυσία λόγω αύξησης της θερμοκρασίας. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, στους 37°C, pH 7.4, σε 10 mmol·dm<sup>-3</sup> ισοτονικού ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικού άλατος, προκαλούν την απελευθέρωση της χοληστερόλης και των φωσφολιπιδίων από την κυτταρική μεμβράνη [39,41,42]. Η δραστηριότητα των κυκλοδεξτρινών ακολουθεί τη σειρά β-, γ-, α-CD, με την β-κυκλοδεξτρίνη να είναι η πιο τοξική.

Η θερμοδυναμική της διάλυσης δείχνει ότι η μικρή διαλυτότητα της β-CD σχετίζεται και με τις δυο λιγότερο ευνοούμενες  $\Delta H^\circ$  και  $\Delta S^\circ$ . Τα αποτελέσματα της διαλυτότητας αποδεικνύουν ότι οι κυκλοδεξτρίνες ίσως να μην συμπεριφέρονται καθολικά ως μια μονοτονικά ταξινομούμενη σειρά [43]. Η αλκυλίωση των υδροξυλίων της β-CD οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας και αυτό το φαινόμενο έχει αποτελέσει κίνητρο για την πραγματοποίηση τέτοιων χημικών μετατροπών. Ο Szejtli [44] πρότεινε ότι οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου της περιφέρειας της β-CD είναι υπεύθυνοι για την χαμηλή της διαλυτότητα.

### **2.8.3 Φαρμακευτικές Εφαρμογές**

Μια φαρμακευτική ουσία πρέπει να έχει καθορισμένη υδατοδιαλυτότητα ώστε να οδηγείται εύκολα στην κυτταρική μεμβράνη, αλλά πρέπει να είναι αρκετά υδροφοβική προκειμένου να τη διασχίσει. Μια από τις μοναδικές ιδιότητες των κυκλοδεξτρινών είναι η ικανότητα τους να βελτιώνουν την αποδέσμευση των φαρμάκων μέσω των βιολογικών μεμβρανών. Τα μόρια κυκλοδεξτρίνης είναι σχετικά μεγάλα (μοριακό βάρος που κυμαίνεται από σχεδόν 1000 ως πάνω από 1500), με μια ενυδατωμένη εξωτερική επιφάνεια, και υπο κανονικές συνθήκες, τα μόρια κυκλοδεξτρίνης θα διαπεράσουν μόνο τις βιολογικές μεμβράνες με ιδιαίτερη δυσκολία [45-47]. Έχει γενικά αναγνωρισθεί ότι οι κυκλοδεξτρίνες ενεργούν ως πραγματικοί φορείς

φαρμάκων διατηρώντας τα υδροφοβικά μόρια των φαρμακευτικών ουσιών σε διάλυμα και οδηγώντας τα στην επιφάνεια της βιολογικής μεμβράνης, πχ. δέρμα, μείς ή ο κερατοειδής χιτώνας των ματιών, όπου διεισδύουν στο εσωτερικό της μεμβράνης. Η σχετικά λιπόφιλη κυτταρική μεμβράνη έχει χαμηλή συγγένεια με τα υδρόφιλα μόρια της κυκλοδεξτρίνης και επομένως, τα τελευταία παραμένουν στο υδατικό εξωτερικό περιβάλλον των μεμβρανών, πχ πλάσμα αίματος ή υγρού δακρύων. Για παράδειγμα οι κυκλοδεξτρίνες έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί σε υδατικά διαλύματα που έρχονται σε επαφή με το δέρμα [48], όπως τα υδατικά στοματικά διαλύματα [49], ρινικά συστήματα χορήγησης ουσιών [50] και πολυάριθμα κολλύρια ματιών [51-53].

Οι κυκλοδεξτρίνες αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία νέων τύπων φαρμάκων για τη θεραπεία του καρκίνου. Τα δερματολογικά προβλήματα που προκύπτουν από την ενδοφλέβια χορήγηση της μιτομυκίνης-C (mitomycin-C)- ένα χρήσιμο αντικαρκινικό φάρμακο-ελλατώνονται αν προηγηθεί συμπλοκοποίηση με κυκλοδεξτρίνες [54].

Τέλος, εκτός από τα φάρμακα, οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να συμπλοκοποιηθούν με πεπτίδια πρωτεΐνες, ολιγοσακχαρίτες και ολιγονουκλεοτίδια και να αυξήσουν την αφομοίωση αυτών των μορίων από τα κύτταρα λόγω της ικανότητας των CDs να αλληλεπιδρούν με τις κυτταρικές τους μεμβράνες. Η πιο πρόσφατη χρήση των CDs έγκειται στη δυνατότητα χορήγησης γενοθεραπευτικών αντιδραστηρίων, όπως τα πλασμίδια, μέσω αυτών [55].

# **Κεφάλαιο 3**

## **Μέθοδοι ελέγχου**

### **Περίληψη**

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μεθόδους ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την διπλωματική εργασία. Πιο συγκεκριμένα γίνεται μια ανάλυση της μεθόδου της περίθλασης ακτίνων Χ, του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

### 3. Μέθοδοι Ελέγχου

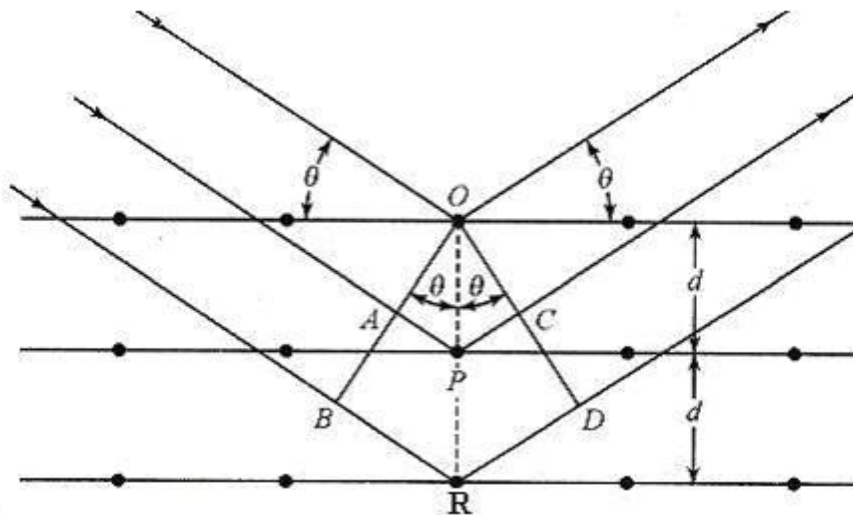
#### 3.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

##### Ορισμός

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. Μπορεί επίσης να δώσει πληροφορίες για τις διαστάσεις των μοναδιαίων κυψελίδων καθώς επίσης και να διευθετήσει διάφορα κρυσταλλικά υλικά.

##### Βασικές Αρχές Λειτουργίας

Όταν μία δέσμη ακτίνων Χ παράγεται από ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων και προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια 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 ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ). Ο νόμος του Bragg συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση μεταξύ των χωροθετημένων κέντρων του κρυστάλλου. Αυτές οι περιθλώμενες ακτίνες - Χ ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και υπολογίζονται.



Εικόνα 3.1: Περίθλαση ακτίνων Χ σε κρύσταλλο



Οι προϋποθέσεις για να έχουμε περίθλαση ακτίνων X είναι οι εξής :

1. Θα πρέπει οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας
2. όπως επίσης και τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.

Οι τεχνικές περίθλασης των ακτίνων X βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασής τους είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία.

