



Uniwersytet w Białymstoku

Wydział Chemii

Urszula Klekotka

**Właściwości fizykochemiczne nanocząstek warstwowych na
bazie ferrytów**

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. Dariusz Satuła, prof. UwB

Promotor pomocniczy: dr hab. Beata Kalska-Szostko

Białystok, 2021



Składam serdeczne podziękowania promotorowi pomocniczemu, **pani doktor habilitowanej Beacie Kalskiej-Szostko**, za ogromne wsparcie, liczne dyskusje i rady w planowaniu badań oraz pisaniu tej pracy, a także za codzienną życzliwość we współpracy.

Dziękuję również **pani doktor habilitowanej Katarzynie Rećko** za ciekawe komentarze i uwagi dotyczące badań dyfrakcyjnych.

Podziękowania kieruję do **pana profesora Dariusza Satuły**, promotora niniejszej pracy, za ciekawe i wartościowe komentarze oraz sugestie, które istotnie wpłynęły na kształt pracy.

Badania przedstawione w pracy były realizowane w ramach projektu Preludium 13 „Nanocząstki warstwowe modyfikowane związkami fosforowymi” numer UMO-2014/13/N/ST5/00568 w latach 2015-2018, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Autorka poniższej pracy doktorskiej jest beneficjentką projektu „Stypendia dla doktorantów województwa podlaskiego”, współfinansowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Działanie 8.2 Transfer wiedzy, Poddziałanie 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji, ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, budżetu państwa oraz środków budżetu Województwa Podlaskiego.



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Spis treści

Dorobek naukowy	6
Wykaz skrótów.....	10
1. Wstęp.....	11
2. Nanocząstki ferrytowe.....	13
2.1. Magnetyt	14
2.2. Maghemit	17
2.3. Hematyt	19
2.4. ϵ -Fe ₂ O ₃ oraz β -Fe ₂ O ₃	20
2.5. Ferryty spinelowe domieszkowane metalami przejściowymi.....	22
3. Wybrane metody otrzymywania nanocząstek ferrytowych	24
4. Wpływ surfaktantu na właściwości nanocząstek ferrytowych	30
5. Warstwowe nanocząstki ferrytowe oraz typu rdzeń/powłoka	34
6. Podsumowanie przeglądu literatury	40
7. Cel i zakres pracy	41
8. Materiały i metody badań	42
8.1. Materiały	42
8.2. Metody badań	43
8.2.1. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)	43
8.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z analizą pierwiastkową (EDX).....	44
8.2.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD).....	45
8.2.4. Spektroskopia w podczerwieni (IR)	48
8.2.5. Magnetometria wibracyjna (VSM).....	49
8.2.6. Spektroskopia Mössbauera	50
8.3. Podstawowe procedury syntezy nanocząstek magnetytu i pochodnych.....	53
8.3.1. Rozkład termiczny acetyloacetonianu żelaza(III).....	53
8.3.2. Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu	54
8.3.3. Nanocząstki warstwowe domieszkowane manganem, kobaltem lub niklem.....	56
8.3.4. Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi	60
8.3.5. Otrzymywanie ϵ -Fe ₂ O ₃ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki	63
9. Wyniki badań i dyskusja.....	65
9.1. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa	65
9.1.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu	65
9.1.2 Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek ferrytowych	68

9.1.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi	74
9.1.4 Otrzymywanie ϵ -Fe ₂ O ₃ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki	77
9.1.5 Podsumowanie	78
9.2. Dyfrakcja Rentgenowska (XRD)	80
9.2.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu	80
9.2.2 Wpływ temperatury na parametry fizykochemiczne nanocząstek ferrytowych	83
9.2.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi	95
9.2.4 Otrzymywanie ϵ -Fe ₂ O ₃ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki	98
9.2.5 Podsumowanie	100
9.3. Spektroskopia w podczerwieni	101
9.3.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu	102
9.3.2 Wpływ temperatury na właściwości nanocząstek ferrytowych	103
9.3.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi	107
9.3.4 Otrzymywanie ϵ -Fe ₂ O ₃ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki	108
9.3.5 Podsumowanie	109
9.4. Pomiary namagnesowania FC/ZFC i krzywa histerezy	109
9.4.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu	110
9.4.2 Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek ferrytowych	115
9.4.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi	116
9.4.4 Podsumowanie	119
9.5. Spektroskopia mössbauerowska (MS)	119
9.5.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu	119
9.5.2 Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek ferrytowych	122
9.5.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi	127
9.5.4 Otrzymywanie ϵ -Fe ₂ O ₃ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki	129
9.5.5 Podsumowanie	130
10. Podsumowanie i wnioski	132
11. Literatura	135

DOROBEK NAUKOWY

Prezentowana praca bazuje na badaniach własnych, które zostały opublikowane w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym lub są przygotowane do publikacji (w trakcie prowadzonych prac badawczych nastąpiła zmiana nazwiska autorki):

1. **U. Klekotka**, D. Satuła, S. Spassov, B. Kalska-Szostko, *Surfactant dependence on physicochemical properties of magnetite nanoparticles*, Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects **537** (2018) 452-459
IF = **3,131**, MNiSW = **30**
2. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, D. Satuła, P. Nordblad, *Thermal treatment of magnetite nanoparticles*, Beilstein Journal of Nanotechnology **6** (2015) 1385-1396
IF = **2,269**, MNiSW = **35**
3. **U. Klekotka**, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *Dopant effect on thermal stability of core-shell ferrite nanoparticles*, to be published
4. **U. Klekotka**, D. Satuła, P. Nordblad, B. Kalska-Szostko, *Layered magnetite nanoparticles modification – synthesis, structure, and magnetic characterization*, Arabian Journal of Chemistry **13** (1) (2020) 1323-1334
IF = **4,039**, MNiSW = **70**
5. **U. Klekotka**, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *ϵ -Phase of iron oxide out of thermally treated magnetite nanoparticles*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **497** (2020) 165999
IF=**2,683**, MNiSW=**100**

POZOSTALE PRACE AUTORKI

1. B. Kalska-Szostko, E. Orzechowska, **U. Wykowska**, *Organophosphorous modifications of multifunctional magnetic nanowires*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **111** (2013) 509-516
2. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, K. Piekut, E. Zambrzycka, *Stability of iron (Fe) nanowires*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **416** (2013) 66– 72
3. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, A. Basa, K. Szymański, *Chemical preparation of core-shell nanoparticles*, Nukleonika **58** (1) (2013) 35–38
4. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, K. Piekut, D. Satuła, *Stability of Fe_3O_4 nanoparticles in various model solutions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **450** (2014) 15-24

5. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, D. Satuła, E. Zambrzycka, *Stability of core-shell magnetite nanoparticles*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **113** (2014) 295-301
6. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, D. Satuła, *Core-shell and multilayered magnetite nanoparticles – Structural and Mossbauer studies*, Applied Surface Science **360** (2014) 7-15
7. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, D. Satuła, *Magnetic nanowires (Fe, Fe-Co, Fe-Ni) magnetic moment reorientation in respect of wires composition*, Nukleonika **60** (1) (2015) 61-65,
8. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, A. Basa, E. Zambrzycka, *Stability of core-shell nanowires in selected model solutions*, Applied Surface Science **332** (2015) 599-605,
9. B. Kalska-Szostko, **U. Wykowska**, D. Satuła, *Magnetic nanoparticles of core-shell structure*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **481** (2015) 527-539
10. K. Rećko, **U. Wykowska**, W. Olszewski, G. André, J.J. Milczarek, D. Satuła, M. Biernacka, B. Kalska-Szostko, J. Waliszewski, K. Szymański; *Synthesis and magnetic properties of the multiferroic GaFeO₃ of orthorhombic and hexagonal symmetry*; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **17** (7-8) (2015)
11. M. Klekotka, J.R. Dąbrowski, B. Kalska-Szostko, **U. Klekotka**, *Studies of fretting processes in titanium implantation alloys from the Ti- Al-V group*, Key Engineering Materials **687** (2016) 98-105
12. B. Kalska-Szostko, **U. Klekotka**, D. Satuła, *Core-shell magnetic nanowires fabrication and characterization*, Applied Surface Science **396** (2017) 1855-1859
13. A.M. Bialostocka, **U. Klekotka**, B. Kalska-Szostko, P. Zabinski, *Microstructure evolution of Fe/Ni layers deposited by electroplating under an applied magnetic field*, Magnetohydrodynamics **53** (2017) 3-13
14. **U. Klekotka**, M. Rogowska, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *Characterization of ferrite nanoparticles for preparation of biocomposites*, Beilstein Journal of Nanotechnology **8** (2017) 1257–1265
15. K. Rećko, J. Waliszewski, **U. Klekotka**, D. Soloviov, G. Ostapczuk, D. Satuła, M. Biernacka, M. Balasoiu, A. Basa, B. Kalska-Szostko & K. Szymański, *Phase composition and magnetism of sol-gel synthesized Ga-Fe-O nanograins*, Phase Transition **2017** (2017) 1-12
16. **U. Klekotka** , E. Wińska , E. Zambrzycka-Szelewa , D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *Heavy-metal detectors based on modified ferrite nanoparticles*, Beilstein Journal of Nanotechnology **9** (2018) 762–770
17. **U. Klekotka**, B. Piotrowska, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *Modified ferrite core-shell nanoparticles magneto-structural characterization*, Applied Surface Science **444** (2018) 161-167
18. **U. Klekotka**, B. Piotrkowska, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *Ferrite Core-Shell Nanoparticles Synthesized by Seed-Based Method Characterization and Potential Application*, Physica Status Solidi A-Applications and materials science **215** (16) (2018) 1700901

19. U. Klekotka, E. Wińska, D. Satuła, B. Kalska-Szostko, *Mössbauer Studies of Surface Modified Magnetite Particles*, Acta Physica Polonica A **134** (5) (2018) 1003-1006
20. U. Klekotka, E. Zambrzycka-Szelewa, B. Kalska-Szostko, *Stability of nanowires in environmental aqueous solutions*, Journal of molecular liquids **274** (2019) 477-483
21. B. Kalska-Szostko, U. Klekotka, W. Olszewski, D. Satuła, *Multilayered and alloyed Fe-Co and Fe-Ni nanowires physicochemical studies*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **484** (2019) 67-73
22. A.M. Bondzic, V. Nikezic, U. Klekotka, M.M. Markovic, V.V. Vodnik, B. Kalska, V.M. Vasic, *Insight into interaction between selected antitumor gold(III) complexes and citrate stabilized gold nanoparticles*, Russian Journal of Physical Chemistry A **93** (13) (2019) 2765-2770
23. A. M. Białostocka, U. Klekotka, B. Kalska-Szostko, *Modulation of iron-nickel layers composition by an external magnetic field*, Chemical engineering communications **206** (6) (2019) 804-814
24. K. Rećko, U. Klekotka, B. Kalska-Szostko, D. Soloviov, D. Satuła, J. Waliszewski, *Properties of Ga-doped magnetite nanoparticles*, Acta Physica Polonica A **134** (5) (2018) 998-1002
25. A.M. Białostocka, U. Klekotka, B. Kalska-Szostko, *The effect of a substrate material on composition gradients of Fe-Ni Films obtained by electrodeposition*, Scientific Reports **10** (2020) 1029
26. U. Klekotka, D. Satuła, A. Basa, B. Kalska-Szostko, *Importance of Surfactant Quantity and Quality on Growth Regime of Iron Oxide Nanoparticles*, Materials **13** (7) (2020) 1747
27. U. Klekotka, D. Satuła, S. Spassov, B. Kalska-Szostko, *Influence of atomic doping on thermal stability of ferrite nanoparticles – structural and magnetic studies*, Materials **14** (1) (2021) 100
28. J. Kapelewska, U. Klekotka, E. Żadziłko, J. Karpińska, *Simultaneous sorption behaviors of UV filters on the virgin and aged micro-high-density polyethylene under environmental conditions*, Science of the Total Environment **789** (2021) 147979

STAŻE NAUKOWE I KURSY

2017 - Short-Therm Scientific Mission w NCSR Demokritos, Ateny (Grecja), finansowane przez COST Radiomag Action, nr TD1402;

2017 - 17th TEM-UCA European Summer Workshop Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials, Cadiz, (Hiszpania), finansowane przez COST MultiComp Action, nr CA1507;

2016 - Short-Therm Scientific Mission w Royal Meteorological Institute of Brussels, Dourbes, (Belgia), finansowane przez COST Radiomag Action, nr TD1402;

2015 - Short-Therm Scientific Mission w Physics Department Free University of Berlin, Berlin (Niemcy), finansowane przez COST TO-BE Action, nr MP1308;

2015 - Short-Therm Scientific Missions w Ångstrom Laboratory, Uppsala University (Szwecja), finansowane przez COST Nanospectroscopy Action, nr MP1302;

2014 - Short-Therm Scientific Missions w Ångstrom Laboratory, Uppsala University (Szwecja), finansowane przez COST TO-BE Action, nr MP1308.

PROJEKTY BADAWCZE

2015-2018 Kierownik projektu PRELUDIUM 7, zatytułowanego “Nanocząstki wielowarstwowe modyfikowane związkami fosforowymi” nr projektu: UMO-2014/13/N/ST5/00568;

2016 Kierownik projektu BMN, zatytułowanego „Wpływ modyfikowanych powierzchniowo nanocząstek magnetycznych na rozwój roślin”;

2015-2016 Beneficjentka projektu „Stypendia dla doktorantów województwa Podlaskiego” oraz Indywidualnego Wsparcia Towarzyszącego w ramach tego projektu.

Podsumowanie osiągnięć naukowych

Całkowita liczba publikacji 32

Prace naukowe opublikowane w czasopismach z bazy JCR	30
Prace naukowe opublikowane w czasopismach spoza bazy JCR	2
Całkowity Impact Factor na dzień 29.01.2021	82.696
Całkowita liczba punktów MNiSW (do lipca 2019/od lipca 2019)	668/890
Całkowita liczba cytowań bez autocytowań wg bazy webofscience na dzień 9.06.2021	152
Indeks Hirscha wg bazy Web of Science na dzień 9.06.2021	9
Kierowanie projektami krajowymi i międzynarodowymi	1
Całkowita liczba wystąpień konferencyjnych	16

WYKAZ SKRÓTÓW

Co(acac)₃ – acetyloacetonian kobaltu(III)

Cu(acac)₂ – acetyloacetonian miedzi(II)

EDAX – Energy Dispersive X-ray Analysis (analiza pierwiastkowa)

Fe(acac)₃ – acetyloacetonian żelaza(III)

IR – spektroskopia w podczerwieni

Ni(acac)₂ – acetyloacetonian niklu(II)

Mn(acac)₃ – acetyloacetonian manganu(III)

MS – spektroskopia Mössbauera

RT – temperatura pokojowa (eng. room temperature)

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (eng. Scanning Electron Microscopy)

TBAOH – wodorotlenek tetrabutylamonu

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa (eng. Transmission Electron Microscopy)

VSM – magnetometr z wibrującą próbką (eng. vibrating sample magnetometry)

XRD – dyfrakcja rentgenowska (eng. X-ray Diffraction)

ZFC-FC – pomiar namagnesowania materiału w funkcji temperatury (ang. *zero field cooled – field cooled*)

T_B – temperatura blokowania superparamagnetycznego

M_{rs} – pozostałość magnetyczna

M_s – namagnesowanie nasycenia

H_c – pole koercji

1. WSTĘP

Nanomateriały, ze względu na swoje unikalne właściwości, coraz częściej znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach życia, a przede wszystkim w szeroko pojętej technologii informacyjnej (IT), chemii, budownictwie, przemyśle tekstylnym, rolnictwie, elektronice, medycynie¹⁻⁴ i wielu innych. Rysunek 1 przedstawia schematycznie dziedziny, w których nanomateriały są wykorzystywane, wraz z niektórymi przykładami. Nanomateriały „magnetyczne” po raz pierwszy zostały wykorzystane w medycynie w formie ferrofluidu w celu zatamowania krwawienia podczas operacji⁵. Od tamtego czasu możliwości potencjalnego zastosowania tego typu nanomateriałów poszerzyły się, a w tej chwili obejmują również biotechnologię i biomedycynę⁶⁻⁸. Unikalne i atrakcyjne właściwości nanomateriałów wynikają przede wszystkim z ich niewielkiego rozmiaru wyrażanego w nanometrach (10^{-9} m) oraz związanego z tym stosunku ilości atomów powierzchniowych do objętościowych, który jest dużo większy (ok. 0.6) w porównaniu do materiałów makroskopowych (ok. $6 \cdot 10^{-8}$).