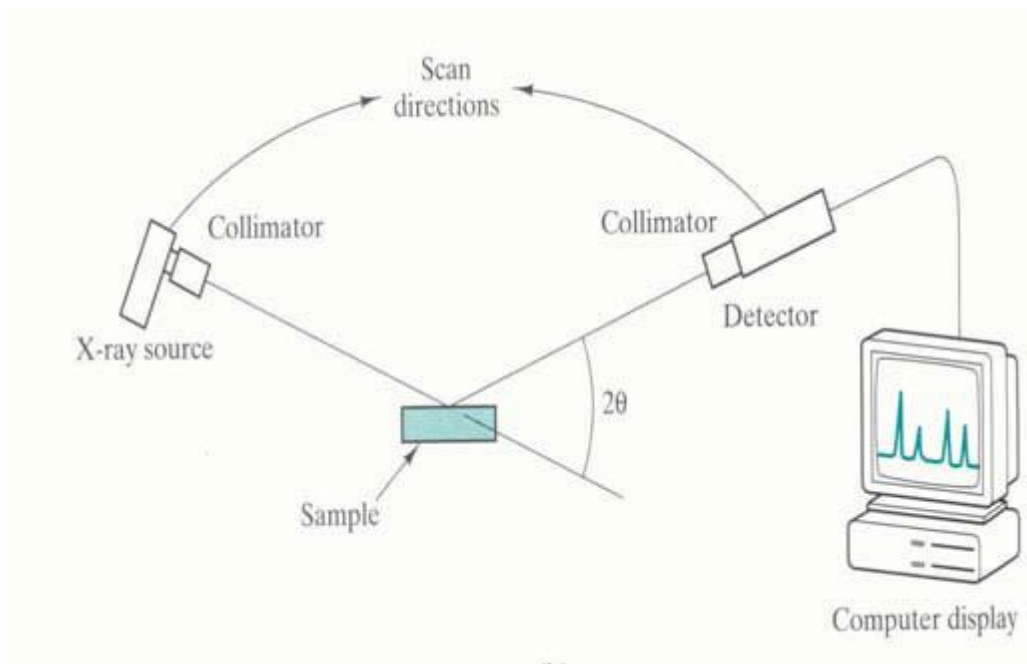
### **Οργανολογία**

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων - X αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία :

- i. ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων (X - Ray tube)
- ii. ένα φορέα δείγματος (sample holder)
- iii. έναν ανιχνευτή ακτίνων - X (X - Ray Detector)

Οι ακτίνες - X παράγονται σε ένα σωλήνα καθοδικών ακτίνων, θερμαίνοντας ένα λεπτό νήμα, συνήθως Βολφράμιο, ώστε να παραχθούν ηλεκτρόνια. 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 - X. 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). Οι ακτίνες φιλτράρονται μέσω μονοχρωμάτορα ο οποίος απαιτείται για να επιτυγχάνεται μονοχρωματική ακτινοβολία-X η οποία είναι αναγκαία για την περίθλαση.

Όταν η γεωμετρία των εισερχομένων ακτίνων - X οι οποίες προσκρούουν στο δείγμα ικανοποιεί τη εξίσωση του Bragg, συμβαίνει το φαινόμενο της ενισχυτικής συμβολής (constructive interference) και εμφανίζεται μία κορυφή σχετικά με την ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτίνων - X και ένας ενισχυτής ενισχύει το σήμα. Η γεωμετρία του περιθλασίμετρου είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα - X σε μία γωνία  $\theta$ , ενώ ο ανιχνευτής είναι πακτωμένος σε έναν βραχίονα ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες και να περιστρέφεται κατά γωνία  $2\theta$ . Το όργανο το οποίο χρησιμοποιείται για να ελέγχει τη γωνία και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο [56-57].

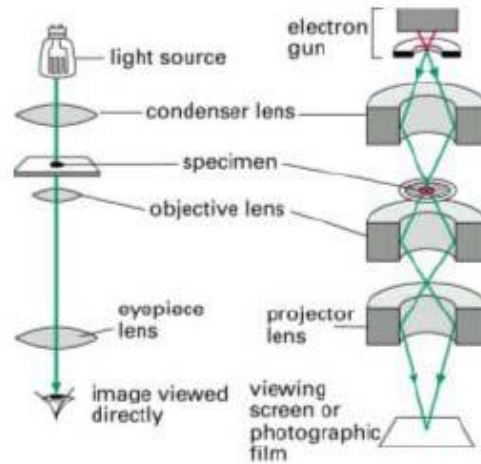


Εικόνα 3.2 :Περιθλασίμετρο

### **3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) χρησιμοποιείται στη μελέτη των ιδιοτήτων μικροδομής και της μορφολογίας στερεών υλικών σε κάθε μορφή (συμπαγή υλικά, λεπτά, παχιά, και πολυκρυσταλλικά υμένα, υλικά σε μορφή σκόνης και νανοϋλικά) και σε κάθε κρυσταλλική κατάσταση (μονοκρυσταλλική, πολυκρυσταλλική και άμορφη). Το βασικότερο πλεονέκτημα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) είναι ότι μπορεί να μελετήσει υλικά με σκοπό τον ακριβή προσδιορισμό των δομικών τους χαρακτηριστικών και κατά συνέπεια των φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων.





Εικόνα 3.3: Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM και σχηματική αναπαράσταση της διάταξης.

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενη δέσμη μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας εστιάζεται πάνω σε ένα λεπτό δείγμα (<200 nm). Η διερχόμενη και οι περιθλώμενες δέσμες που εξέρχονται κάτω από το δείγμα σχηματίζουν την εικόνα περίθλασης του δείγματος. Τα κύρια μέρη του μικροσκοπίου είναι το σύστημα φωτισμού, ο αντικειμενικός φακός και το σύστημα μεγέθυνσης. 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 διάφορα διαφράγματα. Ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με TEM έγινε με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου JEOL 100CX, τάσης επιτάχυνσης 100 kV και διακριτικής ικανότητας 0,5 nm που διαθέτει το Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Τμήματος Φυσικής. Για την προετοιμασία ενός δείγματος προς παρατήρηση λίγες σταγόνες αραιού διαλύματος νανοσωματιδίων σε πτητικό διαλύτη (π.χ. εξάνιο), εναποτέθηκαν πάνω σε χάλκινο δακτύλιο με πλέγμα 300 mesh και επίστρωση άμορφου άνθρακα ή ρητίνης Formvar.

### **3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)**

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) είναι μία τεχνική με την οποία μπορούμε να έχουμε λεπτομερειακή γνώση της μορφολογίας των επιφανειών των στερεών. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην εξέταση μίας επιφάνειας, με παλινδρομική σάρωση με μία εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων ή με ένα κατάλληλο δειγματολήπτη – ανιχνευτή και λειτουργεί με τον εξής τρόπο. Μία δέσμη ηλεκτρονίων :

- Σαρώνει μία επιφάνεια σε ευθεία γραμμή (τη διεύθυνση χ),
- Επιστρέφει στην αρχική του θέση και
- Μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της σάρωσης, λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο δεδομένο σημείο της επιφάνειας (δieleύθυνση z) και αποθηκεύεται στον υπολογιστή, όπου τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

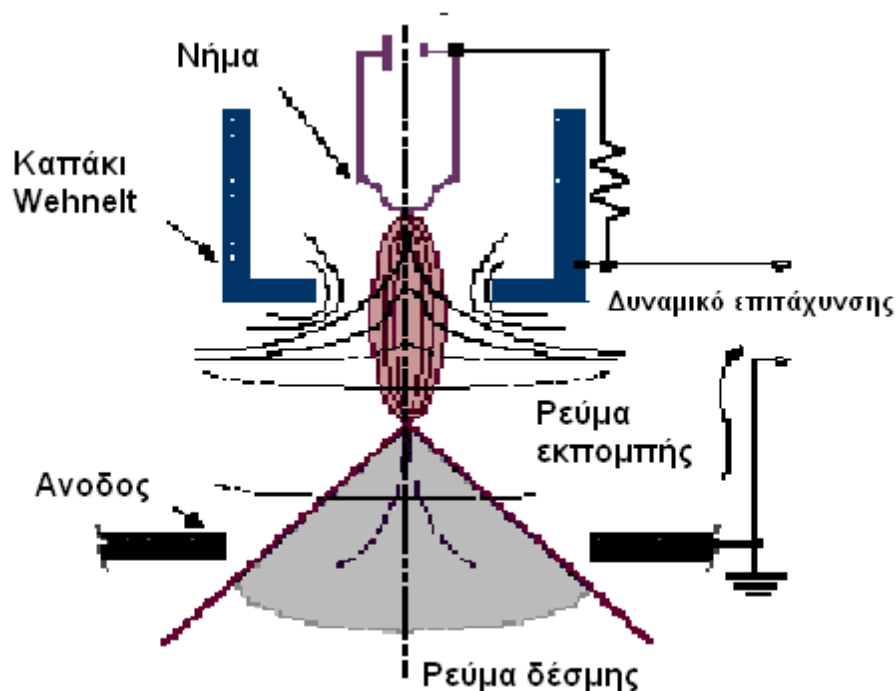
Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

## Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια.

Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current - 100  $\mu$ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοιγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι, τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.



Εικόνα 3.4 : Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουν δύο διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά).

Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος.

Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας  $S$  αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης  $\alpha$  ελαττώνεται

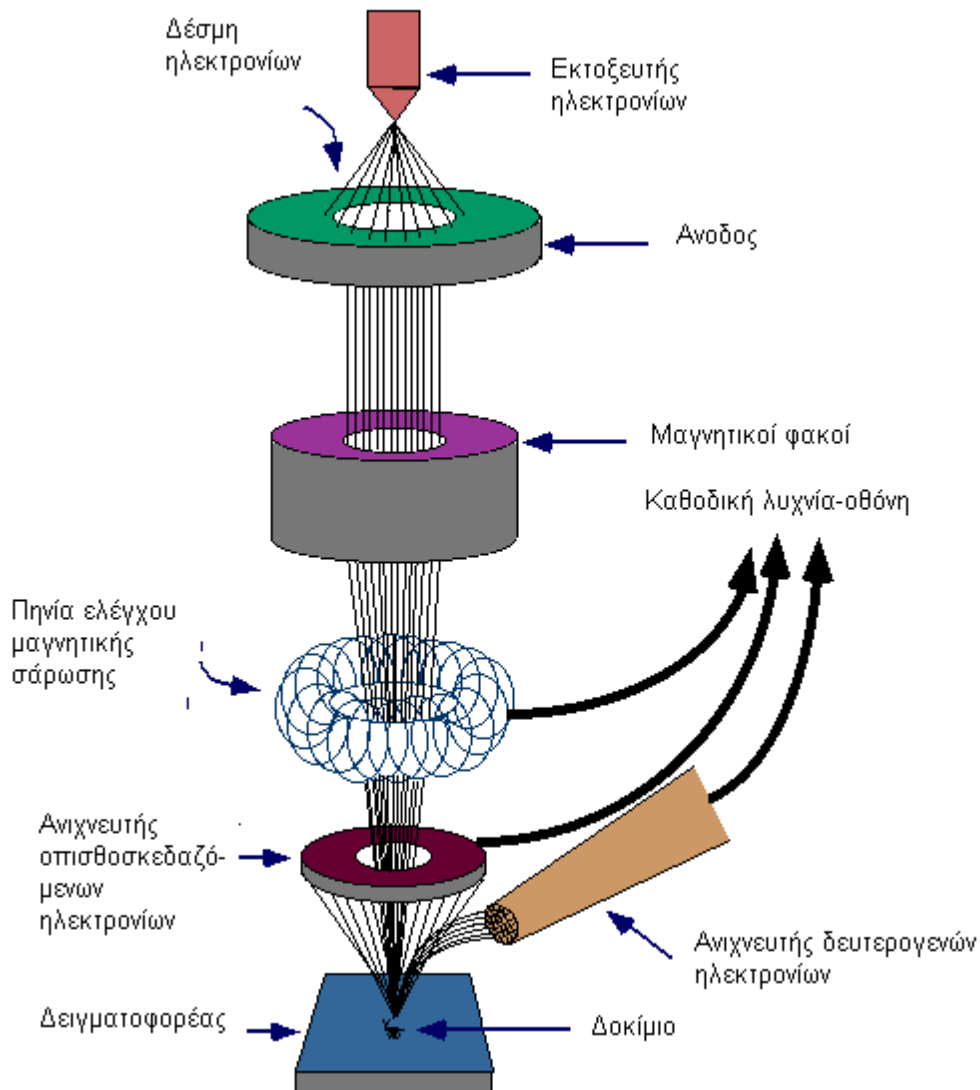
Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης  $f$  των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

## **Σύστημα κενού**

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.

## **Σύστημα πληροφοριών**

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [56,58].



Εικόνα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM).

**B.**

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ**

**ΜΕΡΟΣ**

# **Κεφάλαιο 4**

## **Σκοπός – Περιγραφή Πειραμάτων**

### **Περίληψη**

Το παρόν κεφάλαιο αναφέρει τον σκοπό της παρούσας διπλωματική εργασίας και συνεχίζει με την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε. Αρχικά θα περιγραφούν δυο μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου (μαγνητίτη) και στην συνέχεια θα γίνει περιγραφή μιας μεθόδου για την μεταφορά φάσης των προηγούμενων αποτελεσμάτων, έτσι ώστε να μπορούν εύκολα να προσληφθούν από τον ανθρώπινο οργανισμό.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω μεθόδων και η ερμηνεία αυτών αναφέρονται στα επόμενα κεφάλαια.

## **4.Σκοπός – Περιγραφή Πειραμάτων**

### **4.1 Σκοπός**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση των μεθόδων παραγωγής νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου (μαγνητίτη-μαγκεμίτη) 5 nm περίπου για την χρησιμοποίησή τους σε τεχνικές θεραπείας του καρκίνου. Στην συνέχεια μελετάται μια μέθοδος ώστε το προϊόν μαγνητίτη να μπορεί να εισέλθει με εύκολο τρόπο στον ανθρώπινο οργανισμό.

### **4.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα**

#### **Γενικά**

Με τη μέθοδο αυτή γίνεται σύνθεση νανοσωματιδίων μαγνητίτη  $Fe_3O_4$  από υδατικά διαλύματα. Τα σωματίδια του  $Fe_3O_4$  έχουν μια μέση διάμετρο 5 nm και μικρού μεγέθους κατανομή. Τα κολλοειδή αιωρήματα του μαγνητίτη μπορούν να οξειδωθούν απ'ευθείας με αερισμό για να σχηματίσουν κολλοειδή αιωρήματα  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Η διαδικασία που αναφέρουμε για την σύνθεση νανοσωματιδίων  $Fe_3O_4$  και  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  από υδατικά διαλύματα ενώ είναι παρόμοια με μεθόδους της βιβλιογραφίας περιέχει σημαντικές νέες τροποποιήσεις. Η αντίδραση που χρησιμοποιούμε είναι η εξής:



Για να συνθέσουμε νανοσωματίδια  $Fe_3O_4$  ομοιογενή σε μέγεθος και σύνθεση είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί η παραπάνω αντίδραση σε υδατικό διάλυμα με γραμμομοριακή αναλογία  $Fe(II)/Fe(III) = 0.5$  και σε  $pH = 11-12$ .



## Διαδικασία σύνθεσης

Αρχικά διαλύονται 5,2 g  $\text{FeCl}_3$  σε 25 mL νερού το οποίο βρίσκεται στους  $90^\circ\text{C}$  για να περιέχεται όσο το δυνατόν λιγότερο διαλυμένο οξυγόνο. Σε αυτό το διάλυμα (1<sup>ο</sup>) έχουμε προσθέσει και 0,85 mL HCL 12,1 N. Στην συνέχεια το 1<sup>ο</sup> διάλυμα ψύχεται στους  $10^\circ\text{C}$ . Αφού κρυώσει προστίθενται 2,78 g  $\text{FeSO}_4$  υπο ανάδευση για μισή ώρα. Σε ένα άλλο δοχείο (διάλυμα 2<sup>ο</sup>) διαλύονται 15 g NaOH σε 250 mL νερού το οποίο θερμαίνεται και διατηρείται στους  $52-55^\circ\text{C}$ . Στην συνέχεια προστίθενται 50mL ακετόνης και 3mL ολεϊκού οξέος υπο ισχυρή ανάδευση. Η ακετόνη μπαίνει πρώτη αφού το διάλυμα φτάσει κάτω απο τους  $56^\circ\text{C}$  για να μην εξατμιστεί (Σημείο βρασμού ακετόνης=  $56^\circ\text{C}$ ). Τα 3mL ολεϊκού οξέος προστίθενται για να σχηματιστεί ολεϊκό νάτριο και ο σχηματισμός του παρατηρείται απο την δημιουργία μια αφρώδους φάσης στο διάλυμα. Η ακετόνη προστίθεται σαν μεσολαβητής μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης φάσης. Ο ρόλος του ολεϊκού οξέος είναι για να προστατεύσει τα σχηματιζόμενα νανοσωματίδια του μαγνητίτη απο την οξειδωση και για να έχουν καλή διασπορά και όχι συσσωμάτωση μεταξύ τους. Στην συνέχεια προστίθεται σταγόνα σταγόνα με βήμα ανα 5mL απο το 1<sup>ο</sup> διάλυμα και 2 mL ολεϊκού οξέος 5 φορές (25ml και 10 mL σύνολο αντίστοιχα) στο δεύτερο διάλυμα υπο ισχυρή ανάδευση.