Nanomateriały od zawsze występowały w przyrodzie (zaliczyć tu można między innymi struktury tworzące: skórę, rogi, dzioby, pióra, pazury zwierząt, łuski na skrzydłach motyli, powierzchnie liści i tym podobne formy). Choć zapewne nieświadomie, ludzie także posługiwali się nanomateriałami od setek lat. Pierwsze zbadane materiały z dodatkiem nanokompozytów wytwarzane były już na początku naszej ery, np. w 400 r. n.e., powstał puchar Lycurgus’a, do produkcji którego użyto szkła z dodatkiem nanocząstek złota i srebra. Dzięki temu, gdy światło odbija się od szkła kielicha przybiera ono barwę zieloną, natomiast gdy przechodzi przez nie, staje się on czerwony⁹. Innymi przykładami są miecze ze stali damasceńskiej (wykonywane pomiędzy 300-1700 r. n.e.)¹⁰, czy też odporny na korozję lazurowy pigment, znany jako Maya Blue wyprodukowany po raz pierwszy około 800 r. n.e. przez Majów¹¹.

Jednak dopiero od kilkudziesięciu lat nanomateriały wytwarzane są przez człowieka w sposób zaplanowany i świadomy. O takich właśnie „sztucznie” powstałych nanostrukturach będzie traktować niniejsza praca.

Wśród wielu rodzajów nanostruktur, z punktu widzenia właściwości magnetycznych, można wyróżnić nanomateriały wykazujące uporządkowanie: ferro- ferri-, antyferro- bądź superparamagnetyczne. Oznacza to, że ulegają one namagnesowaniu w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Nanomateriały te występują w wielu formach. Mogą posiadać kształt: sferyczny¹², sześcienny, trójkątny¹³, gwiazdek, kwiatów czy też walców (nanodruły)¹⁴, itp., przez co wykazują zróżnicowane cechy magnetyczne. Także ich skład może być różnorodny,

począwszy od jednoskładnikowych po wieloskładnikowe, od jednofazowych po wielofazowe. W niniejszej pracy skupiono się na takich nanomateriałach, które zawierają żelazo i jego tlenki tj. magnetyt, maghemit czy hematyt lub pochodne układy domieszkowane (ferryty spinelowe podstawione manganem, kobaltem, niklem). Nanocząstki wykazują inne właściwości fizyczne, wyższą aktywność chemiczną i odporność na korozję w porównaniu do swoich odpowiedników w skali makro¹⁵. Ponadto, ponieważ są mniejsze niż wirusy (20-400 nm) lub cząsteczki białek (20-50 nm), z łatwością mogą zostać do nich przyłączone⁵ tworząc w ten sposób nieorganiczno-organiczne układy hybrydowe.

W pracy szczególną uwagę poświęcono nanocząstkom tlenków żelaza o budowie sferycznej. Przedstawione zostały metody otrzymywania oraz charakteryzowania nanocząstek ferrytowych, w tym wykazujących strukturę warstwową. W takich cząstkach poszczególne warstwy zbudowane są z tlenków żelaza bądź metali tj. złota, srebra, miedzi, bądź tlenków kobaltu, manganu, niklu. Tak zaplanowana morfologia pozwala na połączenie właściwości typowych dla poszczególnych warstw w jednym nanoukładzie. W kolejnych rozdziałach przedstawiono charakterystykę warstwowych nanocząstek tlenków, sposoby ich otrzymywania, wybrane właściwości oraz możliwości aplikacyjne jednoskładnikowych lub warstwowych układów ferrytowych. W części eksperymentalnej zostały zebrane wyniki analiz fizykochemicznych poszczególnych typów nanocząstek z uwzględnieniem tych o budowie warstwowej.



Rysunek 1. Przykłady zastosowań nanocząstek¹⁶.

2. NANOCZĄSTKI FERRYTOWE

W literaturze znaleźć można wiele opisów nanomateriałów określanych jako magnetyczne. Są to przede wszystkim związki zarówno na bazie pierwiastków z bloku 3d układu okresowego, np.: kobaltu, niklu, manganu, żelaza, cynku, ale również innych metali, np. magnezu czy gadolinu. W poniższych podrozdziałach scharakteryzowane zostaną najczęściej omawiane w literaturze typy nanocząstek ferrytowych. Będą to tlenki żelaza: magnetyt, maghemit i hematyt oraz tlenki domieszkowane (żelazo z kobaltem, niklem lub cynkiem).

Określając dany nanomateriał mianem „magnetyczny” rozumie się, że wykazuje on w temperaturze pokojowej właściwości ferro-, ferri-, antyferro-, bądź superparamagnetyczne. Ferromagnetyzm ma miejsce w materiałach, w których oddziaływanie między momentami magnetycznymi prowadzi do występowania różnego od zera, spontanicznego namagnesowania sieci momentów magnetycznych poniżej charakterystycznej temperatury, zwanej temperaturą Curie. Uporządkowanie to może ulec zmianie w wyniku zmiany temperatury lub ciśnienia. W temperaturze pokojowej tylko cztery pierwiastki zaliczane są do ferromagnetyków i są to: gadolin, nikiel, żelazo oraz kobalt. W niższych temperaturach ferromagnetykami stają się również terb, dysproz, holm oraz erb. Antyferromagnetyzm charakteryzuje się obecnością dwóch podsieci zbudowanych z równej liczby jednakowych co do wartości momentów magnetycznych. Momenty magnetyczne obu podsieci uporządkowane są antyrównolegle, co kompensuje namagnesowanie całej struktury. W rezultacie bez zewnętrznego pola magnetycznego wypadkowe namagnesowanie jest równe zero. Właściwości antyferromagnetyczne występują między innymi w chromie, manganie czy tlenkach takich jak: MnO, FeO, CoO, NiO. W ferrimagnetykach również występują dwie antyferromagnetycznie sprzężone podsieci magnetyczne, jednak z różnymi co do wartości momentami magnetycznymi. W efekcie otrzymuje się wypadkowe namagnesowanie różne od zera. Ferrimagnetykiem jest magnetyt oraz inne tlenkowe ferryty¹⁷.

Superparamagnetyzm (SPM) występuje, gdy ferro- lub ferrimagnetyczne cząstki mają na tyle mały rozmiar, że ich wypadkowa magnetyzacja bezustannie losowo zmienia swój kierunek pod wpływem temperatury¹⁷. Czas pomiędzy takimi kolejnymi zmianami nazywany jest czasem relaksacji Néela (τ_N). W zerowym polu, gdy charakterystyczne okno pomiarowe zastosowanej metody pomiarowej odpowiedzi magnetycznej (namagnesowania) jest większe niż τ_N , magnetyzacja układu wynosi zero i będzie to stan superparamagnetyczny. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego, kierunek namagnesowania cząstek jest wymuszony zgodnie

z kierunkiem linii sił pola. Układ taki zachowuje się jak paramagnetyk, jednak podatność magnetyczna superparamagnetyku (χ_{SPM}) jest znacznie większa niż paramagnetyków (χ_P). Czas relaksacji (τ_N) takich cząstek wynika z prawa aktywacji opisanego równaniem Néela-Arrheniusa¹⁸ (1):

$$\tau_N = \tau_0 e^{KV/k_B T} \quad (1)$$

Gdzie: τ_0 - to czas charakterystyczny dla danego materiału, wartość ta w przypadku cząstek swobodnych zawiera się w przedziale 10^{-10} do 10^{-12} s i w niewielkim stopniu zależy od temperatury;

KV - jest barierą energetyczną potrzebną do odwrócenia momentu magnetycznego; $k_B T$ - to energia cieplna. Na KV składa się energia anizotropii magneto-krystalicznej i/lub energia anizotropii kształtu, a τ_N określa się jako wewnętrzny czas relaksacji momentów magnetycznych.

W ferrofluidzie możliwa jest również obserwacja innego czasu relaksacji, zwanego czasem zewnętrznym. Ferrofluid składa się z pojedynczych cząstek (domen) ferro- lub ferrimagnetycznych. Ze względu na ruchy Browna, nawet jeśli każda cząstka działa jako nanomagnes, namagnesowanie płynu będzie zerowe. Dlatego też, często ferrofluidy nazywamy płynami superparamagnetycznymi. Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego każdy nanomagnes będzie orientował się zgodnie z kierunkiem linii sił zastosowanego pola. Po usunięciu tego pola, namagnesowanie zostanie zredukowane do zera, właśnie z powodu ruchów Browna⁵.

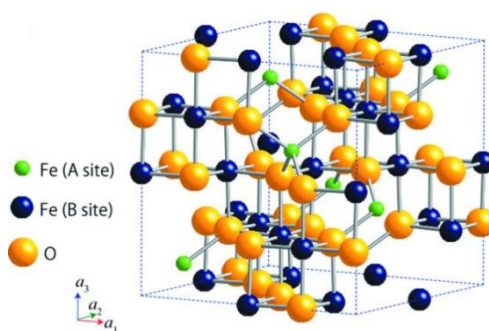
Ze względu na fakt, że najważniejszymi badanym w pracy tlenkami żelaza są magnetyt, maghemit i hematyt, bardzo istotne jest przypomnienie ich budowy oraz najistotniejszych właściwości fizykochemicznych.

2.1. Magnetyt

Kryształy magnetytu (Fe_3O_4) w temperaturze powyżej 124 K posiadają symetrię regularną ($Fd-3m$), natomiast poniżej tej temperatury - symetrię jednoskośną ($P2/c$)¹⁹. Przejście z symetrii jednoskośnej w regularną nazywane jest przemianą Verweya²⁰. Oprócz zmiany symetrii, następuje również wzrost przewodnictwa elektrycznego, a także skok ciepła właściwego. Fe_3O_4 w temperaturze pokojowej krystalizuje w strukturze odwróconego

spinelu (grupa przestrzenna $Fd-3m$). Komórka elementarna odwróconego spinelu zawiera 32 jony O^{2-} , pomiędzy którymi znajdują się luki: tetraedryczne oraz oktaedryczne. Luki tetraedryczne są obsadzone przez 8 kationów żelaza Fe^{3+} , natomiast w 16 lukach oktaedrycznych, 8 z nich zajętych jest przez jony Fe^{3+} , a kolejne 8 przez jony Fe^{2+} (Rysunek 2)^{21,22}. Kationy żelaza w magnetycie mogą być zastąpione przez inne jony metali (np. Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}), przy czym „obcy” kation teoretycznie zazwyczaj zajmuje miejsce kationu żelaza o takim samym ładunku²³⁻²⁵. Momenty magnetyczne Fe^{3+} częściowo kompensują się przez to, że występują w dwóch uporządkowanych podsieciach. W związku z tym momenty magnetyczne jonów Fe^{2+} znajdujących się tylko w lukach oktaedrycznych w głównej mierze określają wypadkowy moment magnetyczny magnetytu. Z tego powodu zaliczany jest on do ferrimagnetyków. Związane z tym właściwości zmieniają się w przypadku, gdy magnetyt jest w formie nanostruktur. Wówczas w temperaturze pokojowej wykazuje on właściwości superparamagnetyczne, co oznacza, że każda nanocząstka jest pojedynczą domeną magnetyczną, której orientacja przestrzenna wypadkowego momentu magnetycznego jest nieuporządkowana. Właściwości superparamagnetyczne nanocząstek magnetytu zależą przede wszystkim od rozmiaru nanokrystalitów, ich modyfikacji powierzchni oraz stopnia aglomeracji²⁶.

W materiale objętościowym w sieci oktaedrycznej, powyżej temperatury Verwey’a elektrony przeskakują między Fe^{3+} i Fe^{2+} (pozycje oktaedryczne), co wpływa na jego dobre przewodnictwo cieplne. Teoretyczne namagnesowanie nasycenia (M_s) magnetytu w 0 K wynosi $98 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ²⁷, a w temperaturze pokojowej jest to wartość $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ ²⁷. Tak wysokie wartości M_s rzadko uzyskuje się dla nanocząstek magnetytu zwłaszcza, gdy są przygotowywane wyniku syntezy w roztworze²².



Rysunek 2. Komórka elementarna magnetytu²⁸.

Magnetyt otrzymywany w formie nanoproszku ze względu na swoje wyjątkowe właściwości może być wykorzystany do:

- wysokogradientowej separacji magnetycznej²⁹⁻³²: w inżynierii środowiskowej dużym problemem jest usuwanie cząstek i zanieczyszczeń z wody pitnej lub ścieków wodnych. Nanocząstki magnetytu mogą wiązać się (poprzez oddziaływania elektrochemiczne) z zawieszonymi w wodzie zanieczyszczeniami i osadzać się na dnie. Dodatkowo, nanocząstki te mogą być wykorzystywane wielokrotnie. Taką techniką mogą być usuwane również radioaktywne związki czy też toksyczne i kancerogenne metale;
- obrazowaniu rezonansem magnetycznym³³⁻³⁵: kiedy pacjent badany jest techniką rezonansu magnetycznego (MRI), otrzymane zdjęcie pozwala zlokalizować anomalie w jego organizmie (dzięki różnicy w wartościach momentu magnetycznego tkanek będących w stałym silnym polu magnetycznym). Obecność nanocząstek magnetycznych zwiększa kontrast, co wiąże się z otrzymaniem wyraźniejszego obrazu tkanek;
- nośnikach leków^{36,37}: w literaturze fachowej można znaleźć wiele badań, których celem jest opracowanie mechanizmów pozwalających na celowane dostarczanie leków w określone części organizmu³⁸. Po opracowaniu leku pozwalającego na walkę z chorobą konkretnego narządu do cząsteczki tego związku przyłączane są nanocząstki magnetyczne za pomocą specyficznych wiązań. Dzięki temu takie heteroukłady mogą być bezpośrednio dostarczone do zmienionego chorobowo miejsca i dopiero wtedy następuje uwalnianie substancji czynnej. Nanocząstki wykorzystywane są jako nośniki leków, białek, DNA, przeciwciał;
- hipertermii magnetycznej³⁹⁻⁴⁵: w terminologii onkologicznej *hipertermia* odnosi się do działań terapeutycznych, w którym określony organ poddany jest działaniu temperatury powyżej 40 °C⁴². Natomiast termin *hipertermia magnetyczna* określa wzrost temperatury wynikający z działania zmiennego, zewnętrznego pola magnetycznego na materiał magnetyczny (najczęściej nanocząstki tlenków żelaza)⁴⁶. Wykorzystanie nanocząstek magnetycznych, pozwala na skierowanie ich w określony, zmieniony chorobowo narząd, a następnie zastosowanie lokalnego ogrzewania. Hipertermia magnetyczna posiada kilka fundamentalnych zalet w stosunku do leczenia nowotworów klasyczną hipertermią. Są to przede wszystkim:
 - o dużo większa głębokość penetracji zewnętrznego pola magnetycznego, dzięki czemu możliwy jest dostęp do głębiej położonych tkanek;
 - o nanocząstki mogą być użyte w szerokim zakresie stężeń oraz istnieje możliwość utrzymania ich w zmienionej chorobowo tkance, w celu przeprowadzenia kilku sesji terapeutycznych;

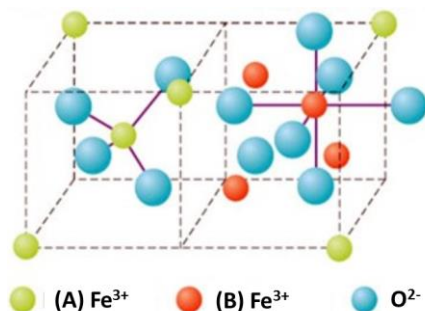
- rozmiary nanocząstek determinują ich zdolność do nagrzewania się w zewnętrznym polu magnetycznym;
 - ścisła kontrola rozmiaru, morfologii oraz funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek umożliwia przyłączenie określonych cząsteczek biologicznie czynnych lub minimalizację adsorpcji białek z krwi⁴⁷;
- biosensorach⁴⁸⁻⁵²: magnetyczne nanocząstki mogą poprawić działanie biosensorów ze względu na ich kontrolowany rozmiar, kształt i właściwości magnetyczne. Opisane w literaturze biosensory to najczęściej sferyczne nanocząstki, nanodruty lub porowate struktury typu rdzeń-otoczka. Biocujniki z biofunkcjonalnymi nanocząstkami magnetycznymi mogą zapewnić niskokosztową, wysoce wydajną i bardzo czułą platformę badań biomedycznych^{48,53};
- katalizie^{54,55,56,57}: aktywność katalityczną nanocząstek Fe_3O_4 oceniano przez degradację barwników w obecności H_2O_2 . Nanocząstki magentytu mogą aktywować nadtlenuk wodoru na tyle skutecznie, aby wytworzyć aktywne rodniki ($\text{OH}\cdot$). Według opisanych eksperymentów, wydajność degradacji wynosiła dla rodminy B oraz błękitu metylenowego odpowiednio 98% i 80%⁵⁸;
- energetyce⁵⁹⁻⁶¹: nanocząstki magnetyczne oraz nanomateriały węglowe (np. nanorurki, fulereny, tlenek grafenu) wykorzystuje się często do wytwarzania elektrod. Materiały magnetyczne posiadają wysoką pojemność elektryczną, natomiast kompozyty węglowe charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i wysokim przewodnictwem elektrycznym. Odpowiednio zaprojektowane materiały hybrydowe elektrod mogą, na przykład, wzmacniać ekstrakcję i wprowadzanie jonów litu w bateriach litowo-jonowych, a jednocześnie przyspieszać transport elektronów. Baterie litowe wykonane z nanomateriałów hybrydowych wykazują wysoką wydajność elektrochemiczną i gęstość energii, doskonałą stabilność elektrody przy dużej liczbie cykli ładowania i rozładowania oraz niski koszt wytworzenia.