Εικόνα 4.1: Η φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε.

Σε αυτό το βήμα παρατηρείται σχηματισμός μαύρου υλικού, που καθιζάνει στο δοχείο, το οποίο είναι ο μαγνητίτης. Για να ληφθεί ο μαγνητίτης

απομακρύνεται το υπερκείμενο διάλυμα και γίνεται φυγοκέντριση στις 4000 στροφές σε 3 κύκλους φυγοκέντρισης. Οι 2 πρώτες γίνονται με απεσταγμένο νερό στους 90°C. Η τρίτη γίνεται με 500 mL ελαφρώς οξινομένου νερού με HCl διάλυμα 0,01 M. Αυτό γίνεται για την εξουδετέρωση των ανιοντικών φορτίων που υπάρχουν πάνω στα νανοσωματίδια μαγνητίτη που έχου ληφθεί [59].

### **4.3 Σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου απο οργανικό διάλυμα**

#### **Γενικά**

Στην μέθοδο αυτή τα σωματίδια μπορεί να έχουν διάμετρο απο 4 έως 16 nm ανάλογα με τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται κάθε φορά. Σημαντικός παράγοντας της μεθόδου αυτής είναι: α) το οργανικό οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι αναμείξιμο και ο καρβονυλικός σίδηρος πρέπει να έχει χαμηλό αριθμό οξειδωσης για να μην οξειδωθεί και γίνει αιματίτης που δεν έχει μαγνητικές ιδιότητες. Το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης και ο καρβονυλικός σίδηρος ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος. Σε αυτή την μέθοδο πιθανόν τα νανοσωματίδια που θα δημιουργηθούν να είναι νανοσωματίδια μαγκεμίτη  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  που είναι ένα οξείδιο του σιδήρου που μπορεί να υποκαταστήσει τον μαγνητίτη καθώς έχει και αυτό πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες.

#### **Διαδικασία σύνθεσης**

Για την προετοιμασία νανοσωματιδίων του σιδήρου 0,5 mL  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  προστέθηκε σε διάλυμα που περιέχει 20 mL βενζυλαιθέρα και 3 mL ολεϊκού οξέος το οποίο βρίσκεται στους 100°C. Το προκύπτον μείγμα θερμαίνεται με επαναροή και διατηρείται σε αυτή την θερμοκρασία για 1 ώρα. Κατα την διάρκεια αυτής της διαδικασίας το αρχικά πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος σταδιακά γίνεται μαύρο. Το τελικό μαύρο διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια προστίθενται 0,34 g άνυδρου  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ . Το μείγμα θερμαίνεται στους 130°C υπό κενό σε ατμόσφαιρα αργού και διατηρείται σε αυτή την θερμοκρασία για 2 ώρες οπότε προκύπτει ένα καφέ διάλυμα. Η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξήθηκε με αργό ρυθμό σε διάταξη επαναροής. Αυτό συνεχίστηκε για 1 ώρα ενώ το χρώμα του διαλύματος σταδιακά μεταβλήθηκε απο καφέ μαύρο. Το διάλυμα στην συνέχεια ψύχθηκε σε

θερμοκρασία δωματίου και προστέθηκε αιθανόλη. Τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου διαχωρίστηκαν με φυγοκέντριση στις 4000 στροφές [60].

#### **4.4 Μεταφορά φάσης (phase transfer) νανοσωματιδίων μαγνητίτη σταθεροποιημένων με ολεϊκό οξύ σε υδατικό διάλυμα $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης ( $\alpha$ -CD).**

##### **Γενικά**

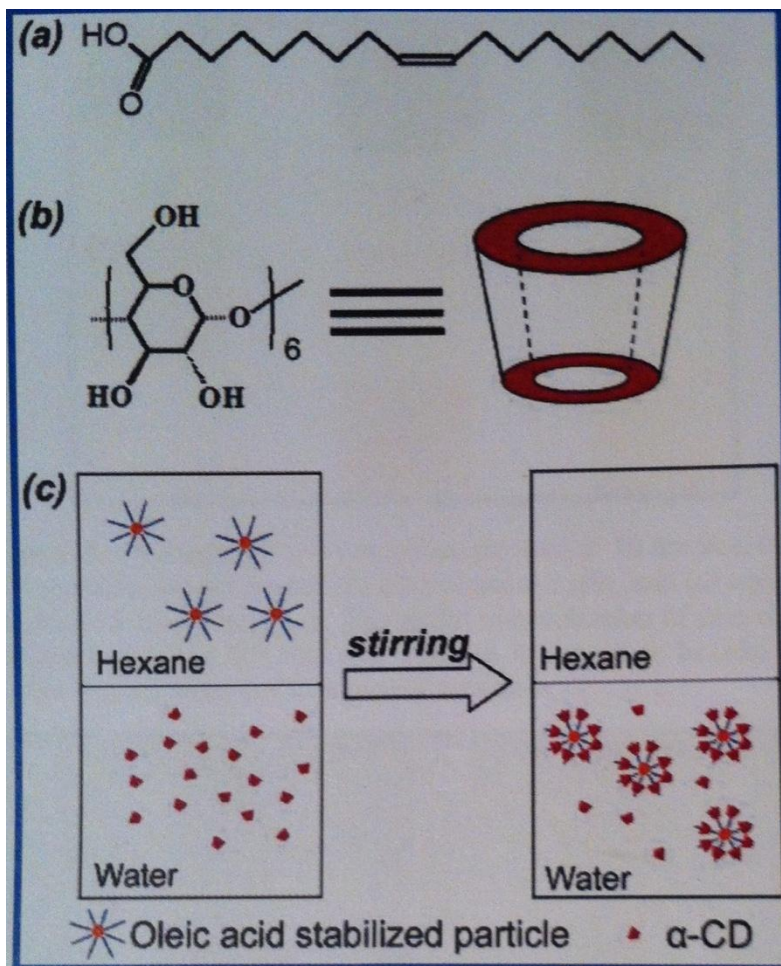
Στην μέθοδο αυτή παρουσιάζεται η μεταφορά φάσης των νανοσωματιδίων μαγνητίτη τα οποία είναι σταθεροποιημένα με ολεϊκό οξύ σε υδατικό διάλυμα  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης. Αυτό είναι επιθυμητό γιατί τα νανοσωματίδια μαγνητίτη δεν μπορούν να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό χωρίς πρόβλημα για την υγεία. Με αυτή την μέθοδο τα μόρια της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης εγκλύουν τα νανοσωματίδια στην εσωτερική κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης. Αυτή η κοιλότητα είναι υδρόφοβη έτσι τα νανοσωματίδια μαγνητίτη δεν έρχονται σε επαφή με το οξυγόνο και άρα δεν οξειδώνονται. Ουσιαστικά η  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη λειτουργεί ως φορέας των νανοσωματιδίων μαγνητίτη μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό. Άλλωστε οι κυκλοδεξτρίνες είναι φυσικά σάκχαρα και προσλαμβάνονται εύκολα από τον ανθρώπινο οργανισμό.

##### **Γιατί $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη ( $\alpha$ -CD) και όχι $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη ( $\beta$ -CD);**

Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη για 2 λόγους. Πρώτον η  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη είναι πιο τοξική κυκλοδεξτρίνη ενώ η  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνη είναι σχεδόν καθόλου ατοξική. Δεύτερον η  $\beta$ -κυκλοδεξτρίνη έχει χαμηλή διαλυτότητα γεγονός που θα καθιστούσε δύσκολη την πραγματοποίηση αυτής της μεθόδου.

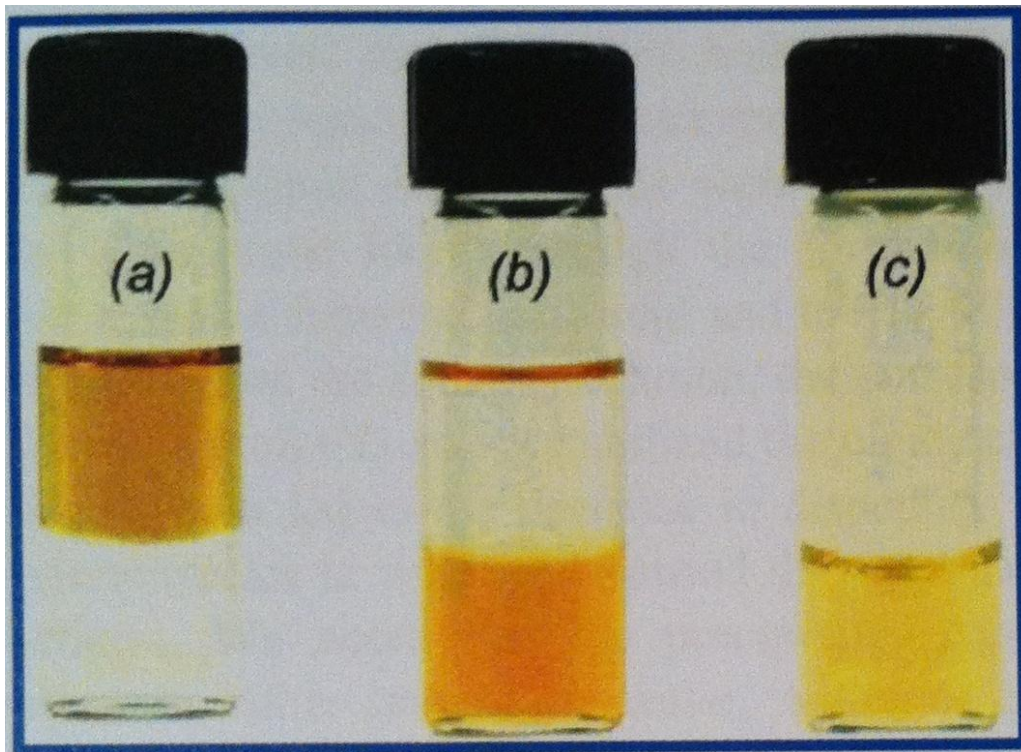
## Διαδικασία σύνθεσης

Για να επιτευχθεί η μεταφορά φάσης (phase transfer) δημιουργείται ένα διάλυμα το οποίο περιέχει 0,1 g μαγνητίτη απο το 1<sup>ο</sup> πείραμα και 100 mL εξανίου και ένα δεύτερο που περιέχει 0,95 g α-CD και 100 mL νερού. Είναι σημαντικό ο όγκος των δυο διαλυμάτων να είναι ίδιος. Στην συνέχεια έγινε ανάμειξη των δύο διαλυμάτων υπό πολύ ισχυρή ανάδευση για περίπου 20 ώρες. Από την αρχή του πειράματος παρατηρείται μια διαστρωμάτωση του διαλύματος, αρχικά ένα πορτοκαλί στρώμα επάνω και ένα διαφανές κάτω στρώμα που τελικά η διαστρωμάτωση αναστρέφεται δηλαδή το πάνω στρώμα γίνεται διαφανές και το κάτω πορτοκαλί. Στο τέλος της διαδικασίας το διαφανές πάνω στρώμα είναι εξάνιο και το πορτοκαλί κάτω στρώμα είναι ο μαγνητίτης επικαλυμμένος απο την α-CD το οποίο και συλλέχθηκε.



Εικόνα 4.2: Αναπαράσταση μεταφοράς φάσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη σταθεροποιημένων με ολεϊκό οξύ (a) σε υδατικό διάλυμα α-κυκλοδεξτρίνης (b).

Στο δείγμα το οποίο συλλέχθηκε έγινε φυγοκέντριση 2 φορές στις 4000 στροφές. Μετά την φυγοκέντριση παρατηρείται ότι παίρνει ένα διαφανές κίτρινο χρώμα [61].



Εικόνα 4.3: Το διάλυμα 2 φάσεων (a) πριν (b) μετά την μεταφορά φάσης και (c) μετά την φυγοκέντριση

# **Κεφάλαιο 5**

## **Αποτελέσματα - Συμπεράσματα**

### **Περίληψη**

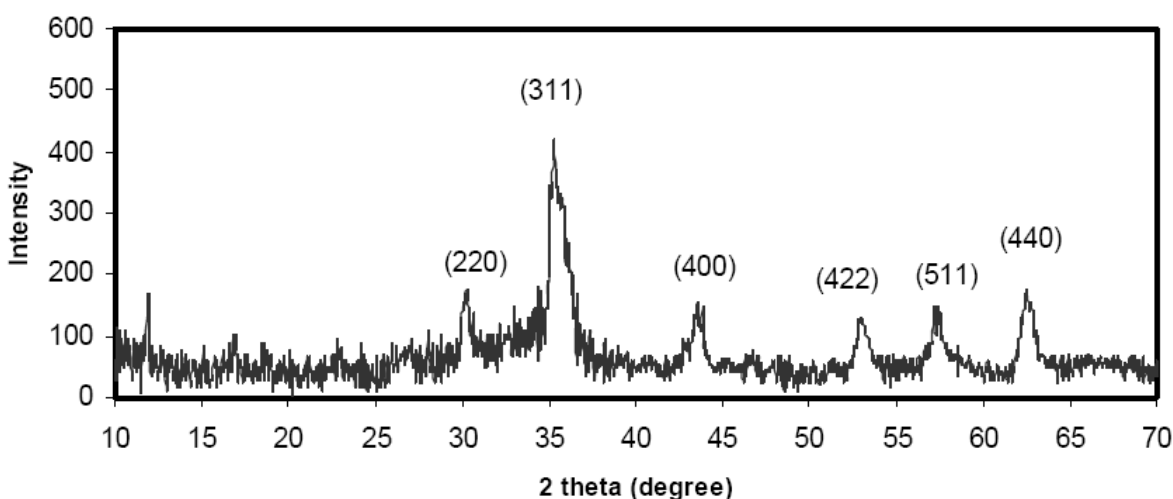
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών διαδικασιών που πραγματοποιήθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Οι μέθοδοι ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν είναι η ταυτοποίηση με Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), καθώς και η αναλυση της μικροδομής μέσω φωτογραφιών από το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) ή από το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η ταυτοποίηση με XRD ολοκληρώθηκε με την βοήθεια βιβλιογραφικών δεδομένων που υπάρχουν για τον μαγνητίτη. Από το Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπιστώσαμε το μέγεθος των νανοσωματιδίων που σχηματίστηκαν καθώς και πιθανή συσσωμάτωση των σωματιδίων.

Στο τέλος του κεφαλαίου, παρατίθενται η συζήτηση των αποτελεσμάτων καθώς και προτάσεις για την συνέχιση της έρευνας μεθόδων για την σύνθεση μαγνητίτη για χρήση σε τεχνικές θεραπείας του καρκίνου.

## 5. Αποτελέσματα

### 5.1 Ταυτοποίηση του μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα

Για την ταυτοποίηση του σχηματιζόμενου μαγνητίτη που προέκυψε με την διαδικασία σύνθεσης της παραγράφου 4.2 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD η οποία επιβεβαιώνει ότι το προϊόν μας είναι μαγνητίτης. Το διάγραμμα του υλικού στο XRD έδωσε κορυφές στο 220, 311, 400, 422, 511 και 440 που είναι παρόμοιες με αυτές που έχουν αναφερθεί για νανοσωματίδια μαγνητίτη [62,63].

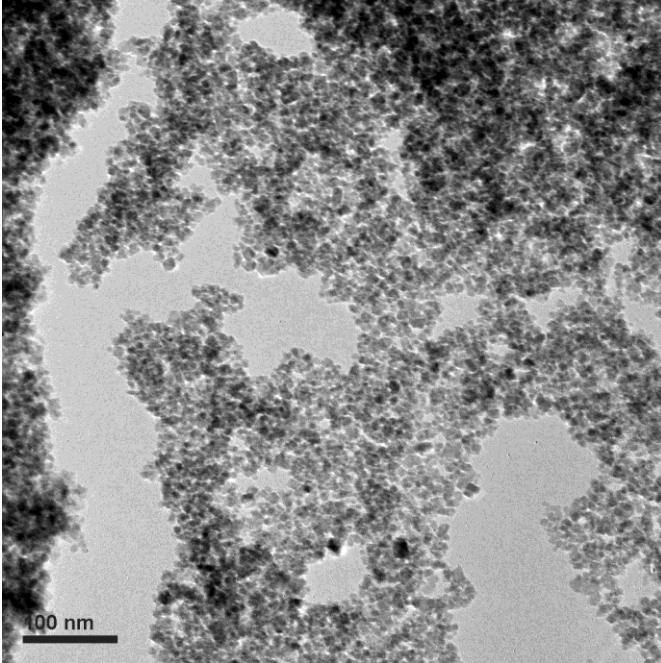


Γράφημα 5.1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των νανοσωματιδίων  $Fe_3O_4$ .