Wymienione obszary zastosowania magentytu przedstawiają jedynie wybrane aspekty tego materiału. W literaturze fachowej z każdym dniem przybywa informacji na temat coraz nowszych możliwości użytkowych nanocząstek tlenków żelaza i ich kompozytów.

2.2. Maghemit

Innym istotnym tlenkiem żelaza jest maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), który posiada podobnie jak magentyt, symetrię regularną ($P4_132$) oraz krystalizuje w strukturze odwróconego spinelu (Rysunek 3). Luki oktaedryczne i tetraedryczne zajmowane są w tym przypadku tylko przez jony Fe^{3+} . Długość krawędzi komórki elementarnej wynosi 8.351 Å. Maghemit również

zaliczany jest do ferrimagnetyków. Ponadto, obecne w jego strukturze luki oktaedryczne pozwalają na wprowadzenie kationów, które mają silną tendencję do lokalizacji w miejscach oktaedrycznych (np. Ni^{2+} , Gd^{3+} , Mg^{2+})⁶². Taka budowa krystaliczna powoduje, że trudne jest rozróżnienie magnetytu i maghemitu za pomocą klasycznej dyfrakcji rentgenowskiej. Można jednak z powodzeniem zidentyfikować te dwa tlenki przy użyciu np. spektroskopii Mössbauera.



Rysunek 3. Komórka elementarna maghemitu⁶³.

Pod wpływem temperatury w atmosferze tlenowej maghemit, podobnie jak magnetyt, utlenia się do hematytu. W zależności od rozmiaru ziaren tego tlenku, sposobu syntezy i zawartości zanieczyszczeń temperatura, w której następuje utlenienie waha się od 250 do 750°C⁶⁴. Dzięki swojej wysokiej stabilności chemicznej i niskim kosztom otrzymywania do końca lat 40 XX wieku, maghemit był szeroko stosowany jako pigment magnetyczny w elektronicznych nośnikach danych⁶⁵.

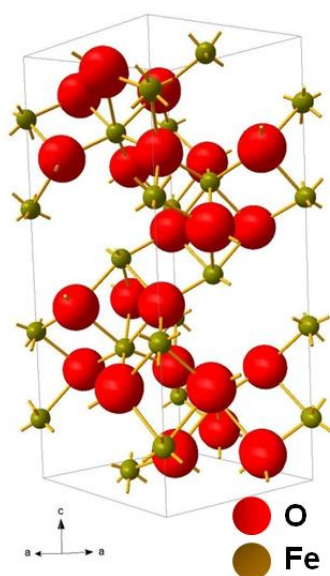
Maghemit w formie nanocząstek można otrzymać wykorzystując procesy np.: współstrącania, syntezę zol-żel, mikroemulsję, mielenie, syntezę z wtryskiem przepływowym, pirolizę, rozkład prekursorów metaloorganicznych w wysokich temperaturach czy też utlenianie nanocząstek magnetytu^{43,66-69}. Nanomaghemit w temperaturze pokojowej jest metastabilną fazą tlenku żelaza, a powyżej 450 °C przekształca się w stabilną fazę α (hematyt). Oznacza to, że może być on otrzymywany tylko w temperaturach poniżej 450 °C. Metoda syntezy znacząco wpływa na rozkład kationów, czystość, kształt i rozmiary cząstek maghemitu, a zatem właściwości i zastosowanie tego materiału⁶².

Nanowymiarowy $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wykorzystywany jest w sposób zbliżony do magnetytu, szczególnie w postaci superparamagnetycznych obiektów. Wyróżnia się tu przede wszystkim: nośniki informacji magnetycznej o wysokiej gęstości informacji, trwałe magnesy, kontrasty MRI, separację biomagnetyczną, terapię hipertermią magnetyczną lub magnetyczne nośniki leków⁷⁰. Nanocząstki maghemitu mogą być też wykorzystywane do oczyszczenia wód z niektórych jonów w tym np.: Cr^{6+} ⁷¹, As^{5+} ⁷² i Mo^{6+} ⁷³.

W celu poprawy biofunkcjonalności nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z powodzeniem pokrywane są np. pepsyną, biokompatybilnymi polimerami czy enzymem trawiennym⁷⁴. Nanocząstki $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ są również stosowane w płynach magnetoreologicznych jako czujniki magneto-mechaniczne⁷⁵.

2.3. Hematyt

Hematyt, oznaczany jako $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jest najpopularniejszym i najczęściej występującym w przyrodzie tlenkiem żelaza. Posiada strukturę romboedryczną ($R3c$) typu korundu (Al_2O_3) (rysunek 4) z komórką elementarną o parametrach sieci 5.038 Å oraz 13.772 Å. Hematyt charakteryzuje się magnetycznym przejściem fazowym pierwszego rodzaju, tzw. Morina. Temperatura, w której zachodzi to przejście, waha się w zależności od rozmiaru kryształitów w zakresie 250-260 K⁷⁶. Poniżej 250 K, momenty magnetyczne atomów żelaza w hematycie są zorientowane antyrównoległe względem romboedrycznej osi (111), w wyniku czego staje się on antyferromagnetykiem⁷⁷. Powyżej 250 K $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ przechodzi w niekolinearny antyferromagnetyk (przejście Morina) i posiada słabe cechy ferromagnetyku^{78,79}. Hematyt w formie nanocząstek wykazuje ponadto inne, ciekawe właściwości fizykochemiczne, a w szczególności: niską toksyczność, kompatybilność środowiskową oraz szczególną stabilność w różnych warunkach otoczenia⁷⁸. Dodatkowo, hematyt wykazuje właściwości półprzewodnikowe, dzięki czemu może być wykorzystany np. w fotokatalizie⁸⁰⁻⁸², bateriach litowo-jonowych⁸³, czujnikach gazów⁸⁴, czy też bateriach Fe/powietrze z możliwością wielokrotnego ładowania^{85,86}. W literaturze znaleźć można również propozycje jego zastosowań jako: elementy czujników, katalizatorów, materiałów do przechowywania danych, drobnej ceramiki, pigmentów i komórek fotoelektrochemicznych^{87,88}.



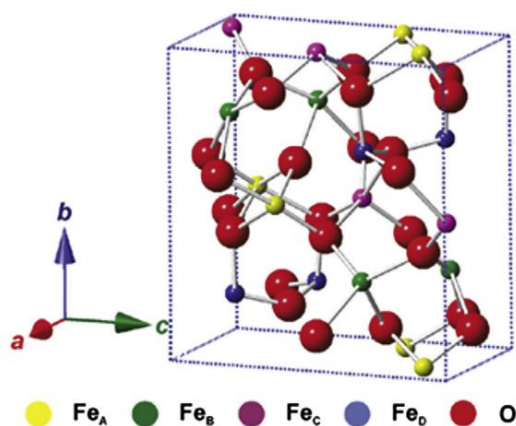
Rysunek 4. Komórka elementarna hematytu⁸⁹.

Nanocząstki hematytu mogą być otrzymane poprzez utlenianie innych tlenków np. magnetytu i maghemitu, lub podobnie jak maghemit, poprzez szeroką gamę syntez chemicznych⁹⁰⁻⁹² w tym metod hydrotermalnych^{93,94}, czy też wymuszonej hydrolizy kwasowego roztworu Fe³⁺^{95,96}. Interesującym przykładem jest wykorzystanie ekstraktu z kłączy *Cyperus rotundus* L. (Cibory orzechowej). Jest to tradycyjna roślina lecznicza powszechnie stosowana przy dolegliwościach żołądkowych, ranach, czyrakach i pęcherzach. Reakcja polega na poddaniu działaniu ultradźwięków mieszaniny ekstraktu *Cyperus rotundus* L. z roztworem chlorku żelaza (III), w temperaturze 60 °C. Ten prosty i ekologiczny proces pozwala na otrzymanie sferycznych nanocząstek o rozmiarze około 60 nm⁹⁵. Podobnie do syntezy można użyć innych ekstraktów roślin, np. *Terminalia chebula* (Migdałecznika chebulowca)⁹⁷.

2.4. ϵ -Fe₂O₃ oraz β -Fe₂O₃

Tlenki żelaza oznaczone jako ϵ -Fe₂O₃ oraz β -Fe₂O₃^{98,99} należą do rzadkich form i do niedawna były obserwowane tylko w laboratoriach. Nie odnotowano natomiast ich obecności w przyrodzie, ponieważ występują tylko w postaci nanokrystalitów. Ze względu na niską stabilność termiczną, w warunkach laboratoryjnych są niezwykle trudne do otrzymania. Forma ϵ -Fe₂O₃ zachęca do badań ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne nieobserwowane w innych tlenkach żelaza. Należy do nich gigantyczne pole koercji w temperaturze pokojowej (25 °C), a także współistniejące właściwości magnetyczne i dielektryczne¹⁰⁰.

W ostatnim czasie potwierdzono obecność ϵ -Fe₂O₃ w pewnych roślinach, które tworzą tak zwane nanocząstki biogeniczne¹⁰¹. Ponadto wykazano, że w mineralu takim jak almandyn oraz w bogatych w żelazo glinach spotykane są również te formy tlenków¹⁰².



Rysunek 5. Komórka elementarna ϵ -Fe₂O₃.¹⁰³

Struktura krystaliczna ϵ - Fe_2O_3 określana jest jako ortorombowa niecentrosymetryczna, w której atomy żelaza umieszczone są w czterech odrębnych, nierównoważnych sieciach krystalicznych (jednej tetraedrycznej i trzech oktaedrycznych)¹⁰⁴ (rysunek 5). Struktura krystaliczna ϵ - Fe_2O_3 podobna jest do AlFeO_3 oraz GaFeO_3 ¹⁰³ (grupa $Pna2_1$). ϵ - Fe_2O_3 ulega zarówno spontanicznemu namagnesowaniu, jak i polaryzacji elektrycznej co sprawia, że może być wykorzystywany jako materiał magnetoelektryczny w wielu gałęziach przemysłu m.in. w urządzeniach do regulacji pola elektrycznego/magnetycznego. Takiego efektu nie obserwuje się w pozostałych ferrimagnetycznych tlenkach. ϵ - Fe_2O_3 wykazuje przejście ze stanu paramagnetycznego do uporządkowanego stanu magnetycznego w temperaturze wynoszącej około 490 K. W temperaturze pokojowej jego stan magnetyczny nie jest jeszcze dostatecznie poznany. W literaturze dostępne są informacje, że zachowuje się on wtedy jak współliniowy ferrimagnetyk lub niekolinearny antyferromagnetyk¹⁰⁵. ϵ - Fe_2O_3 może transformować do kolejnych faz Fe_2O_3 w następującym kierunku: $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ ¹⁰⁶. Przemiany ϵ - Fe_2O_3 do α - Fe_2O_3 trudno uniknąć, gdyż zachodzi ona w podobnych temperaturach co przejście γ - Fe_2O_3 do ϵ - Fe_2O_3 . Badania dowodzą, że powlekanie nanocząstek γ - Fe_2O_3 powłokami krzemionkowymi pomaga uniknąć niepożądanego transformacji do hematytu w temperaturach 900 – 1400 °C^{107–109}. Innymi proponowanymi w literaturze technikami otrzymywania ϵ - Fe_2O_3 są: synteza ϵ - Fe_2O_3 domieszkowanego Pt lub Ru¹¹⁰, hydroliza oksydacyjna żelazocyjanku potasu¹¹¹ oraz synteza w dynamicznej plazmie¹¹².

Kolejną rzadką odmianą tlenku żelaza(III) jest β - Fe_2O_3 . Odmiana ta krystalizuje w układzie regularnym przestrzennie centrowanym, typu biksbyitu (grupa $Ia3$) - komórka elementarna o parametrze sieci $a=9.393\text{\AA}$ ¹⁰⁷. W β - Fe_2O_3 , jony Fe^{3+} umieszczone są w dwóch nierównoważnych sieciach oktaedrycznych. Jest on jedynym znanym tlenkiem żelaza(III), który wykazuje właściwości paramagnetyczne w temperaturze pokojowej. Poniżej temperatury Néela (około 100-119 K) wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne.

β - Fe_2O_3 jest raczej niestabilny termodynamicznie, więc łatwo przekształca się podczas ogrzewania do γ - Fe_2O_3 . Na chwilę obecną β - Fe_2O_3 znalazł tylko kilka praktycznych zastosowań. Nanocząstki tego tlenku przygotowane w procesie syntezy w stanie stałym zostały włączone do pasty węglowej i przetestowane jako elektrokatalizator w redukcji nadtlenu wodoru. Badane były również jego właściwości optoelektroniczne i stwierdzono, że transmitancja optyczna cząstek jest mniejsza niż 40% w obszarze światła widzialnego. Ponadto, doniesienia naukowe wskazują, że domieszka β - Fe_2O_3 ma zauważalny wpływ na jakość pigmentów żelazowych¹⁰⁷.

2.5. Ferryty spinelowe domieszkowane metalami przejściowymi

Struktury ferrytowe, podobnie jak magnetyt i maghemit powstają z minimum dwiema podsieciami¹¹³. Kationy metali z różnych podsieci są sprzężone ze sobą antyferromagnetycznie. Ogólny wzór chemiczny ferrytu spinelowego to $M_xFe_{2-x}O_4$, gdzie M to dwuwartościowy kation metalu (Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg lub Cd). Komórka elementarna ferrytów spinelowych jest taka jak opisana w przypadku magnetytu (Rozdział 2.1.). W normalnej strukturze spinelu dwuwartościowe kationy metali zajmują pozycje tetraedryczne, a trójwartościowe kationy - oktaedryczne. Ferryty spinelowe mogą również krystalizować w tzw. odwróconej strukturze spinelowej. Tam osiem dwuwartościowych kationów lokuje się w osiem pozycji oktaedrycznych, a osiem trójwartościowych zajmuje podsieci tetraedryczne. Reszta z 8 kationów trójwartościowych znajduje się w otoczeniu oktaedrycznym. Istnieją również spinele, w których jony M^{2+} i M^{3+} zajmują luki oktaedryczne i tetraedryczne w sposób statystyczny. To, w jaki sposób rozmieszczone są kationy poszczególnych metali określa parametr η , wyrażający jaki ułamek jonów dwuwartościowych zajmuje położenie oktaedryczne. W spinelu normlanym $\eta=0$, zaś w odwróconym parametr ten wynosi 1, natomiast w rozmieszczeniu całkowicie przypadkowym $\eta=0,67$ ¹¹⁴. Okazuje się, że definicja ta nie jest jednoznaczna we wszystkich badanych eksperymentalnie przypadkach. Znanym wyjątkiem jest ferryt cynkowy ($ZnFe_2O_4$), w którym Zn^{2+} wykazuje silne tendencje do zajmowania miejsc tetraedrycznych⁶². W tabeli 1 zestawiono przykładowe związki wraz z rozmieszczeniem jonów w podsieciach. Można zauważyć, że większość ferrytów spinelowych ma strukturę pośrednią. Wypadkowe momenty magnetyczne oraz wartości nasycenia namagnesowania ferrytów spinelowych zależą od rodzaju kationów i ich momentów magnetycznych, obsadzenia przez nie sieci krystalicznej oraz odległości i kąta pomiędzy atomami M-O-M (metal-tlen-metal)¹¹⁵.

Ferryty spinelowe są na ogół miękkimi magnetykami, z wyjątkiem $CoFe_2O_4$, który jest zaklasyfikowany do twardych magnetycznie substancji. Dlatego też, w zależności od dodanego metalu przejściowego, ferryty będą wykazywały różne właściwości, a więc będą wykorzystane w różnych dziedzinach. Ferryty kobaltowe $CoFe_2O_4$ są stosowane w czujnikach gazów i czujnikach Halla¹¹⁶. Jeśli ich rozmiar jest dostatecznie mały (poniżej 6 nm), to mogą być w stanie superparamagnetycznym, co pozwala na wykorzystanie ich w obrazowaniu rezonansem magnetycznym, czy też w hipertermii magnetycznej^{117,118}. Ferryty nikielowe natomiast, ze względu na dobrą wydajność elektromagnetyczną oraz wysoką stabilność chemiczną, znajdują zastosowanie w nośnikach magnetycznych, czy też trwałych magnesach¹¹⁹.

Tabela 1. Rozmieszczenie jonów w wybranych związkach ferrytowych¹²⁰⁻¹²³.

Typ ferrytu	Struktura	Podsiec tetraedryczna (A)	Podsiec oktaedryczna (B)
NiFe₂O₄	Odwrócony spinel	Fe ³⁺	Ni ²⁺ , Fe ³⁺
ZnFe₂O₄	Normalny spinel	Zn ²⁺	Fe ³⁺
MgFe₂O₄	Mieszany	Fe ³⁺ , Mg ²⁺	Mg ²⁺ , Fe ³⁺
CoFe₂O₄	Mieszany	Fe ³⁺ , Co ²⁺	Fe ²⁺ , Co ³⁺
MnFe₂O₄	Mieszany	Fe ³⁺ , Mn ²⁺	Mn ²⁺ , Fe ³⁺
AlFe₂O₄	Odwrócony spinel	Fe ³⁺	Al ³⁺ , Fe ³⁺

3. WYBRANE METODY OTRZYMYWANIA NANOCZĄSTEK FERRYTOWYCH

Wszystkie sposoby otrzymywania nanomateriałów klasyfikowane są do dwóch grup: z góry na dół (ang. *top-down*), oraz z dołu do góry (ang. *bottom-up*)^{124,125}. Do metod *top-down* zalicza się takie procesy, w których z większych obiektów uzyskuje się mniejsze. Można wymienić tu ablację laserową makroskopowych stopów żelaza lub tlenków żelaza^{126,127}, mielenie mechaniczne, litografię optyczną i elektronową, a także precyzyjną obróbkę skrawaniem^{124,128}. Techniki te dają polikrystaliczne nanocząstki o szerokim rozkładzie wielkości.

Syntezy chemiczne nanocząstek klasyfikowane są jako procesy *bottom-up*. W literaturze spotykamy wiele sposobów syntezy nanocząstek magnetytu. Poniżej przedstawiono kilka przykładów:

- 1) Strącanie siarczanów(VI) żelaza(II) i (III) w mieszaninie wodorotlenku sodu i azotanu(III) sodu w temperaturze 90 °C i w atmosferze azotu;
- 2) Redukcja hematytu w temperaturze 400 °C w atmosferze mieszaniny wodoru i argonu o zawartości odpowiednio 5 i 95%^{129,130};
- 3) Reakcja jonów Fe²⁺ z siarczanem hydroksyloaminy w temperaturze 85°C i w atmosferze azotu¹³¹;
- 4) Redukcyjna transformacja w zamkniętej ampułce zawiesiny akagenitu w obecności hydrazyny przy pH 9,5 - 11,5 w 100 °C¹³²;
- 5) Rozkład zasadowego roztworu nitrylooctanu żelaza(III) w temperaturze 217 °C i atmosferze gazu obojętnego¹³³;
- 6) Ogrzewanie hydroksyoctanu żelaza(II) w temperaturze 200-260 °C w atmosferze azotu¹³⁴;
- 7) Reakcja siarczanu(VI) żelaza(II) oraz hydrazynofталazyny przy pH = 7 w temperaturze pokojowej¹²⁹;
- 8) Rozkład termiczny acetyloacetonianu żelaza(III) w roztworze 1-propanolu w atmosferze azotu i temperaturze 300 °C¹³⁵.

Najpopularniejsze procesy syntezy nanocząstek magnetytu bazują na:

- a) współstrącaniu siarczanów bądź chlorków żelaza(II) i (III) w środowisku zasadowym w temperaturze 80°C i obecności gazu obojętnego¹³⁶⁻¹³⁸,
- b) rozkładzie termicznym acetyloacetonianu żelaza(III) w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika i obecności gazu obojętnego¹³⁹,

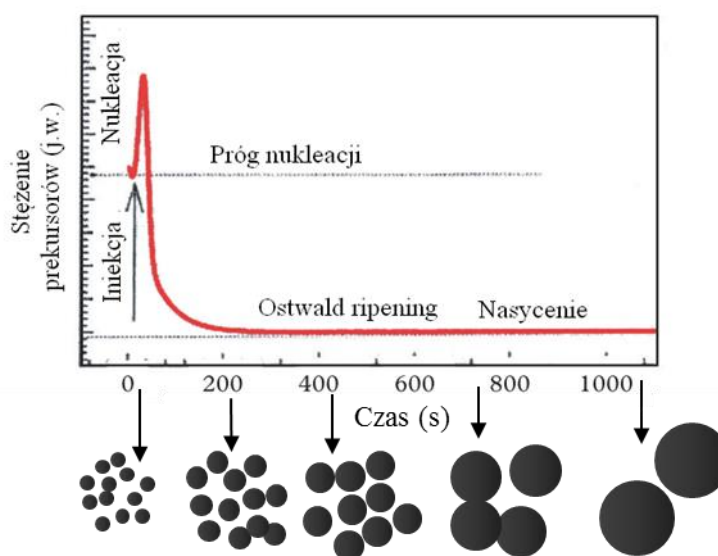
- c) rozkładzie pentakarbonylku żelaza¹⁴⁰ lub stearynianu żelaza(III)¹⁴¹ w temperaturze 100 °C i obecności gazu obojętnego.

W wyniku stosowania różnych metod syntetycznych otrzymywane są nanostruktury, które mimo podobnego składu chemicznego wykazują odmienne właściwości optyczne, termiczne lub magnetyczne. Dzieje się tak, ponieważ to rozmiar, defekty strukturalne oraz terminacja powierzchni w głównej mierze determinują cechy nanocząstek¹⁴². Dodatkowo cienkie warstwy zdeformowanych lub innych tlenków żelaza tworzące się na powierzchni powodują zwiększenie średniego rozmiaru cząstek z jednoczesnym spadkiem rozmiaru krystalitów np. magnetytu, prowadząc w ten sposób do zamiany wartości nasycenia namagnesowania¹⁴³.

Ogólnie, warunki syntezy należy dobierać tak, aby otrzymane nanocząstki zawieszane w cieczy, posiadały możliwie najwęższy rozrzut wielkości. Różne rozmiary nanocząstek powodują istotne różnice w ich reakcji na zewnętrzne pole magnetyczne (zarówno w formach zdyspergowanych, jak i zaglomerowanych) oraz na siebie wzajemnie. Dodatkowo cząstki wykazujące aktywność optyczną mogą absorbować promieniowanie o różnej długości fali, która zależy od układu poziomów energetycznych, a te są skorelowane z ich wielkością. Średnica, kształt i faza krystaliczna nanostruktur istotnie wpływają na reaktywność, jak również na efektywność zachodzących reakcji, w których mogą one uczestniczyć (np. adsorpcja jonów czy specyficznych związków). Procesy te związane są bezpośrednio ze stosunkiem ilości atomów powierzchniowych do objętościowych w nanocząstkach, który drastycznie zmienia się w przypadku nanometrycznego zakresu wielkości. Stosunek ten determinuje właściwości cząstek, ale pozwala też na rozwinięcie powierzchni dostępnej do reakcji chemicznych. Koordynacja cech takich jak: właściwości fizykochemiczne rdzenia, specyfika i modyfikacja powierzchni, efektywność i selektywność zachodzących reakcji wciąż wymagają dalszych badań.

W oparciu o klasyczny mechanizm La Mer'a, koloidalna synteza monodispersyjnych nanokryształów, składająca się z trzech składników: prekursora, organicznego środka powierzchniowo czynnego i rozpuszczalnika, charakteryzuje się pojedynczym, czasowo dyskretnym procesem zarodkowania, a następnie wolniejszym, kontrolowanym wzrostem fazy na istniejących już zarodkach. Zatem, wszystkie zarodki tworzą się w wąskim oknie czasowym i mają tę samą historię wzrostu. Odpowiednie warunki procesu osiąga się przez jednoczesne dodanie prekursorów rdzenia do wysokowrzącego, gorącego rozpuszczalnika, zawierającego środki powierzchniowo czynne. Utrzymywanie temperatury bliskiej temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, umożliwia rozłożenie reagentów, przekształcając je w aktywne monomery. Na tym etapie ich stężenie jest powyżej progu zarodkowania. Następnie, stężenie monomerów

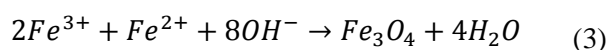
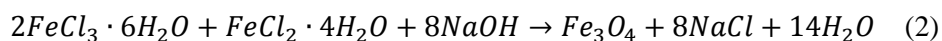
w roztworze spada poniżej krytycznej wartości, co inicjuje zarodkowanie. W efekcie wraz z czasem reakcji istniejące ziarna rosną, zużywając pozostałe monomery obecne w roztworze (rysunek 6). Zazwyczaj, w opisanych powyżej procesach przesylenie roztworu prowadzi do nukleacji. Podobny efekt można także osiągnąć przez zmieszanie prekursorów w temperaturze dostatecznie niskiej, aby wykluczyć jakąkolwiek reakcję. Następnie, przez wzrost temperatury roztworu w kontrolowanym, ale wystarczająco szybkim tempie, pozwalającym na osiągnięcie przesylenia, reakcja chemiczna przyspiesza i następuje nukleacja impulsowa. W dalszym ciągu temperaturę reguluje się tak, aby utrzymać szybkość reakcji, a zarazem preferencję procesu wzrostu istniejących nanocząstek, niż ich zarodkowanie¹²⁰.



Rysunek 6. Mechanizm wzrostu nanocząstek¹²⁰.

Zgodnie z opisanym mechanizmem La Mer'a możliwe jest uzyskanie monodispersyjnych nanocząstek magentytu poprzez rozkład acetyloacetonianu żelaza(III) w eterze fenyłowym w temperaturze 265 °C i w obecności długołańcuchowego alkoholu (np. 1,2-heksadekanodiolu lub 1-oktadekanolu), kwasu oleinowego i aminy oleinowej^{139,144-146}. Stosując mniejsze cząstki jako zarodki można spowodować wzrost do większych monodispersyjnych nanocząstek magentytu o rozmiarze nawet powyżej 20 nm (bez dodatkowej procedury selekcji wielkości). Tak otrzymane nanocząstki Fe₃O₄ można przez wygrzewanie w powietrzu przekształcić do γ -Fe₂O₃ lub α -Fe₂O₃, a w wyniku wygrzewania w mieszaninie argonu i wodoru do α -Fe. Taki schemat postępowania można także zastosować do syntezy form typu rdzeń/powłoka (ang. *core/shell*).

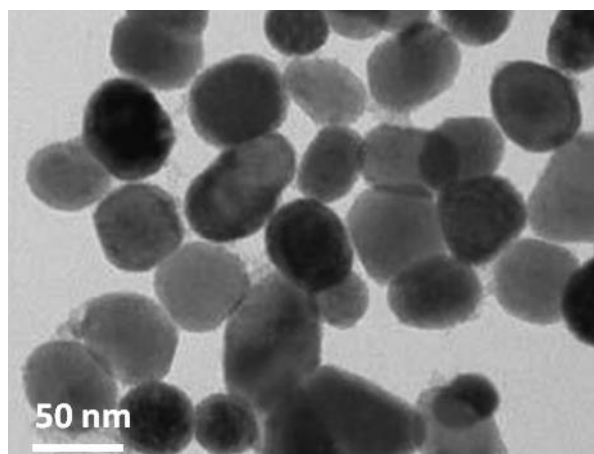
Jedną z najpowszechniejszych metod przygotowania nanocząstek tlenku żelaza jest współstrącanie Fe^{2+} i Fe^{3+} w środowisku zasadowym np. w obecności NaOH, bądź $NH_3 \cdot H_2O$ ¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ (zgodnie z reakcjami (2) i (3)).



Tak otrzymane nanocząstki mogą być stabilizowane elektrostatycznie lub za pomocą różnych powłok np. polimerowych¹⁵⁰⁻¹⁵² lub polisacharydowych¹⁵³⁻¹⁵⁵. Metoda ta pozwala na przygotowanie dużej ilości produktu bezpośrednio w roztworze wodnym. Ograniczeniem są jednak czynniki kinetyczne przebiegających procesów syntezy, co powoduje niejednorodny rozkład wielkości. Kontrolowanie reakcji przemiany prekursorów żelaza w wodorotlenki żelaza oraz następującej po niej reakcji zol-żel jest utrudnione, ponieważ procesy te zachodzą natychmiast po zmieszaniu. Tłumaczy to, dlaczego zawsze warunki tej reakcji muszą być odpowiednio dobrane oraz właściwie kontrolowane. Stosunek jonów Fe^{3+}/Fe^{2+} , rodzaj anionów w solach (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) wraz z ostatecznym pH roztworu, temperaturą, szybkością mieszania, siłą jonową i opcjonalną obecnością dodatkowych ligandów (cytryniany, winiany, itp.) w dużym stopniu wpływają na naturę otrzymanych nanokryształów, a w tym na ich wielkość, strukturę i kształt⁴⁷. Nieostrożne przeprowadzenie reakcji mającej na celu otrzymanie nanocząstek Fe_3O_4 może w efekcie spowodować wzrost innej, paramagnetycznej fazy np. oksowodorotlenku żelaza (getytu lub akaganeitu) lub po prostu antyferromagnetycznego hematytu¹⁵⁶. Nanocząstki w roztworze wodnym można również otrzymać poprzez rozkład termiczny alkalicznego chelatu Fe^{3+} w obecności hydrazyny lub przez sonochemiczny rozkład hydrolizowanych soli Fe^{2+} , a następnie obróbkę cieplną¹⁵⁷. Metody te ogranicza pH mieszaniny reakcyjnej, które musi być regulowane podczas obu etapów syntezy i oczyszczania, a wytwarzanie mniejszych niż 20 nm nanocząstek jest bardzo trudne¹²⁰.

Innym interesującym sposobem otrzymywania nanocząstek jest technika hydrotermalna. W początkowym etapie, otrzymywane są monokryształy nanocząstek magnetycznych z wodnych roztworów w temperaturze około 40 °C. Następnie mieszanina reakcyjna przenoszona jest do wyłożonego teflonem autoklawu ze stali nierdzewnej w celu przeprowadzenia obróbki hydrotermicznej. Połączenie wysokiej temperatury (zwykle około 200 °C) i podwyższonej prężności pary sprzyja dojrzewaniu Ostwalda, w wyniku czego najmniejsze krystaliny rozpuszczają się w większych, zwiększając średni rozmiar uzyskanych

nanocząstek⁴⁷. Ta tania i przyjazna dla środowiska technika (początkowo opracowana przez von Schafha w 1845 roku w celu wzrostu mikroskopijnych kryształów kwarcu) została użyta do produkcji nanokrystalicznych ferrytów^{158,159}, magnetytu¹⁶⁰ i maghemitu¹⁶¹. Używając w pierwszym etapie nanocząstek o rozmiarze ok. 12 nm, obróbką hydrotermiczną można doprowadzić do ich wzrostu nawet do 39 nm, przy zachowaniu ferrimagnetycznego charakteru w temperaturze pokojowej¹⁶². Metoda hydrotermalna umożliwia wzrost nanocząstek o rozmiarach większych niż w przypadku współstrącania czy rozkładu termicznego, kontrolowanej stechiometrii i wysokich wartościach nasycenia namagnesowania. Mimo, że etapy zarodkowania i wzrostu są dobrze oddzielone (różne warunki temperatury i ciśnienia), to po obróbce hydrotermicznej charakteryzować się one mogą zaokrąglonymi lub niezdefiniowanymi kształtami. Przykładowe nanocząstki otrzymane za pomocą opisanej procedury przedstawiono na rysunku 7.



Rysunek 7. Zdjęcie TEM nanocząstek otrzymanych metodą hydrotermalną⁴⁷.

Kolejnym sposobem, pozwalającym na otrzymanie wysokiej jakości nanocząstek tlenku żelaza o wąskim rozkładzie wielkości i wysokiej czystości fazowej, są techniki pirolizy laserowej, wysokotemperaturowej oraz natryskowej⁶². W reakcji wykorzystywane są najczęściej sole metalu i kwasu tłuszczowego (np. oleinianu żelazowego czy pentakarbonylku żelaza), odpowiedniego kwasu tłuszczowego (np. kwasu oleinowego) i rozpuszczalnika węglowodorowego (np. oktadekanu)¹⁶³. Warunki reakcji, takie jak na przykład: moc lasera, ciśnienie w komorze reaktora i temperatura prekursora wpływają na charakterystykę oraz właściwości fizykochemiczne otrzymanych nanocząstek¹⁶⁴. Piroliza natryskowa okazuje się być natomiast bardzo dobrą metodą do otrzymywania cienkich (3µm) filmów utworzonych z nanocząstek maghemitu o grubości około 50 nm. Proces ten pozwala na uzyskanie bardzo

wysokich wartości pola koercji. Tego typu cienkie filmy nanoszono na powierzchnię glinu, tlenku magnezu, a także szkła. Opisane układy mogą być wykorzystywane na przykład do zapisu magnetycznego¹⁶⁵.

Przegląd literatury dowodzi, że nanocząstki tlenków żelaza mogą być otrzymane na bardzo wiele różnych sposobów, a ich końcowe cechy fizykochemiczne silnie zależą od wyboru procedury. W celu uzyskania nanocząstek o niewielkich rozmiarach, właściwej strukturze krystalicznej, a także kontrolowanej morfologii niezbędne jest ich rozseparowanie już na etapie syntezy. Zwykle realizuje się to poprzez zastosowanie odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego (surfaktantu)^{146,166}.