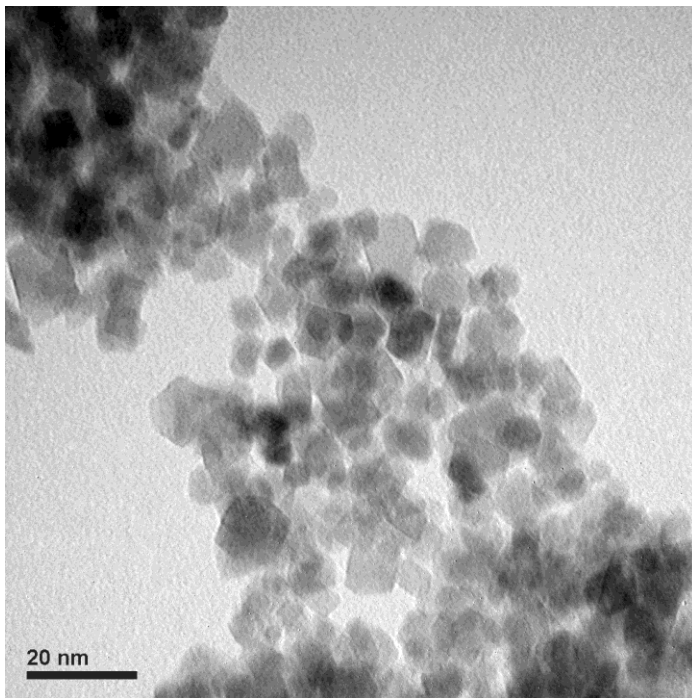
### 5.2 Μικροδομή του μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα

Στις εικόνες 5.1, 5.2 και 5.3 φαίνεται η μικροδομή του μαγνητίτη  $Fe_3O_4$  σε φωτογραφίες που ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (HRTEM).



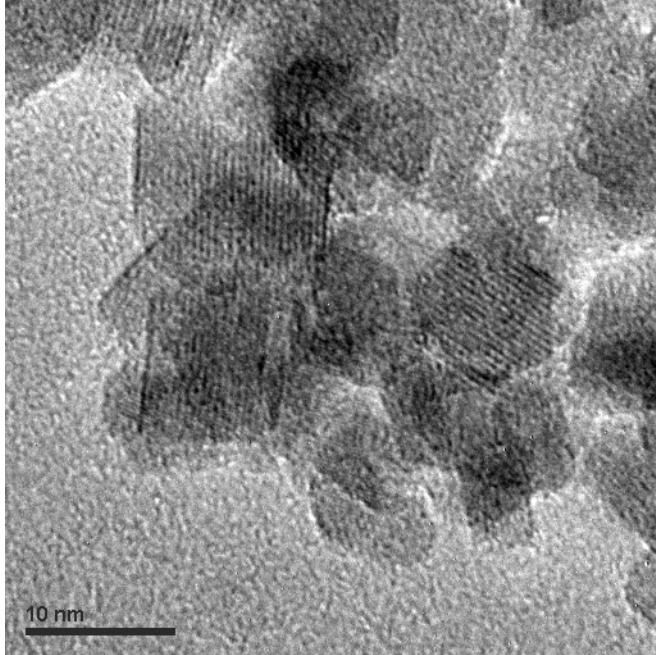


Εικόνα 5.1: Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από HRTEM σε κλίμακα 100 nm.



Εικόνα 5.2: Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από HRTEM σε κλίμακα 20 nm.



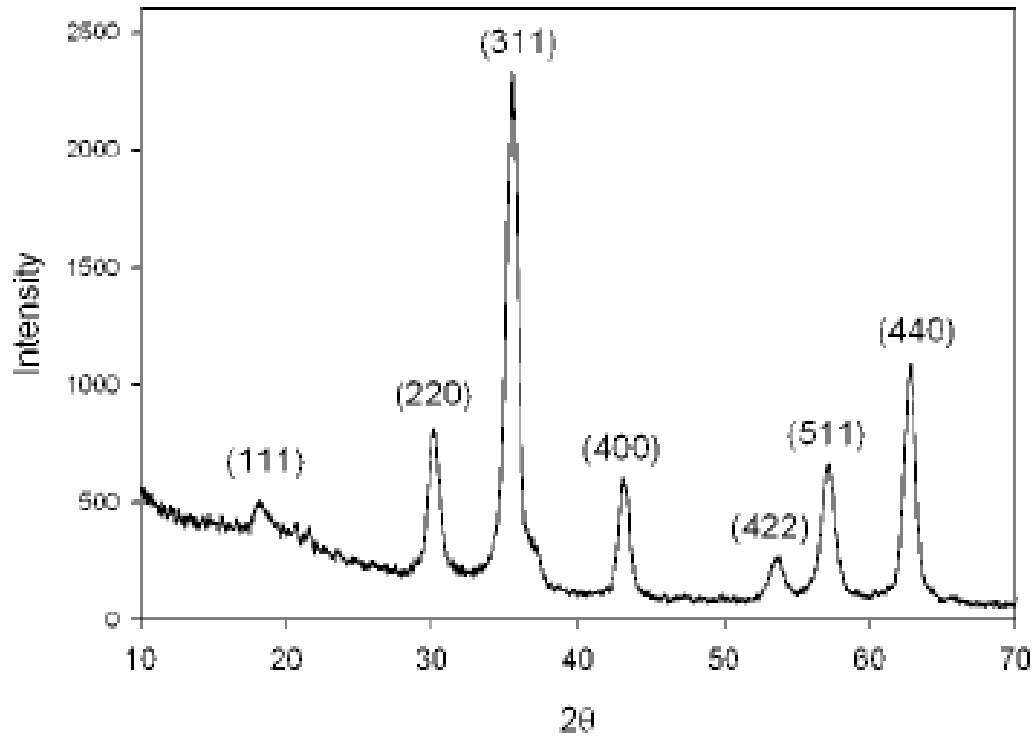


Εικόνα 5.3: Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από HRTEM σε κλίμακα 10 nm.

Στις παραπάνω φωτογραφίες φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια του μαγνητίτη είναι της τάξεως των 5 nm. Όμως υπάρχουν και νανοσωματίδια τα οποία έχουν μικρότερο μέγεθος. Δηλαδή δεν υπάρχει ομοιογένεια στο υλικό. Μία ακόμα παρατήρηση που μπορεί να γίνει εξετάζοντας τις παραπάνω φωτογραφίες είναι ότι στα νανοσωματίδια που παράχθηκαν δεν έχει αποφευχθεί η συσσωμάτωση.

### **5.3 Ταυτοποίηση του υλικού από οργανικό διάλυμα**

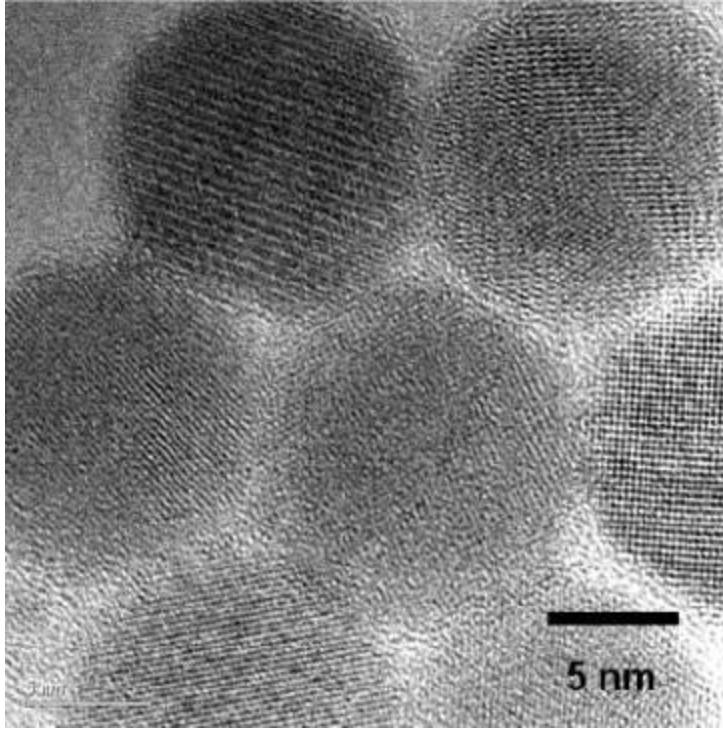
Για την ταυτοποίηση του παραγόμενου υλικού που προέκυψε με την διαδικασία σύνθεσης της παραγράφου 4.3 χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD η οποία επιβεβαιώνει ότι το προϊόν μας είναι μαγνητίτης. Το διάγραμμα του υλικού στο XRD έδωσε κορυφές στο 111, 220, 311, 400, 422, 511 και 440 που είναι παρόμοιες με αυτές που έχουν αναφερθεί για νανοσωματίδια μαγνητίτη [62,63]. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο μαγνητίτης έχει παρόμοιο διάγραμμα XRD με τον μαγκεμίτη και η κορυφή στο 111 ταιριάζει περισσότερο στον μαγκεμίτη άρα το προϊόν θα μπορούσε να είναι και μαγκεμίτης [64].