4. WPLYW SURFAKTANTU NA WŁAŚCIWOŚCI NANOCZĄSTEK FERRYTOWYCH

Jednym z kluczowych składników biorących udział w syntezie nanocząstek magnetycznych są odpowiednio dobrane surfaktanty, czyli środki dyspergujące, użyte w takiej ilości, aby utworzyły na powierzchni nanocząstki co najmniej monowarstwę. Dodawanie dyspergatorów w układach dwufazowych jest łatwą i ekonomiczną metodą zwiększania stabilności nanocząstek. W małych ilościach, środki dyspergujące mogą znacząco wpływać na charakterystykę powierzchni krystalitów. Dyspergatory składają się z hydrofobowego „ogona”, którym zazwyczaj są długołańcuchowe węglowodory, oraz z hydrofilowej polarnej „głowy”¹⁶⁷. W układzie dwufazowym dyspergator ma tendencję do lokalizowania się na granicy dwóch faz, gdzie wprowadza pewien stopień ciągłości między nanocząstkami i płynami. Środki powierzchniowo czynne dzielą się na cztery klasy, biorąc pod uwagę skład „główek”:

- niejonowe środki powierzchniowo czynne bez ładunku (np. tlenek polietylenu, alkohole i inne grupy polarne),
- anionowe środki powierzchniowo czynne z ujemnie naładowanymi grupami głównymi (sulfobursztyniany, alkilosiarczany, fosforany i sulfoniany),
- kationowe środki powierzchniowo czynne z dodatnio naładowanymi grupami czołowymi (mogą to być protonowane długołańcuchowe aminy i długołańcuchowe związki amin czwartorzędowych),
- amfoteryczne środki powierzchniowo czynne z obojnaczymi grupami głównymi (ładunek zależy od pH, np. betainy i niektóre lecytyny)¹⁶⁶.

Wybór odpowiedniego środka dyspergującego jest kluczowym elementem w syntezie nanocząstek. Zasadniczo, gdy płyn bazowy nanocząstek jest rozpuszczalnikiem polarnym, należy wybierać rozpuszczalne w wodzie środki powierzchniowo czynne. Analogicznie, gdy stosowany jest rozpuszczalnik niepolarny, wybiera się surfaktanty rozpuszczalne w olejach¹⁶⁸.

W przypadku niejonowych środków powierzchniowo czynnych możliwa jest ocena ich rozpuszczalności poprzez określenie wartości równowagi hydrofilowo/lipofilowej (HLB). Im niższa jest liczba HLB, tym środki powierzchniowo czynne są bardziej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach niepolarnych, a im wyższa liczba HLB, tym są bardziej rozpuszczalne w wodzie¹⁶⁶. Chociaż dodatek środka powierzchniowo czynnego jest skutecznym sposobem zwiększania dyspersji nanocząstek, surfaktanty mogą powodować też wiele problemów¹⁶⁹. Podczas ogrzewania mogą one wytwarzać pianę w wyniku rutynowych procesów w systemach wymiany ciepła, takich jak ogrzewanie czy chłodzenie. Ponadto, cząsteczki środka

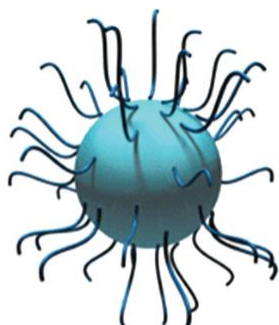
powierzchniowo czynnego „przyczepiające się” do powierzchni nanocząstek mogą zwiększać rezystancję termiczną pomiędzy nanocząstkami i płynem bazowym, co może ograniczać np. przewodność cieplną układu¹⁶⁶.

Surfaktantem najczęściej stosowanym w syntezach nanocząstek magnetycznych (np. magnetytu) jest kwas oleinowy, ponieważ wykazuje wysokie powinowactwo do magnetytu. Wynika to z faktu, że powierzchnia nanocząstek jest dodatnio naładowana, a w kwasie oleinowym są ujemnie naładowane grupy karboksylowe¹⁷⁰. Kwasy tłuszczowe takie jak: kwas oleinowy, dekanowy czy laurynowy, dodatkowo zmieszane z aminami tłuszczowymi, takimi jak amina oleinowa lub heksadecyloamina¹⁷¹ są również stosowane jako środki powierzchniowo czynne chemisorbowane na powierzchni nanocząstek. Związki te najpierw mogą orientować się w kierunku określonej morfologii nanocząstek, przez blokowanie wzrostu pewnych płaszczyzn krystalograficznych. Pod koniec reakcji wspomagają dyspersję nanocząstek w rozpuszczalnikach organicznych i zapobiegają agregacji kierując niepolarne łańcuchy w stronę rozpuszczalnika. Należy zauważyć, że technika wzrostu nanocząstek na zarodkach polegająca na dodawaniu większej ilości prekursorów do początkowo zsyntetyzowanych rdzeni, pozwala na zwiększenie ich rozmiarów. Skutkuje to jednak niedoskonałym wzrostem epitaksjalnym, co może zmieniać odpowiedź magnetyczną nanocząstek¹⁷². W przypadku, gdy ilość surfaktantu jest zbyt mała, nanocząstki w roztworze nie są stabilnymi koloidami i po krótkim czasie tworzą aglomeraty, które są praktycznie niemożliwe do ponownego rozbicia. Dlatego też, odpowiednio zbudowana i ciągła warstwa powierzchniowa jest tak istotna dla utrzymania stabilnych koloidów w szerokim zakresie pH¹⁷³. Ponadto, szczelna warstwa powierzchniowa może osłabiać podatność na utlenianie np. magnetytu do maghemitu lub hematytu. Podsumowując, stosunek prekursorów metaloorganicznych, dodatek środków powierzchniowo czynnych i dobór rozpuszczalnika istotnie wpływają na morfologię, tempo wzrostu oraz rozmiary nanocząstek¹⁷⁴.

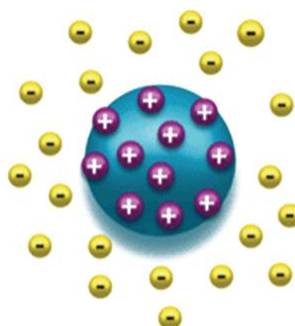
Synteza nanocząstek magnetytu metodą współstrącania chlorków żelaza(II) i (III) z zastosowaniem stabilizatorów pozwala na wytworzenie dobrej jakości monokrystalicznych nanomateriałów o wąskim rozkładzie wielkości⁴⁷. Skutecznymi stabilizatorami w tym przypadku mogą być: wodorotlenek tetrabutylamonu, alkohol poliwinylowy (PVA), poli(tlenek etylenu) (PEG), czy chitosan^{18,175}. Ważnym kryterium wyboru dodatków organicznych jest ich powinowactwo hydrofilowe lub lipofilowe, które ostatecznie decyduje o dyspersyjności nanocząstek w organicznych lub wodnych rozpuszczalnikach. W zastosowaniach biomedycznych stosuje się głównie ligandy hydrofilowe, ponieważ dąży się do jak najlepszej dyspersji otrzymanych cząstek w roztworach wodnych¹⁷⁶.

STABILIZACJA NANOCZĄSTEK

Rozproszone początkowo w roztworze nanocząstki mogą się z czasem ze sobą łączyć, tworząc aglomeraty o coraz większych rozmiarach, co prowadzi do sedimentacji grawitacyjnej i rozwarstwienia układu. Stabilność koloidów oznacza natomiast, że nanocząstki nie ulegają agregacji. Szybkość agregacji jest ogólnie określona przez częstotliwość kolizji i prawdopodobieństwo kohezji podczas kolizji. Teoria stabilności koloidalnej została przedstawiona przez Derjaguin, Verwaya, Landau i Overbeeka (skrót - teoria DVLO)¹⁷⁷. Pokazuje ona, że stabilność cząstki w roztworze określona jest przez sumę sił przyciągających (van der Waalsa i magnetycznych) oraz sił odpychających (oddziaływań elektrostatycznych w dwuwarstwach), które istnieją pomiędzy cząstkami zbliżającymi się do siebie na skutek ruchów Browna¹¹⁵. Jeśli siła przyciągania przeważa nad siłą odpychającą, dwie cząstki łączą się ze sobą, a zawiesina staje się niestabilna. Natomiast jeśli cząstki dostatecznie silnie odpychają się, to pomimo bezpośredniej interakcji, obiekty pozostają rozłączne, więc zawiesiny będą stabilne. Oznacza to, że w przypadku stabilnych roztworów nanocząstek siły odpychające między cząstkami muszą dominować nad siłami przyciągającymi. Podstawowe mechanizmy separujące nanocząstki to odpychanie steryczne lub odpychanie elektrostatyczne (rysunek 8). Jako stabilizatory steryczne mogą być wykorzystane: polimery (np. polimetakrylan metylu czy też poliwinylpirolidon¹⁶⁶); polisacharydy (heparyna, skrobia, hialuronian, dekstran, karboksydekstran i chitosan¹⁷⁸⁻¹⁸¹); cząsteczki biologiczne (grupy pirokatechinowe z *o*-dihydroksybenzenu obecnego w białkach małż lub dopamina¹⁸²). Stabilizację elektrostatyczną uzyskuje się natomiast poprzez np. adsorpcję jonów, dysocjację ładunku powierzchniowego, czy izomorficznego podstawienia jonów. W tym celu wykorzystuje się między innymi polielektrolity takie jak sulfonian polistyrenu, poliamidoaminę, a także polietylenoiminę¹⁸³⁻¹⁸⁵.



Stabilizacja steryczna



Stabilizacja elektrostatyczna

Rysunek 8. Rodzaje stabilizacji nanocząstek¹⁶⁶.

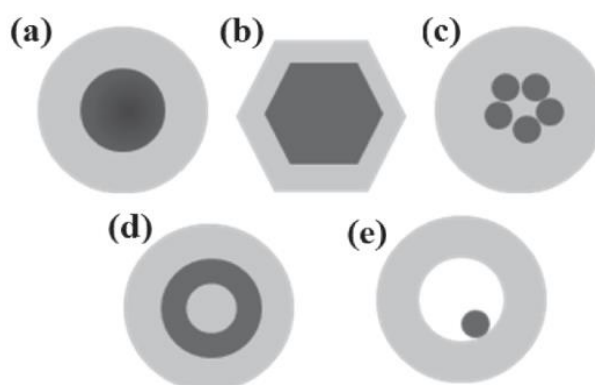
W procesie wzrostu i kształtowania się nanocząstek główną rolę odgrywają procesy wiążące ligandy organiczne z powierzchnią metalu w roztworze^{186,187}. Mechanizm ten obejmuje miękkie interakcje epitaksjalne, które można opisać jako koordynację polaryzowalnych atomów w szkielecie łańcucha surfaktantu z miejscami epitaksjalnymi na powierzchni metalu. Należy pamiętać, że w typowej dla wielu metali strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej, powtarzają się sekwencje trzech warstw atomowych ...A-B-C-A-B-C... w kierunku (111). Górna warstwa atomowa na powierzchni metalu (np. warstwa A) jest raczej omijana przez ligandy organiczne. Kolejne dwie warstwy (np. B i C) zapewniają miejsca koordynacji w celu uzyskania gęstszego upakowania, do którego preferencyjnie wbudowują się atomy ulegające polaryzacji. W ten sposób rozpuszczalnik i środki dyspergujące konkurują ze sobą o lepsze dopasowanie do powierzchni nanocząstki¹⁸⁸. Jakość dopasowania epitaksjalnego decyduje o tym, czy wystąpi negatywna, czy też pozytywna (swobodna) energia adsorpcji środka dyspergującego.

Poza utrzymaniem odpowiedniej dyspersji i stabilności koloidalnej, surfaktanty mogą być wykorzystywane do kierowania nanocząstek do specyficznych receptorów komórkowych, białek, czy też do wdrażania funkcji czujników określonych analitów. Dodatkowo, środki powierzchniowo czynne, takie jak bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB), ligandy organiczne (np. PVP), peptydy, a także bufony (np. na bazie kwasu cytrynowego) działają jako substancje wpływające na kształt nanocząstek i modyfikujące właściwości ich powierzchni. Ligandy lub składniki buforu są podczas syntezy niekwalencyjnie związane z powierzchnią metalu. Dzięki temu można je wymieniać na kowalencyjnie przyłączone tiole, gdy pożądana jest chemicznie odporna modyfikacja¹⁸⁸.

5. WARSTWOWE NANOCZĄSTKI FERRYTOWE ORAZ TYPU RDZEŃ/POWŁOKA

Pod koniec lat osiemdziesiątych zauważono, że heterogeniczne, kompozytowe lub wielowarstwowe cząstki półprzewodnikowe mają lepszą wydajność energetyczną niż odpowiadające im jednofazowe obiekty. W niektórych przypadkach można nawet uzyskać nowe i unikalne właściwości będące efektem synergii dwóch różnych związków. Na początku lat dziewięćdziesiątych zsyntetyzowano koncentryczne, wielowarstwowe nanocząstki półprzewodnikowe w celu poprawy ich właściwości. Wtedy też przyjęta została terminologia opisująca ten typ nanocząstek jako „rdzeń/powłoka” (ang. *core/shell*)¹⁸⁹. W kolejnych latach nastąpił stopniowy wzrost zainteresowania takimi strukturami, ze względu na ogromne zapotrzebowanie na coraz bardziej zaawansowane wymagania nowoczesnych technologii.

Nanocząstki typu rdzeń/powłoka mogą być ogólnie zdefiniowane jako zbudowane z rdzenia (materiału wewnętrznego) i powłoki (materiału warstwy zewnętrznej). Nanocząstki o takim podziale wewnętrznym, strukturalnym lub chemicznym można z kolei podzielić na powstające spontanicznie lub w sposób zamierzony. Mogą one być zbudowane z różnych materiałów, w tym ogólnie z: nieorganiczno-nieorganicznych, nieorganiczno-organicznych, organiczno-nieorganicznych i organiczno-organicznych. Wybór materiału, z którego utworzona zostanie powłoka nanocząstki typu rdzeń/powłoka jest silnie uzależniony od jej końcowego zastosowania.



Rysunek 9. Typy nanocząstek o budowie rdzeń/powłoka: a) sferyczne; b) heksagonalne; c) cząstki otoczone wspólną powłoką; d) wielowarstwowe; e) powłoka z przestrzenią na ruchomy rdzeń¹⁷⁵.

Omawiane nanocząstki mogą posiadać zróżnicowaną budowę zarówno rdzenia, jak i powłoki, co pokazano schematycznie na rysunku 9. Najczęściej jednak ze względów praktycznych wytwarzane są nanocząstki sferyczne (Rysunek 9a), gdzie kulista, sferyczna cząstka rdzenia jest całkowicie i symetrycznie pokryta powłoką innego materiału. Różne kształty nanocząstek typu rdzeń/powłoka wzbudzają również duże zainteresowanie badawcze, ze względu na pojawiające się nowe właściwości wynikające ze specyficznego kształtu¹⁷⁵.

W zależności od składu rdzenia i powłoki, cząstki mogą znaleźć zastosowanie między innymi: w procesach katalizy, elektronice, inżynierii tkankowej, a także jako materiały fotoluminescencyjne, nośniki leków, markery komórek biologicznych, itp.¹⁸⁹⁻¹⁹³. Oprócz poprawy właściwości materiału rdzenia, nanocząstki typu rdzeń/powłoka są również ważne ze względu na aspekty ekonomiczne. Drogi materiał można pokryć tańszym, aby zmniejszyć jego zużycie lub wykorzystać cechy rdzenia np. do sterowania całym obiektem. Struktury typu rdzeń/powłoka mogą być również stosowane jako matryca do wytwarzania „pustych” sfer powstałych poprzez usunięcie rdzenia w wyniku jego rozpuszczenia lub kalcynacji¹⁹⁴.

Jednym z najpopularniejszych typów struktur warstwowych są nieorganiczne nanocząstki otoczone warstwą krzemionki¹⁹⁵⁻¹⁹⁸. Powłoka krzemionkowa utworzona na rdzeniu ma kilka zalet, np. zmniejszenie przewodnictwa cieplnego czy zwiększenie stabilności zawiesiny cząstek rdzenia. Ponadto, krzemionka jest najbardziej obojętnym chemicznie materiałem, dzięki czemu nie zakłóca np. zachodzących na powierzchni reakcji redoks. Powłoki z optycznie przezroczystej krzemionki można również stosować do modulowania położenia i intensywności powierzchniowego pasma absorpcji plazmonów. W efekcie reakcje chemiczne zachodzące na powierzchni rdzenia mogą być badane spektroskopowo^{197,199,200}.