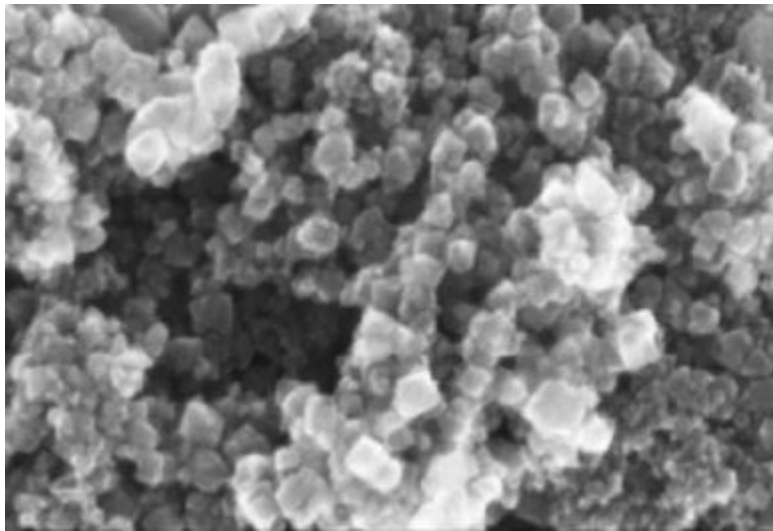
Γράφημα 5.2: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των νανοσωματιδίων του σιδήρου.

#### **5.4 Μικροδομή του υλικού από οργανικό διάλυμα**

Στην εικόνα 5.4 φαίνεται η μικροδομή του παραγόμενου μαγνητίτη από φωτογραφίες που ελήφθησαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (HRTEM). Στην εικόνα 5.5 φαίνεται η μικροδομή από φωτογραφία που βγήκε από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (FE-SEM).



Εικόνα 5.4: Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από HRTEM σε κλίμακα 5 nm.

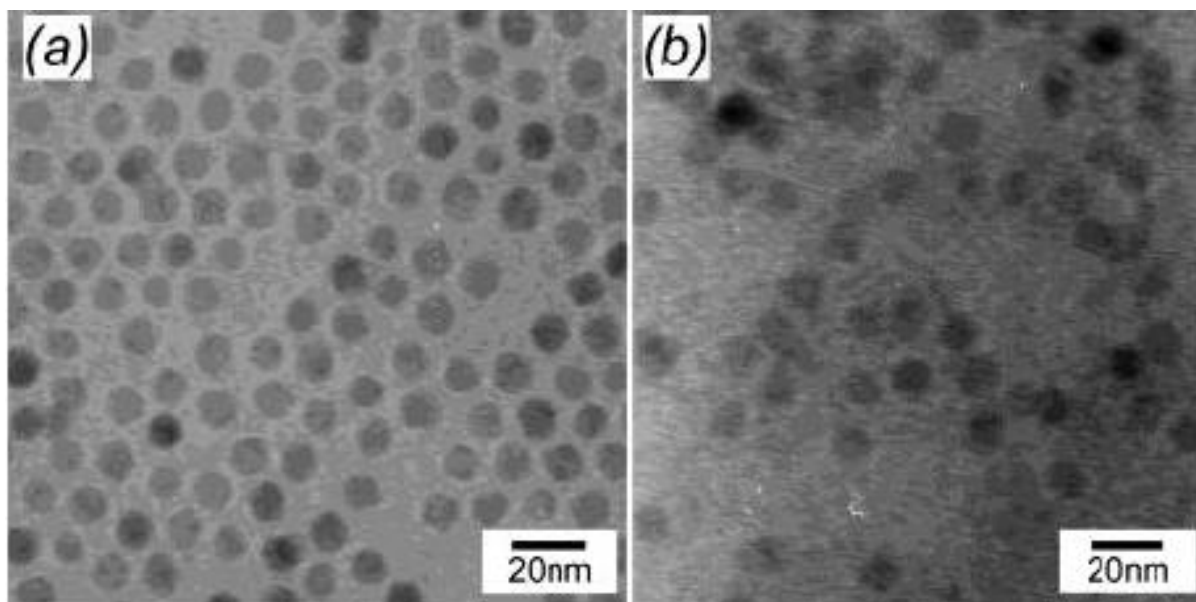


Εικόνα 5.5: Φωτογραφία νανοσωματιδίων Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> από FE-SEM.

Στην φωτογραφία 5.4 παρατηρείται ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι περίπου στα 10 nm και ότι τα νανοσωματίδια έχουν καλή διασπορά και δεν υπάρχει συσσωμάτωση. Στην φωτογραφία 5.5 γίνεται αντιληπτό ότι τα νανοσωματίδια είναι σχεδόν όλα στο ίδιο μέγεθος δηλαδή στα 10 nm.

### **5.5 Μικροδομή του υλικού μετά από την μεταφορά φάσης (phase transfer)**

Στην παρακάτω εικόνα 5.6 παρατηρείται πως φαίνονται τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου πριν και μετά την μεταφορά φάσης.



Εικόνα 5.6: Φωτογραφία από TEM νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου πριν (a) και μετά (b) την μεταφορά φάσης.

## **5.6 Συζήτηση αποτελεσμάτων**

Κατά την σύνθεση και μελέτη των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων μαγνητίτη προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η διαδικασία σύνθεσης νανοσωματιδίων μαγνητίτη από υδατικό διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς το μέγεθος των νανοσωματιδίων, τα οποία βρέθηκαν να είναι της τάξεως των 5 nm. Όμως σε αυτήν τη μέθοδο δεν αποφεύγεται η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων γεγονός που καθιστά τα παραγόμενα νανοσωματίδια ακατάλληλα για την χρησιμοποίησή τους σε τεχνικές θεραπείας του καρκίνου.
- Η διαδικασία σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου από οργανικό διάλυμα δίνει νανοσωματίδια της τάξεως των 10 nm το οποίο δεν είναι ικανοποιητικό για την χρήση τους σε τεχνικές θεραπείας του καρκίνου. Αυτή η μέθοδος όμως δίνει νανοσωματίδια που έχουν καλή διαφορά και δεν υπάρχει συσσωμάτωση.
- Το προϊόν που παρήχθει με τις δυο αυτές μεθόδους είναι ικανοποιητικό για μηχανολογικές και άλλες εφαρμογές, αλλά όχι ακόμη για βιοϊατρικές εφαρμογές όπου χρειαζόμαστε μεγέθη της τάξεως των 5 nm ή μικρότερα. Τέτοιες μηχανολογικές εφαρμογές είναι στα φρένα των τρένων ή του μετρό, σε αναρτήσεις αυτοκινήτων (πχ. AUDI) αλλά και ως συστατικό χρωμάτων εσωτερικών και εξωτερικών επιφανειών ή για την κάλυψη υαλοπινάκων με την μορφή φιλμ. Τέλος το προϊόν αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προστασία από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε κεραίες κινητής τηλεφωνίας, ραντάρ και υποσταθμούς υψηλής τάσεως της ΔΕΗ.