Do budowy rdzeni nanocząstek z powłoką krzemionkową najczęściej stosowane są metale szlachetne, takie jak złoto, czy srebro^{198,201,202}. Badano jednak również inne metale, jak chociażby Ni, Co, Fe, Pt, czy związki takie jak CdS^{196,203,204}. Zgodnie z danymi literaturowymi, kontrolując parametry doświadczalne takie jak: czas powlekania, stężenie reagentów, obecność katalizatora i innych składników syntezy, można wpływać na objętość powłoki krzemionkowej, której grubość może wynosić nawet 100 nm. Spektroskopowa charakterystyka cząstek rdzeń/powłoka wskazuje, że wraz ze wzrostem grubości powłoki intensywność absorpcji UV zwiększa się, a współczynnik odbicia przesuwa się w kierunku wyższych długości fali¹⁷⁵.

Kolejnym popularnym materiałem stosowanym do tworzenia powłok w nanocząstkach warstwowych są metale i tlenki metali. Powłoki złota na dowolnych cząstkach potrafią zmieniać ich właściwości fizykochemiczne, takie jak: stabilność chemiczna (ochrona rdzenia nanocząstki przed utlenianiem), biogodność lub bioaktywność (poprzez funkcjonalizację grupami aminowymi czy tiolowymi) oraz nadają im właściwości optyczne²⁰⁵⁻²⁰⁸. Do poprawy

funkcjonalności nanomateriałów np. w procesach katalizy lub absorpcji energii słonecznej, wykorzystać można także inne metale z bloku *d* np.: Ni, Co, Pd, Pt i Cu. Aktywność powierzchniowo wzmocnionego rozpraszania Ramana (SERS) nanocząstek palladu jest niska w porównaniu z aktywnością Au, Ag i Cu. Aktywność tą można zwiększyć, tworząc nanocząstki z rdzeniem złotym, pokrytym warstwą palladu lub platyny. Aktywność ta maleje jednak wraz ze wzrostem grubości materiału powłoki^{209,210}.

Przy omawianiu nanocząstek typu warstwowego, warto również wspomnieć o nanomateriałach z pustym rdzeniem, czyli sferach. Pierwszy krok w przygotowaniu takich obiektów jest analogiczny do klasycznego otrzymywania nanocząstek typu rdzeń/powłoka. W tym przypadku jednak, po zsyntetyzowaniu nanocząstek rdzeń jest usuwany przy użyciu wybranych (specyficznych) warunków, charakterystycznych dla materiałów rdzenia. Organiczne rdzenie są usuwane przez kalcynację lub rozpuszczanie w rozpuszczalnikach organicznych podczas gdy rdzenie nieorganiczne są trawione mocnym kwasem lub zasadą²¹¹. W taki sam sposób uzyskuje się nanocząstki, w których powłoka zamyka pustą przestrzeń lub dużo mniejszy, nieorganiczny rdzeń (Rysunek 9e). W tym przypadku najpierw tworzona jest dwuwarstwowa cząstka, po czym warstwa wewnętrzna jest usuwana wymienionymi wyżej sposobami. W takich nanocząstkach, ze względu na łatwość tworzenia różnego rodzaju nanostruktur, jako powłoki często stosowane są: krzemionka, dwutlenek tytanu lub tlenek ceru. Nanocząstki z pustym rdzeniem mogą być stosowane do termicznej i fotokatalitycznej redukcji aromatycznych związków nitrowych²¹².

Do otrzymania nanocząstek z pustym rdzeniem można również z powodzeniem, wykorzystać tlenki żelaza np.: Fe_3O_4 czy $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a także ferryty spinelowe (MFe_2O_3 , gdzie $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$)²¹³⁻²¹⁵. W takim przypadku to odpowiedni tlenek żelaza jest powłoką z pustą przestrzenią w środku. Magnetyczne nanocząstki z pustym rdzeniem mogą znaleźć zastosowanie w reakcjach fotokatalitycznych, w wyniku których degradacji ulegają takie związki jak: fenol, 4-chlorofenol, ftalan dietylu, anilina, a także kwas salicylowy^{82,216,217}. Ponadto, wykorzystuje się je jako, wspomniane wcześniej nośniki leków.

Poza pustymi w środku sferami, interesujące staje się także tworzenie nanocząstek wielowarstwowych (Rysunek 9d), które uzyskuje się poprzez celowe powlekanie rdzenia kolejnymi zróżnicowanymi warstwami materiałów. Takie formy znajdują wiele bardzo zróżnicowanych zastosowań od katalizy po biologię²¹⁸⁻²²⁰. Wielowarstwowe nanocząstki są zwykle syntetyzowane w sposób stopniowy (warstwa po warstwie) w celu wykorzystania funkcji poszczególnych warstw, a nie tylko dla ochrony materiału rdzenia. Ponadto, wewnętrzne warstwy takich nanocząstek mogą osłaniać rdzeń przed zewnętrznymi warstwami, które nie muszą być ze sobą kompatybilne. Do niedawna większość badań dotyczących nanomateriałów wielowarstwowych skupiała się raczej na zastosowaniach optycznych i elektronicznych tych

materiałów, co w konsekwencji spowodowało, że w takiej formie większość nanostruktur jest zbudowana z materiałów nieorganicznych²¹¹.

Nanocząstki magnetyczne, pomimo wielu zalet i interesujących właściwości oraz potencjalnych szerokich zastosowań, mają istotną wadę, uniemożliwiającą ich bezpośrednie stosowanie (w niektórych dziedzinach życia). Jest to nadzwyczajna skłonność do aglomeracji, wynikająca z oddziaływań magnetycznych oraz szybka biodegradacja, gdy są bezpośrednio wystawione na działanie układów biologicznych. Częściowa lub całkowita eliminacja tych problemów jest możliwa dzięki utworzeniu warstwy z innego materiału na powierzchni nanocząstek magnetycznych. Interesującym typem otoczki magnetycznego rdzenia mogą być w tym przypadku: hydrofobowe ligandy z makrocząstkami (np. białka)²²¹, kwas dimerkaptobursztynowy (DSMA)²²², betaina²²³, silany²²⁴, itp. Możliwe jest również przeprowadzenie redukcji soli np. złota, srebra, czy miedzi na powierzchni nanocząstki, co pozwala na uformowanie metalicznej warstwy, zapewnia dodatkową funkcjonalizację np. tiolami²²⁵.

Kolejnym popularnym sposobem zwiększenia separacji, a tym samym stabilności nanocząstek magnetycznych, jest utworzenie na ich powierzchni powłok polimerowych^{150,226–228}. Stosowane są w tym przypadku między innymi polimery hydrofilowe (np. PEG) oraz polisacharydy²²⁹. PEG jest rozpuszczalnym w wodzie biokompatybilnym polimerem, który wraz ze wzrostem stężenia, wpływa na amorficzność nanocząstek. Nanocząstki otoczone takim polimerem można stosować do rozdziału magnetycznego związków biochemicznych, komórek, a także do kontrolowanego uwalniania leku w organizmie żywym²³⁰. Warto jednak zauważyć, że struktura krystaliczna nanocząstek magnetytu może czasami ulec zmianie podczas procesu powlekania doprowadzając na przykład cząstki Fe_3O_4 do częściowego utlenienia do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (w efekcie utworzenia nawet bardzo cienkiej powłoki z PEG). Może być to spowodowane utlenianiem przez PEG granicy między rdzeniem magnetytu, a warstwą powierzchniową. PEG wpływa więc bardzo silnie na strukturę krystaliczną np. powierzchni magnetytu²³¹.

Dekstran, polimer polisacharydowy składający się wyłącznie z jednostek R-D-glukopiranozylowych o różnej długości łańcucha i stopniu rozgałęzień, jest również szeroko stosowany, jako efektywna powłoka magnetycznego rdzenia. Pozwala on na zwiększenie biozgodności powlekanych nanocząstek. Nanocząstki superparamagnetycznego tlenku żelaza, otoczone dekstranem wykazują przedłużony czas przebywania w niezmienionej formie we krwi, co umożliwia im dostęp do makrofagów znajdujących się w głębszych warstwach tkanek patologicznych (takich jak: węzły chłonne, nerki, mózg, tkanki kostnowstawowe itp.)¹⁷⁵. Nanocząstki żelaza powlekane dekstranem są również używane do znakowania

krwinek czerwonych w badaniach rozdzielania komórek przy użyciu wysokopoziomowej chromatografii magnetycznej.

Synteza nanocząstek typu rdzeń/powłoka, polega głównie na dwuetapowym procesie, gdzie pierwszym z nich jest otrzymanie rdzenia, a kolejnym powlekanie go warstwą powłoki. Nanocząstki te można podzielić na dwa typy:

- cząstki rdzenia są syntetyzowane, a następnie oddzielnie włączane do systemu z odpowiednią modyfikacją powierzchni w celu pokrycia powłoką;
- cząstki rdzenia są syntetyzowane *in situ*, po czym następuje utworzenie warstwy powłoki.

W pierwszej metodzie po zsyntetyzowaniu rdzenia oczyszcza się go, a następnie odpowiednio modyfikuje w celu utworzenia powłoki. W drugiej zaś, cząstki rdzenia są najpierw syntetyzowane przy użyciu odpowiednich reagentów w obecności inhibitora wzrostu i/lub modyfikatora powierzchni, a następnie po zakończeniu tworzenia rdzenia dodaje się kolejne reagenty, aby utworzyć *in situ* powłokę²³². W konsekwencji w obu metodach materiał powłoki selektywnie osadza się na zmodyfikowanej powierzchni rdzenia i tworzą się cząstki typu rdzeń/powłoka. Podstawową zaletą pierwszego schematu jest fakt, że cząstki rdzenia są odpowiednio oczyszczone z nieprzereagowanych reagentów, a zatem istnieje mniejsza możliwość zanieczyszczenia powierzchni rdzenia. Natomiast w syntezach typu *in situ*, głównym problemem jest to, że pewne zanieczyszczenia z mieszaniny reakcyjnej mogą być uwięzione między warstwą rdzenia i warstwą powłoki¹⁷⁵.

Niezależnie od sposobu syntezy (współstrącanie, zol-żel, polimeryzacja, rozkład termiczny, itp.), jednym z trudniejszych zadań do spełnienia jest utrzymanie jednolitej morfologii powłoki oraz kontrola jej grubości. Warunki procesów pozwalające na kontrolowanie tych parametrów należy ustalać indywidualnie, ponieważ nie ma uniwersalnych procedur. Z tego powodu, właściwa kontrola każdego etapu jest bardzo trudna i wymagająca. Głównymi zdefiniowanymi trudnościami są:

- aglomeracja cząstek rdzenia w ośrodku reakcyjnym;
- preferencyjne tworzenie oddzielnych cząstek materiału warstwy zamiast powlekania rdzenia;
- niepełne pokrycie powierzchni rdzenia;
- zmiana szybkość reakcji, zależna od stężenia każdego reagenta.

Ważną cechą charakteryzującą nanocząstki typu rdzeń/powłoka wykazujące właściwości superparamagnetyczne jest jakość warstwy granicznej pomiędzy np. ferrytowym rdzeniem, a warstwą metaliczną. Gładka warstwa graniczna powoduje wzajemne oddziaływanie relatywnie niewielkiej ilości atomów. Natomiast warstwa nieregularna i poszarpana przyczynia się do znacznego zwiększenia liczby oddziaływujących ze sobą atomów, co intensyfikuje zmiany właściwości całej nanocząstki²³³. Jakość warstwy granicznej świadczy również o sposobie narastania nanocząstek i pozwala na planowanie cech nanomateriałów. Utworzenie

odpowiedniej, dodatkowej warstwy na powierzchni nanocząstki może zwiększyć stabilność rdzenia przed utlenianiem lub/i poprawić jej dyspersję w roztworach²³⁴.

Właściwości magnetyczne nanocząstek typu core-shell, mogą być zmieniane przez dodawanie warstwy tlenku żelaza o różnej grubości. Tego typu bimagnetyczne nanocząstki reprezentują nową klasę nanostruktur magnetycznych, które pozwolą na wzmocnienie m.in. anizotropii i namagnesowania nasycenia²³⁵.

6. PODSUMOWANIE PRZEGLĄDU LITERATURY

Nanomateriały posiadające właściwości ferro-, ferri- lub superparamagnetyczne są interesującym obiektem badawczym w środowiskach naukowych. Szeroki zakres ich zastosowań technicznych, medycznych oraz chemicznych wynika przede wszystkim z możliwości łatwej manipulacji zewnętrznym polem magnetycznym. Te wyjątkowe właściwości mogą jednak powodować pewne komplikacje. Nieznajomość zachodzących w trakcie syntezy procesów oraz niedostatecznie umiejętne przygotowanie nanocząstek często prowadzi do ich aglomeracji oraz szerokiego rozrzutu wielkości, co znacznie obniża ich funkcjonalność oraz potencjalne zastosowania. Z tego też powodu niezbędne jest właściwe poznanie sposobów syntezy oraz separacji nanocząstek magnetycznych. Z przedstawionego przeglądu literatury wynika, że najpopularniejszymi nanocząstkami magnetycznymi są tlenki żelaza, takie jak magnetyt czy maghemit²³⁶⁻²³⁸. Coraz częściej używane są także inne formy takie jak ϵ -Fe₂O₃ lub β -Fe₂O₃. Ze względu na niską stabilność i niejednoznaczne warunki ich otrzymania wymagają one dalszych, gruntownych badań^{100,108,239,240}.

W części literaturowej scharakteryzowano sposoby chemicznej syntezy nanocząstek tlenków żelaza oraz wpływ surfaktantów na ich budowę. Obecność odpowiednich surfaktantów jest jednym z kluczowych elementów otrzymania nanocząstek o żądanym ich rozseparowaniu, ale także rozmiarze i rozrzucie wielkości. W rozdziale 5. przedstawiono również nanocząstki o budowie rdzeń/łuska oraz warstwowej, gdyż to im poświęcona jest eksperymentalna część niniejszej pracy. Są to bez wątpienia bardzo ciekawe typy nanocząstek, pozwalające łączyć ze sobą właściwości, a tym samym zastosowania dwóch często zupełnie różnych od siebie materiałów.

Dostępna literatura dotycząca tematu nanocząstek jest bardzo obszerna. Korzystając z bazy Scopus (www.scopus.com) hasło „magnetic nanoparticles” uzyskuje ponad 67 000 wyników (dane z dn. 27.04.2021). Bezsprzecznie świadczy to o popularności tego typu nanomateriałów. Jednocześnie pokazuje również, że temat materiałów magnetycznych jest bardzo istotny. Poszukuje się wciąż nowszych, lepszych rozwiązań pozwalających na poprawę procesów tworzenia układów nanometrycznych, polegających np. na lepszej kontroli warunków syntezy i separacji nanocząstek odpowiednio dobranej do układu. Poszerza się także ich zastosowania oraz tworzy kolejne modyfikacje nanoobiektów, nadających im unikalne, pożyteczne właściwości.

7. CEL I ZAKRES PRACY

Badania prowadzone w ramach rozprawy doktorskiej dotyczą opracowania efektywnego sposobu otrzymywania magnetycznych nanocząstek wykazujących budowę warstwową. Wybrano układy, w których występują warstwy tlenków żelaza (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$,) oraz metali lub tlenków niemetalu (Ag, Au, Cu, SiO_2). Wyróżniono **dwa podstawowe cele naukowe pracy**:

- Opracowanie metod pozwalających na otrzymywanie nowych układów nanocząstek wielowarstwowych na bazie ferrytów w kontrolowany sposób;
- Ocena właściwości fizykochemicznych nanomateriałów o budowie warstwowej z uwzględnieniem ich zastosowań.

Realizacja pierwszego założonego celu polegała na syntezie wybranych układów nanocząstek warstwowych i ich fizykochemicznej charakterystyce. Realizacja drugiego celu badań związana była z przeprowadzeniem następujących eksperymentów:

- wykazanie wpływu zastosowanego w trakcie syntezy surfaktantu na ogólne właściwości nanocząstek ferrytowych;
- wykazanie wpływu temperatury działającej na właściwości fizykochemiczne warstwowych nanocząstek ferrytowych;
- wykazanie zależności składu poszczególnych warstw wyróżnionych w nanocząstkach (tlenek lub metal) na ich właściwości fizykochemiczne.

TEZY BADAWCZE:

- 1) Możliwa jest manipulacja właściwościami fizykochemicznymi nanocząstek magnetytowych poprzez modyfikację składu magnetycznego rdzenia lub/i warstwy powierzchniowej;
- 2) Właściwości fizykochemiczne ferrytowego rdzenia nanocząstek ulegają zmianie w wyniku utworzenia na ich powierzchni dodatkowych warstw: tlenku żelaza, metali szlachetnych (Ag, Au, Cu) lub warstwy organicznej;
- 3) Utworzenie nanocząstek o budowie rdzeń/powłoka pozwoli na synergii właściwości typowych dla rdzenia nanocząstek (np. magnetycznych) oraz powłoki (np. magnetycznych, optycznych, antybakteryjnych);
- 4) W wyniku odpowiednich modyfikacji termicznych możliwa jest transformacja magnetytu do metastabilnej fazy $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

8. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

W rozdziale tym przedstawiono odczynniki chemiczne stosowane do syntez i modyfikacji nanocząstek. Następnie przedstawiono stosowane procedury badawcze oraz omówiono techniki badań strukturalnych i morfologii otrzymanych nanocząstek.