### **5.7 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας**

Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιδιώχθηκε η προσέγγιση μιας διαδικασίας σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου, κατά κύριο λόγο μαγνητίτη, για την χρησιμοποίησή τους σε τεχνικές θεραπείας του καρκίνου. Ωστόσο, η έρευνα αυτή πρέπει να συνεχιστεί. Πιο συγκεκριμένα θα πρέπει να βελτιωθεί η πρώτη μέθοδος ώστε τα νανοσωματίδια να μην συσσωματώνονται και η δεύτερη μέθοδος ώστε τα νανοσωματίδια να έχουν μικρότερο μέγεθος (μικρότερα από 5 nm). Επίσης μπορεί να μελετηθεί η σύνθεση τέτοιων νανοσωματιδίων με διαφορετικές μεθόδους.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=9539469>
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanomaterials>
3. [http://nano.cancer.gov/resource\\_center/tech\\_backgrounder.asp](http://nano.cancer.gov/resource_center/tech_backgrounder.asp)
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/History\\_of\\_nanotechnology#cite\\_ref-1](http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_nanotechnology#cite_ref-1)
5. <http://www.certh.gr/FB1F6CF6.el.aspx>
6. E.C Communication from The Commission: *Towards a European Strategy for Nanotechnology*, Brussels: Commission of the European Communities (2004a).
7. <http://www.nano.gov>
8. ASTM E 2456-06, Terminology for Nanotechnology, ASTM International (2006).
9. <http://www.bccresearch.com/report/NAN033A.html>
10. N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Nedereberger *Chem. Mater*, 17, 3044 (2005)
11. *Modern Magnetic Materials: Principles and applications*, R. C. O'Handley. (John Wiley & Sons, 2000).
12. *Science and Technology of Nanostructured Materials*, (p. 635). D. Givord, Q. Lu, and M. F. Rossignol (Plenum, New York, 1991)
13. *Introduction to nanotechnology*, C.P. Poole and F.J. Owens, (Wiley Interscience 2003).
14. M. Seydack, *Biosensors & Bioelectronics* 20 2454-69 (2005).
15. D.Y. Godovsky, *Adv. Polym. Sc.* 153 163-205 (2000).
16. *Magnetic Properties of Nanocomposite Permanent Magnets*. Satoshi Hirose Research and Development Center, NEOMAX Co. Ltd
17. *Ferrohydrodynamics*, Ronald. E. Rosensweig (1985).
18. Stevens, P.D., Li, G., Fan, F., Yen, M., Gao, Y., *Chem. Comm.* 4435 (2005).
19. N. Toshima, K. Nakata, H. Kitoh, *Inorg. Chim. Acta* 265 149-153 (1997).
20. R.M. Cornell, U. Schwertmann, "The Iron Oxides", WILEY – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ζεθ. 1 – 9, 29 – 31, 51, 81 – 87, 108 – 109.
21. S. Teja, Pei-Yoong Koh, "Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2008, pp.1-24.
22. <http://www.geo.auth.gr/106/theory/magnetism.htm>
23. E.N. Ζευγώλης, "Μεταλλουργία Σιδήρου Ι, Σίδηρος-Χυτοσίδηρος", Κεφάλαιο 1.3,: "Το σύστημα Fe-O<sub>2</sub>", σελ 11-14, Κεφάλαιο 3.3.2, "Αναγωγή με Υδρογόνο", σελ 69-70, Εκδόσεις Ε.Μ. Πολυτεχνείου, Αθήνα 2004.
24. [www.metal.ntua.gr/uploads/3313/494/course\\_Fe\\_2.ppt](http://www.metal.ntua.gr/uploads/3313/494/course_Fe_2.ppt)
25. [http://www.geo.auth.gr/106/4\\_oxides/magnetite.htm](http://www.geo.auth.gr/106/4_oxides/magnetite.htm)
26. <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite>
27. <http://www.geology.upatras.gr/files/shmioseis/koitasmatologia.pdf>
28. W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 1980, 19, 344
29. K.A. Connors, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 1325

30. K. Harato, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 1803
31. M.V. Rekharsky, Y. Inoue, 1998, *Chem. Rev.*, 98,1875
32. W. Saenger, J. Jakob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S.M. Smith, T. Takaha, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 1787
33. J. Jakob, K. Gessler, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S.M. Smith, T. Takaha, W. Saenger, *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37, 606
34. Manor C. P., Saenger W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 3630
35. Linder K., Saenger W., *Acta Cryst.*, 1980, B36, 1154
36. Chako K. K., Saenger W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1708
37. Linder K., Saenger W., *Carbohydr Res.*, 1982, 99, 103
38. Betzel C., Saenger W., Hingerty E., Brown M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 7545
39. X. Shen, M Belletete and G. Durocher, *J. Phys. Chem. B.*, 1998, 102, 2502
40. J. Szelti in *Cyclodextrin technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (NL), 1988
41. K. Uekama, T. Irie, M. Sunada, M. Otagiri, K. Iwasaki, Y. Okano, T. Miyata and Y. Kasa, *J. Pharm. Pharmacol.* 1981, 33, 707
42. K. Miyajima, M. Sawada and M. Nakagaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 1985, 33, 2587
43. Connors A. K., *Chem, Rev.*, 1997, 97, 1325
44. Szejtli J., *Cyclodextrin Technology*, Kluwer: Dordrecht, 1987
45. L. Thorsteinn, M. E. Brewster, Pharmaceutical applications of cyclodextrins. 2. Drug Solubilization and Stabilization, *J. Pharm. Sci.*, 1996, 85, 1017-25
46. R.A. Rajewski, VJ. Stella, Pharmaceutical applications of cyclodextrins. 2. In vivo drug delivery, *J. Pharm. Sci.*, 1996, 85, 1142-68
47. Uekama K., Adachi H., Irie T., Yano T., Saita M., Improved transdermal delivery of prostaglandin E1 through hairless mouse skin: combined use of carboxymethyl-ethyl-b-cyclodextrin and penetration enhancers, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1992, 44, 119-21
48. Kristmundsdottir T., Loftsson T., Holbrook WP., Formulation and clinical evaluation of a hydrocortisone solution for treatment of oral disease, *Int. J. Pharm.*, 1996, 139, 63-8
49. Kublik H., Bock TK, Schreier H., Muller BW., Nasal absorption of 17betaestradiol from different cyclodextrin inclusion formulations in sheep, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 1996, 42, 320-4
50. Loftsson T., Stefansson E., Effect of cyclodextrins on topical drug delivery to the eye, *Drug Devel. Ind. Pharm.*, 1997, 23, 473-81
51. van Dorne H., Interaction between cyclodextrins and ophthalmic drugs, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 1993, 39, 133-9
52. Jarho P., Urtti A, Pate DW., Suhonen P, Javrinen T., Increase in aqueous solubility, *Int. J. Pharm.*, 1996, 137, 209-17
53. Bhardwaj R., Dorr R.T., Blanchard J., *J. Pharm. Sci. Technol.*, 2000, 54, 233



54. Dass C.R., Jessup W., *J. Pharm. Pharmacol.*, 2000, 52, 731
55. Szejtli J., Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, *Chem. Rev.*, 1998, 98, 1743-53
56. Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, 1996 – 1997, Μετάφραση: Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, Εκδόσεις: Κωσταράκης 2002
57. [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)
58. Analytical Chemistry” R.Kellner, J.M.Mermet, M.Otto, H.M.Widmer, Wiley-VCH, 1997
59. Kang Y.S., Risbud S., Rabolt J.F., Stroeve P., Synthesis and Characterization of nanometer-size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 2209-11
60. Hyeon T., Lee S.S., Park J., Chung Y., Na H.B., Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 12798-801
61. Wang Y., Wong J.F., Teng X., Lin X.Z., Yang H., “Pulling” nanoparticles into water: phase transfer of oleic acid stabilized monodisperse nanoparticles into aqueous solutions of α-cyclodextrin, *Nano. Lett.*, Vol. 3, No 11, 2003
62. Liao, M.H.; Chen, D.H. Immobilizing of Yeast Alcohol Dehydrogenase on Magnetic Nanoparticles for Improving its Stability. *Biotechnol. Lett.* 2001, 23, 1723-1727.
63. Gong, J.; Lin, X. Facilitated Electron Transfer of Hemoglobin embedded in Nano-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Matrix Based on Paraffin Impregnated Graphite Electrode and Electrochemical Catalysis For Trichloroacetic Acid. *Microchem. J.* 2003, 75, 51-57.
64. Sohn, B. H.; Cohen, R. E. *Chem. Mater.* 1997, 9, 264. (b) Graat, P. Somers, M. A. J. *Surf. Interface Anal.* 1998, 26, 773.