8.1. Materiały

Do syntezy oraz modyfikacji omawianych w pracy nanocząstek wykorzystano następujące odczynniki chemiczne:

- Acetyloacetonian żelaza(III), cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- 1,2-heksadekanediol, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Eter difenyłowy, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Amina oleinowa, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Kwas oleinowy, cz.d.a. (POCH S.A.);
- Kwas laurynowy;
- Kwas palmitynowy;
- Kwas stearynowy;
- Kwas kapryłowy;
- Trioktyloamina, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Heksyloamina, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Dioktyloamina, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Trietyloamina, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Azotan(V) srebra, cz.d.a. (POCH S.A.);
- Chlorek złota (HAuCl_4), 30% wagowych, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Acetyloacetonian miedzi(II), cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Acetyloacetonian kobaltu(II), cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Acetyloacetonian manganu(II), cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Acetyloacetonian niklu(II), cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Chlorek żelaza(II), tetrahydrat, cz.d.a. (POCH)
- Chlorek żelaza(III), heksahydrat, cz.d.a. (POCH)
- Wodorotlenek tetrabutylamonu, roztwór 40% w wodzie, (Sigma-Aldrich)
- Tetraetoksysilan, cz.d.a. (Sigma-Aldrich);
- Amoniak, roztwór 30% cz.d.a. (POCH);
- Alkohol etylowy, cz.d.a. (POCH)
- Aceton, czysty, (Sigma-Aldrich);
- Argon, czystość N5, AirLiquide;

8.2. Metody badań

8.2.1. Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) polega na rejestracji obrazu intensywności elektronów oddziałujących z materią. W wyniku termoemisji lub emisji polowej wysokoenergetyczna wiązka elektronów wyrzucana jest z działa elektronowego i formowana pomiędzy katodą a anodą w układzie pracującym pod wysokim napięciem (od 80 do 300 kV). Następnie kierowana jest do kolumny w której przyspiesza dzięki soczewkom elektromagnetycznym mającym za zadanie odpowiednie skupianie lub rozpraszanie wiązki elektronów. Właściwie uformowane promieniowanie pada na próbkę, która powinna być bardzo cienka i mieć nie więcej niż kilka setek nanometrów. W innym wypadku elektrony będą całkowicie pochłonięte, a obraz nie zostanie zarejestrowany. Elektrony przenikając przez preparat ulegają ugięciu i rozproszeniu, a następnie obraz interferencyjny jest rejestrowany na ekranie fluorescencyjnym lub kamerze CCD. Procesy te pozwalają na utworzenie odpowiednich powiększeń obiektów i uzyskanie obrazów dyfrakcyjnych oraz analizy składu próbki¹²⁴.

Mikroskopia TEM jest jedną z podstawowych metod pozwalających na szczegółową charakterystykę morfologii, struktury oraz składu nanocząstek. Umożliwia ona określenie rozmiaru, kształtu oraz budowy wewnętrznej obiektów. Pozwala także na ocenę jednorodności struktury krystalicznej nanocząstek. Różnica w gęstości elektronowej poszczególnych warstw wskazuje na niejednorodność lub warstwowość materii. Dzięki tego typu pomiarom możliwe jest potwierdzenie budowy obiektów typu rdzeń/łuska, wielowarstwowej, czy też odróżnienie obszarów o różnym uporządkowaniu atomowym. Poprzez wykonanie kilku zdjęć w różnych miejscach charakteryzowanej próbki otrzymuje się rozkład wielkości nanocząstek. Jest to bardzo istotny parametr determinujący potencjalne zastosowanie nanomateriałów. Należy jednak pamiętać, że obraz TEM jest w rzeczywistości projekcją 2D superpozycji fal elektronowych ulegających ugięciu na atomach. Nie jest zatem typowym obrazem rejestrowanym np. w klasycznych mikroskopach optycznych¹²⁴.

Obrazowanie w wysokiej rozdzielczości (HRTEM) oraz dyfrakcja elektronowa w TEM umożliwiają znalezienie zależności właściwości od struktury wewnętrznej nanobiektów. Rozdzielczość tego mikroskopu pozwala na rozróżnienie faz krystalicznych w pojedynczej nanocząstce oraz dokładne określenie odległości międzywarstwowych (na poziome setnych części nanometra)²⁴¹. Warto jednak wspomnieć, że TEM może być wykorzystywany również jako metoda pomiaru właściwości elastycznych i mechanicznych nanostruktur, co zostało wykonane dla nanorurek węglowych za pomocą TEM *in situ*. Poprzez przyłożenie

zewnątrznego napięcia wyindukowano ładunek w nanorurce, a dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym spowodowano ugięcie się nanorurek²⁴².

Szczegółowa znajomość struktury, wielkości i jednorodności nanomateriałów ma fundamentalne znaczenie dla zrozumienia ich właściwości fizycznych. W przypadku wielu obiektów w skali nano, ich cechy zależą nie tylko od składu chemicznego, ale przede wszystkim od: kształtu, rozmiaru, struktury wewnętrznej, istniejących powierzchni międzyfazowych oraz pojawiających się defektów²⁴³. Konieczność uzyskania tych informacji wskazuje, dlaczego tak istotne są metody wysoko rozdzielczego obrazowania.

Do wykonania analiz obrazowych syntezowanych nanocząstek wykorzystano Transmisyjny Mikroskop Elektronowy marki FEI, model Tecnai G2 X-TWIN. Wszystkie pomiary wykonywano przy użyciu źródła LaB₆, pracującego pod napięciem 200 kV. Próbkę przygotowano na siatkach miedzianych (300 mesh) pokrytych amorficzną powłoką węglową. W celu wykonania preparatów mikroskopowych niewielką ilość pierwotnych nanocząstek rozpraszano w czystym etanolu przy użyciu łaźni ultradźwiękowej, a następnie kroplę powstałej mieszaniny nanoszono na siatkę i odczekiwano do całkowitego odparowania roztworu²⁴³. Uzyskane zdjęcia mikroskopowe pozwoliły na określenie rozmiaru oraz rozrzutu wielkości otrzymanych nanocząstek, stopnia ich aglomeracji, a także zmian jakie zaszły w wyniku przeprowadzonych modyfikacji.

8.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) z analizą pierwiastkową (EDX)

W celu określenia morfologii oraz składu pierwiastkowego badanych nanocząstek, bez względu na układ warstw, wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy INSPEC 60 z przystawką umożliwiającą wykonanie analizy pierwiastkowej EDX (ang. *Energy dispersive X-ray*). EDX to technika rentgenowska stosowana do identyfikacji składu pierwiastkowego materiałów. Promieniowanie stosowane do wzbudzenia próbki w SEM jest zwykle skoncentrowanym strumieniem wysokoenergetycznych elektronów (do 30 kV). Objętość interakcji wiązki pierwotnej z materiałem, z której emitowane są elektrony wtórne, wstecznie rozproszone, Augera oraz promieniowanie rentgenowskie, z powodu rozpraszania na otaczającej materii ma kształt kropli. Zastosowane napięcie przyspieszające i gęstość badanego materiału określają objętość z jakiej uzyskuje się sygnały. Głębokość, z jakiej promieniowanie rentgenowskie jest emitowane do detektora wynosi zwykle od 1 do 5 μm ^{241,244}.

Do obrazowania morfologii powierzchni w mikroskopii SEM zazwyczaj wykorzystywane są przede wszystkim elektrony wtórne lub wstecznie rozproszone. Przejścia elektronów z wyższej energetycznie powłoki do niższych powoduje emisję

promieniowania rentgenowskiego, które zawiera dodatkową informację. Energia promieniowania X charakteryzuje pierwiastek, z którego pochodzi. Intensywność zależy natomiast od ilości tych specyficznych przejść, co umożliwia analizę ilościową. Zatem dane generowane za pomocą spektroskopii EDX to widma zależności intensywności sygnału od energii promieniowania. Rejestrowane widmo odpowiada przejściom energetycznym pomiędzy poziomami elektronowymi pierwiastków wchodzących w skład próbki. Dzięki EDX możliwe jest mapowanie pierwiastkowe wybranego obszaru obiektu, analiza liniowa, punktowa, bądź całosciowa. Główną zaletą tej metody jest fakt, że nie niszczy ona materiału badawczego, a preparaty będące przedmiotem zainteresowania można badać *in situ* przy niewielkim nakładzie pracy w przygotowanie próbki. Granica wykrywalności pierwiastków metodą EDX zależy od składu preparatu, ale zwykle mieści się w zakresie 0,1-0,5% wagowych¹²⁴. EDX można więc uznać za skuteczną technikę analizy pierwiastkowej, z uwzględnieniem ograniczeń w detekcji pierwiastków lekkich (powyżej boru) i śladowych²⁴⁵.

Inną techniką, podobną do EDX jest dyspersyjna spektroskopia rentgenowska (ang. *Wavelength dispersive X-ray spectroscopy*, WDS), która na podstawie interakcji materiał-promieniowanie zapewnia większą rozdzielczość spektralną oraz umożliwia detekcję pierwiastków lekkich²⁴¹.

W celu wykonania pomiarów SEM-EDX, opisanych w dalszej części niniejszej pracy, należało niewielką ilość nanocząstek w postaci proszku nanieść na przewodzącą taśmę węglową, przyklejoną do aluminiowego stolika, który następnie umieszczono w komorze mikroskopu, gdzie dokonywano właściwych pomiarów mikroskopowych.

8.2.3. Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

W celu określenia struktury krystalograficznej badanych nanocząstek, wykorzystano dyfraktometr firmy Agilent Technologies, model SuperNova wyposażony w punktowo skolimowane mikroźródło Mo ($K_{\alpha 2}=0,713067\text{\AA}$). Badany obiekt umieszczano za pomocą gęstego oleju na nylonowej pęteli statywu, a następnie osadzano w goniometrze dyfraktometru i naświetlano monochromatyczną wiązką promieniowania X. W trakcie pomiaru obracając próbkę zmieniano stopniowo pierwotny kąt padania promieniowania zapewniając w ten sposób możliwie najwięcej orientacji obiektu względem kierunku promieniowania. W efekcie rejestrowane są zmiany intensywności sygnału dyfrakcyjnego w funkcji kąta 2θ , wynikające z oddziaływania promieniowania z kryształem za pomocą kamery CCD. Wszystkie pomiary XRD wykonywano w temperaturze pokojowej.

Z uzyskanych dyfraktogramów określano strukturę krystaliczną badanych nanocząstek, a na podstawie analizy szerokości połówkowych pików dyfrakcyjnych wyznaczano średni

rozmiar krystalitów budujących nanocząstki oraz naprężenia sieci. Obliczenia te zostały wykonane na podstawie równania Williamsona-Halla (W-H) (4)^{246,247}, będącego zmodyfikowanym równaniem Scherrer'a (5)²⁴⁸.

$$\beta \cos \theta = \left(\frac{0.9\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad (4)$$

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

gdzie: D – średni rozmiar krystalitu [Å], λ – długość fali, β – szerokość pików w połowie jego wysokości [rad], ε – naprężenie sieci i Θ – kąt ugięcia promieniowania [rad].

Otrzymane dyfraktogramy stanowiły również podstawę do wyznaczenia parametrów sieci komórek elementarnych faz krystalicznych wchodzących w skład badanych materiałów, a także analizy ilościowej ich udziału procentowego. Do analizy widm dyfrakcyjnych zastosowano metodę Rietvelda^{143,249}.

W dużej części prac badawczych wskazuje się, że wzór Williamsona-Halla jest dokładniejszy²⁵⁰ w porównaniu do równania Scherrer'a. Według innych badaczy, zawyża się w ten sposób rozmiar nanoobjektów (krystalitów, ziaren) o około 35%, w porównaniu do uzyskiwanych metodą Scherrera²⁵¹. Inni natomiast wykazują, że wzór W-H nie doszacowuje wielkości cząstek o około 14%, w porównaniu do otrzymanych z równania Scherrer'a, którego korelację potwierdzono za pomocą obrazów TEM²⁴⁶. Metoda Williamsona-Halla mimo, iż jest bardziej dokładna i dostarcza więcej informacji, takich jak wyznaczenia naprężenia sieci²⁵², jest rzadziej wykorzystywana w porównaniu do równania Scherrer'a. Podczas wyznaczania rozmiaru krystalitów należy pamiętać, że dokładność pomiaru silnie zależy od kształtu obwiedni i profilu pików, jego asymetrii, poszerzenia względem szerokości pików wzorcowego, a także stosunku sygnału do szumu. Należy ponadto pamiętać, że rozmiar określony na podstawie pojedynczego pików (hkl) odnosi się jedynie do rozmiaru krystalitów mierzonych wzdłuż danej płaszczyzny (hkl)²⁵³ oraz metoda ta zakłada symetryczne nanocząstki.

Dyfrakcja rentgenowska jest obok obrazowania TEM, jedną z podstawowych technik niezbędnych do charakterystyki strukturalnej nanocząstek. W przypadku nanocząstek typu rdzeń/powłoka i warstwowych bardzo często możliwe jest rozróżnienie występujących jednocześnie niejednorodnych krystalograficznie faz. Dodatkowo korzystając z metody Rietvelda, bazującej na metodzie najmniejszych kwadratów, możliwe jest dopasowanie teoretycznego profilu do zarejestrowanego dyfraktogramu, czyli określenie procentowego

udziału poszczególnych faz krystalicznych obecnych w próbce²⁵⁴. Jak już wspomniano, zastosowanie równania Scherrer'a pozwala na określenie rozmiarów kryształitów z położenia i szerokości mierzonych refleksów dyfrakcyjnych. Należy jednak pamiętać, iż wartość ta nie zawsze jest jednoznaczna z wielkością nanocząstek. Porównanie wartości otrzymanej ze wzoru Scherrer'a z rozmiarem uzyskanym z obrazu TEM często prowadzi do dużych rozbieżności. Wynikają one ze sposobu wzrostu obiektów, ograniczeń założeń tego równania, jak również liczby identyfikowanych obiektów w obu stosowanych technikach. Obraz TEM przedstawia rozmiar całej nanocząstki, niezależnie od ilości faz krystalicznych i amorficznych z których składa się np. rdzeń i warstwa powierzchniowa. Wzór Scherrer'a określa natomiast rozmiar kryształitów tylko jednej formy krystalicznej. Oznacza to, że wyniki najbardziej zbliżone do rzeczywistych wartości otrzymuje się tylko w przypadku próbek monokrystalicznych. Ponadto w równaniu tym rozmiar obliczonych kryształitów w głównej mierze zależy od szerokości połówkowej refleksu o największej intensywności²⁵⁵. Należy jednak pamiętać, że szerokość refleksów zależy nie tylko od wielkości badanych kryształitów, ale również od naprężeń sieciowych (ϵ) występujących w kryształach. Wpływa na nie także poszerzenie aparaturowe. W celu poprawnego określenia szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnej, ważne jest też właściwe dobranie linii bazowej oraz dopasowanie jej kształtu za pomocą odpowiedniego profilu (najczęściej jest to funkcja pseudo-Voigta, Gaussa, bądź Lorentza)²⁵⁶. Wylimitowanie wpływu naprężenia sieciowego możliwe jest dzięki zastosowaniu poprawki Williamsona-Halla (1). Pomimo wielu ograniczeń, a także konieczności uwzględnienia odpowiednich poprawek, wzór Scherrer'a pozwala na racjonalne oszacowanie rozmiaru nanokryształitów, co jest niezbędną informacją o badanych nanocząstkach. Pomiar TEM pokazuje obraz tylko niewielu nanocząstek z układu, natomiast pomiar XRD pozwala oszacować uśrednione rozmiary dużo większej liczby nanocząstek.

Dokładny i jednoznaczny pomiar wielkości nanoobjektów zawsze był podstawowym problemem podczas charakterystyki nanostruktur. Stał się on jeszcze bardziej istotny wraz z odkryciem efektu kwantowania rozmiaru (ang. *quantum size effect*). W zjawisku tym, występującym w obiektach poniżej 10 nm, przerwa pasmowa w nanokryształach zależy od ich średnicy²⁵⁷. Eksperymentalna weryfikacja modeli teoretycznych opisujących ten efekt wymaga określenia wielkości cząstek z dużą precyzją. Do najczęściej stosowanych metod należą: mikroskopia elektronowa, dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego pod małym kątem (SAXS), dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) itp. Pomimo dostępności różnych metod, uzyskiwane wyniki wielkości cząstek nie zawsze są jednoznaczne. Wszystkie wymienione wyżej techniki charakteryzują się wieloma zaletami, ale mają także wady. Za podstawową i najbardziej bezpośrednią technikę należy uznać transmisyjną mikroskopię elektronową, która umożliwia rzeczywiste obrazy cząstek.

TEM można uznać za niezbędne narzędzie do uzyskania identyfikacji jednorodności danej próbki. Niestety, opracowanie krzywych rozkładu wielkości ogranicza się jednak najczęściej do co najwyżej kilkuset cząstek. Ponadto brak właściwego kontrastu lub nakładanie się cząstek na siebie często komplikuje analizę obrazów TEM, ponieważ granice cząstek nie zawsze są dokładnie widoczne. SAXS i XRD są metodami pośrednimi, ale ze statystycznego punktu widzenia zapewniają bardziej wiarygodne informacje.

8.2.4. Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Analiza zmodyfikowanych powierzchniowo nanocząstek została przeprowadzona przy użyciu spektrofotometru w podczerwieni, model Nicolet 6700, pracującego w trybie odbiciowym lub transmisyjnym. Standardowy pomiar transmisyjny polega na prześwietleniu próbki wiązką promieniowania podczerwonego z zakresu 4000-400 cm^{-1} . W trakcie badań, wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej, nanosząc niewielką ilość nanocząstek w formie proszkowej na diamentowy dysk, gdzie bezpośrednio następował pomiar lub mieszając je z bromkiem potasu i sprasowując w formę tabletki.

Z uwagi na to, że spektroskopia w podczerwieni pozwala na uzyskanie informacji o rodzajach drgań oscylacyjnych badanej molekuly, została ona zastosowana do charakterystyki, przede wszystkim organicznej warstwy powierzchniowej, niezbędnej do stabilizacji i separacji nanocząstek. Metoda FT-IR pozwala na ocenę ilościową i jakościową organicznej warstwy powierzchniowej, a dzięki temu śledzenie jej degradacji w wyniku działania czynników zewnętrznych, np. wysokiej temperatury lub środowiska reakcji. Ponadto, spektroskopia IR umożliwia rozróżnienie wiązań Fe-O występujących w tlenkach żelaza, co jest szczególnie przydatną informacją przy ocenie stabilności nanocząstek. W tabeli 2 zestawiono badane tlenki żelaza oraz odpowiadające im wartości liczb falowych, w zakresie których rejestrowane są drgania charakteryzujące dany związek.

Tabela 2. Wartości liczb falowych różnych tlenków żelaza²⁵⁸.

Tlenek żelaza	Liczba falowa pasm (cm^{-1})	Drganie
Magnetyt (Fe_3O_4)	570, 400	Fe-O
Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	700, 630-660	Fe-O
Hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	540, 470, 350	Fe-O
Getyt ($\alpha\text{-FeOOH}$)	1120, 890, 810 (O-H rozciągające)	Fe-O-O-H
Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$)	1020, 750	Fe-O-O-H

8.2.5. Magnetometria wibracyjna (VSM)

Jedną z zastosowanych w pracy metod charakterystyki właściwości magnetycznych nanocząstek jest magnetometria wibracyjna (ang. vibrating sample magnetometry, VSM). W magnetometrze próbka umieszczona jest pomiędzy dwoma cewkami detekcyjnymi. Szeregowo połączone cewki magnetyczne mierzą różnicę indukcji magnetycznej w obszarze z próbką oraz bez niej. Uzyskana różnica indukcji jest proporcjonalna do namagnesowania, a sygnał pomiarowy jest miarą namagnesowania próbki¹⁷. Do pomiaru próbkę umieszcza się w dolnym końcu pionowego pręta, który ulega drganiom i wprowadza się go do magnetometru pomiędzy cewki detekcyjne.

Tą techniką wykonuje się, między innymi, pomiary namagnesowania materiału w funkcji temperatury (M vs. T). Podczas pojedynczego pomiaru próbka mierzona w magnetometrze schładzana jest do najniższej osiągalnej w danym układzie temperatury (zwykle kilka Kelwinów) bez przykładania zewnętrznego pola magnetycznego (ang. *Zero Field Cooled*, ZFC). Następnie włącza się stałe pole magnetyczne o natężeniu mniejszym niż 8 kA/m (100 Oe) i próbka podgrzewana jest do temperatury wystarczająco wysokiej (najczęściej jest to temperatura pokojowa), aby zaobserwować zmiany w wartościach magnetyzacji. W ostatnim etapie ponownie stosuje się proces chłodzenia materiału, jednak w tym przypadku już w obecności stałego pola magnetycznego (ang. *Field Cooled*, FC). Z eksperymentu uzyskuje się wykres zależności namagnesowania od temperatury z obu przebiegów ZFC i FC. Na jego podstawie można określić właściwości magnetyczne badanej próbki^{259,260}.

Krzywe histerezy oraz FC/ZFC pozwalają na wyznaczenie wielu istotnych parametrów materiałów ferro-, ferri-, antyferro-, czy też superparamagnetycznych. Można wśród nich wymienić: namagnesowanie nasycenia, pozostałość magnetyczną, pole koercji oraz przenikalność magnetyczną. Poznanie wymienionych wyżej parametrów oraz wartości temperatury blokowania superparamagnetycznego docelowo determinuje możliwość zastosowania badanych nanomateriałów.

Jednym z kluczowych parametrów charakteryzujących nanocząstki jest temperatura blokowania (T_B), którą definiuje się jako temperaturę przejścia od stanu z zablokowanymi momentami magnetycznymi do stanu superparamagnetycznego. W temperaturze blokowania zanika pętla histerezy, ponieważ fluktuacje termiczne momentów magnetycznych są na tyle duże, że średnia magnetyzacja bez zewnętrznego pola magnetycznego wynosi zero. Przejście od stanu zablokowanego do superparamagnetycznego zwykle odbywa się przy jednej, krytycznej temperaturze charakterystycznej dla danego układu.

Kolejną analizę jaką można przeprowadzić z zastosowaniem metody VSM jest wyznaczenie pętli histerezy magnetycznej materiału. Namagnesowanie różnych materiałów

ulega zmianom w wyniku obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Stąd pomiar zależności namagnesowania od natężenia pola magnetycznego przedstawia się jako pętlę histerezy magnetycznej²⁶¹. Podczas jej analizy wyróżnić można kilka najważniejszych parametrów. Pierwszym z nich jest nasycenie namagnesowania (M_s). Jest to całkowite uporządkowanie momentów magnetycznych zgodnie z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego. Kolejny to pozostałość magnetyczna (M_{rs}), określana jako wartość namagnesowania przy zerowym zewnętrznym polu magnetycznym. Ostatnim istotnym parametrem jest pole koercji (H_c), wyznaczone na przecięciu krzywej namagnesowania (gdy $M=0$) z ujemną częścią osi natężenia pola H . Pole koercji jest definiowane jako odporność ferromagnetyka na rozmagnesowanie, bądź przemagnesowanie w przeciwnym kierunku¹⁷.

W opisanych w pracy pomiarach namagnesowania materiału w funkcji temperatury - krzywe ZFC/FC wykonano w zewnętrznym polu 50 Oe, w zakresie temperatur od 1.8 do 300 K. Na podstawie danych M vs. T wyznaczono temperatury blokowania superparamagnetycznego (T_B) nanocząstek przy użyciu dwóch metod. Pierwszą opracowano na podstawie wzoru zaproponowanego przez Hansena i Mørupa²⁶² (6):

$$T_B = \frac{1}{T_p [1.792 + 0.186 \ln(\frac{T_{irr}}{T_p} - 0.918)]} + 0.0039 T_{irr} \quad (6)$$

gdzie: T_p – maksymalna wartość krzywej ZFC; T_{irr} - wartość 10% z różnicy $\chi_{FC} - \chi_{ZFC}$.

W drugiej uwzględniono model opracowany przez Micha i współautorów²⁶³. W metodzie tej wartość T_B uzyskuje się na podstawie wyznaczenia pochodnej $d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$. Najbardziej znaczący pik traktowany jest jako temperatura blokowania superparamagnetycznego.

W trakcie badań histerezy magnetycznej wyznaczono w temperaturach odpowiednio 1.8 K, 10 K oraz 300 K w zakresie pola magnetycznego od -7.5 do 7.5T. Otrzymane krzywe histerezy pozwoliły na wyznaczenie omówionych wyżej parametrów, czyli: pozostałości magnetycznej, nasycenia magnetycznego oraz pola koercji, które pozwalają uzyskać pełną charakterystykę uzyskanych nanoukładów.

8.2.6. Spektroskopia Mössbauera

Właściwości magnetyczne oraz identyfikację lokalnego otoczenia atomów żelaza wszystkich otrzymanych nanocząstek zbadano wykorzystując spektroskopię mössbauerowską. Jest to jedna z jądrowych metod badania ciał stałych, oparta na zjawisku bezdrzutowej emisji i absorpcji promieniowania gamma. W przypadku gdy do jądra atomowego dostarczy się taką ilość energii, która pozwoli osiągnąć mu wyższy poziom energetyczny, nastąpi zjawisko

rezonansowej absorpcji. Efekt ten związany jest z przejściem z poziomu podstawowego na poziom wzbudzony. Energia jądra atomowego może zmieniać się również ze stanu wzbudzonego ponownie do stanu energetycznie niższego. To w efekcie prowadzi do emisji promieniowania gamma γ (E_γ), będącego różnicą energii pomiędzy stanem wzbudzonym (E_w), a stanem podstawowym (E_p), pomniejszonym o energię odrzutu (E_o) (7).

$$E_\gamma = E_w - E_p - E_o \quad (7)$$

Emitując foton γ o energii E_γ jądro atomowe doznaje odrzutu. Energię odrzutu można określić na podstawie zasady zachowania pędu. W tym przypadku pęd odrzuconego atomu musi być równy pędowi E_γ/c emitowanego fotonu. Zatem przebiegający proces można opisać następującym wzorem (8):

$$E_o = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (8)$$

Gdzie: E_o – energia odrzutu; E_γ – energia promieniowania gamma; M – masa jądra;
 c – prędkość światła.

Ponieważ emitowany foton ma energię mniejszą o E_o od energii wzbudzenia E_w , to część energii przejścia zostaje zużyta na odrzut. W przypadku absorpcji promieniowania γ absorbujące jądro także doznaje odrzutu, a pochłonięty foton musi mieć energię wyższą od energii wzbudzenia o E_o . Ponieważ do badań zazwyczaj stosowane są atomy związane w sieci krystalicznej, to energia odrzutu jest zanedbywalnie mała, o wiele rzędów wielkości mniejsza od naturalnej szerokości linii promieniowania γ . Dlatego też zjawiska emisji i absorpcji można traktować jako procesy bezodrzutowe ²⁶⁴.

Zasada pomiaru widma mössbauerowskiego polega na rejestracji natężenia promieniowania γ w funkcji prędkości poruszającego się źródła lub absorbentu. Bardzo ważną rolę w pomiarach odgrywa źródło mössbauerowskie, które musi być tak przygotowane, aby fotony γ były emitowane bezodrzutowo oraz aby emitowana przez nie linia gamma była dostatecznie wąska. Do pomiarów przejść między stanami jądra ^{57}Fe stosuje się izotop ^{57}Co , którego czas połowicznego rozpadu wynosi 270 dni i prowadzi do powstania wzbudzonego $^{57}\text{Fe}^{124}$. W wyniku pomiaru oddziaływań jądra z powłoką elektronową, otrzymywane jest widmo, które można scharakteryzować za pomocą trzech podstawowych oddziaływań: monopolowego elektrycznego, zwanego przesunięciem izomerycznym (IS), kwadrupolowego elektrycznego, zwanego rozszczepieniem kwadrupolowym (QS) oraz dipolowego magnetycznego zwanego magnetycznym polem nadsubtelnym (B). Wartości tych oddziaływań są charakterystyczne dla danego materiału oraz zależą od lokalnego otoczenia atomu rezonansowego w próbce.

Przesunięcie izomeryczne związane jest z niedopasowaniem energetycznym pomiędzy przejściem emisyjnym i absorpcyjnym poziomów jądrowych. Parametr ten dostarcza danych

o gęstości elektronów w obszarze jądra i pozwala na analizę wiązań chemicznych oraz określenie wartościowości żelaza w sieci²⁶⁵. Rozszczepienie kwadrupolowe związane jest z oddziaływaniem momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego wytwarzanego przez otaczające go elektrony, co pojawia się w przypadku niesymetrycznego otoczenia próbki. Następuje wtedy rozszczepienie wzbudzonego poziomu jądrowego na podpoziomy, co rejestrowane jest w postaci dwóch linii (tzw. dublet kwadrupolowy). Występowanie tego parametru jest silnie związane z asymetrią otoczenia badanego jądra. W symetrycznym układzie nie pojawia się gradient pola elektrycznego, w związku z tym rozszczepienie kwadrupolowe nie będzie występowało. Pole nadsubtelne to inaczej jądrowy efekt Zeemana, wynika on z oddziaływania dipolowego momentu magnetycznego jądra z polem magnetycznym elektronów. W efekcie tego zjawiska, poziomy jądrowe ulegają rozszczepieniu na sześć składowych. Pole nadsubtelne obserwowane jest głównie w przypadku materiałów magnetycznych.

Spektroskopia mössbauerowska pozwala na uzyskanie istotnych informacji o otoczeniu, w jakim znajduje się absorbujące jądro atomowe (próbki), np.: lokalne otoczenie chemiczne czy oddziaływania nadsubtelne jądra i powłoki elektronowej. Metoda ta charakteryzuje się wysoką rozdzielczością energetyczną, dużym przekrojem czynnym na bezodrzutowy rezonans jądrowy, a także krótkim czasem obserwacji (około 10^{-8} – 10^{-9} s). Technika ta jest wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki takich jak: fizyka ciała stałego, fizyka jądrowa, chemia, biologia, archeologia czy geologia. Zastosowanie spektroskopii Mössbauera w badaniu materiałów pozwala na identyfikację lokalnych właściwości atomów rezonansowych, obecności ewentualnych zanieczyszczeń, identyfikacji defektów, określenia temperatur przejść magnetycznych. Umożliwia także uzyskanie szczegółowych informacji na temat struktury magnetycznej, jak chociażby liczby podsieci magnetycznych, czy kierunku magnetyzacji²⁵⁹. W spektroskopii Mössbauera dokonuje się pomiaru oddziaływań nadsubtelnych na poziomie pojedynczych atomów, więc możliwe jest dzięki temu uzyskanie szczegółowych informacji nie tylko na temat objętościowych atomów próbki, ale także powierzchniowych, czy też tych znajdujących się w obszarach międzyfazowych. Jest to wyjątkowa zaleta szczególnie w przypadku badań nanocząstek o budowie typu rdzeń/łuska lub warstwowej²⁶⁶.

W niniejszej pracy, większość badanych nanocząstek to tlenki żelaza lub ich pochodne, a zastosowanie spektroskopii Mössbauera z wykorzystaniem izotopu ^{57}Fe pozwala na dokładniejszą analizę składu fazowego otrzymywanych obiektów w porównaniu do innych metod. Spektroskopia Mössbauera (jako jedna z niewielu technik) jednoznacznie rozróżnia tlenki żelaza między sobą. Ponadto umożliwia selektywnie określić wpływ lokalnego otoczenia na wartości momentów magnetycznych żelaza obecnego w nanocząstce, a przez to pozwala określić właściwości magnetyczne całej nanostruktury. Możliwa jest też ocena tego, jak

właściwości rdzenia zmieniają się w zależności od użytej warstwy powierzchniowej (zarówno organicznej, jak i tlenkowej czy metalicznej), co również zostało przedstawione w niniejszej pracy.

Eksperymenty prezentowane w pracy wykonywano przy użyciu spektrometru, wyposażonego w radioaktywne źródło $^{57}\text{CoRh}$ i $^{57}\text{CoCr}$, poruszającego się w reżimie stałego przyspieszenia. Rejestrowane widma to zależność absorpcji promieniowania w funkcji prędkości źródła (mm/s). Uzyskane wyniki są superpozycją składowych pochodzących od różnych otoczeń atomów żelaza występującego w próbce. Ich identyfikacja możliwa jest na podstawie parametrów nadsubtelnych opisujących poszczególne składowe. Jako materiał referencyjny, do kalibracji skali prędkości zastosowano folię z metalicznego żelaza ($\alpha\text{-Fe}$). Wszystkie pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

8.3. Podstawowe procedury syntezy nanocząstek magnetytu i pochodnych

W tej części pracy opisano podstawowe procedury otrzymywania nanocząstek magnetytu i jego pochodnych: nanocząstki warstwowe z domieszkami manganu, kobaltu lub niklu, wielowarstwowe z powłokami srebra, złota lub miedzi, a także nanocząstki magnetytu z warstwą ditlenku krzemu.

8.3.1. Rozkład termiczny acetyloacetonianu żelaza(III)

Teoretyczny, ideowy opis procedury prowadzącej do otrzymania nanocząstek magnetytu, polegającej na rozkładzie kompleksu żelaza(III) w środowisku wysokowrzącego rozpuszczalnika, katalizatora oraz surfaktantów został przedstawiony w części literaturowej pracy (Rozdział 3.). Poniżej podano szczegółowe informacje na temat syntez, odnoszące się do konkretnych nanocząstek.

a) Synteza zarodków

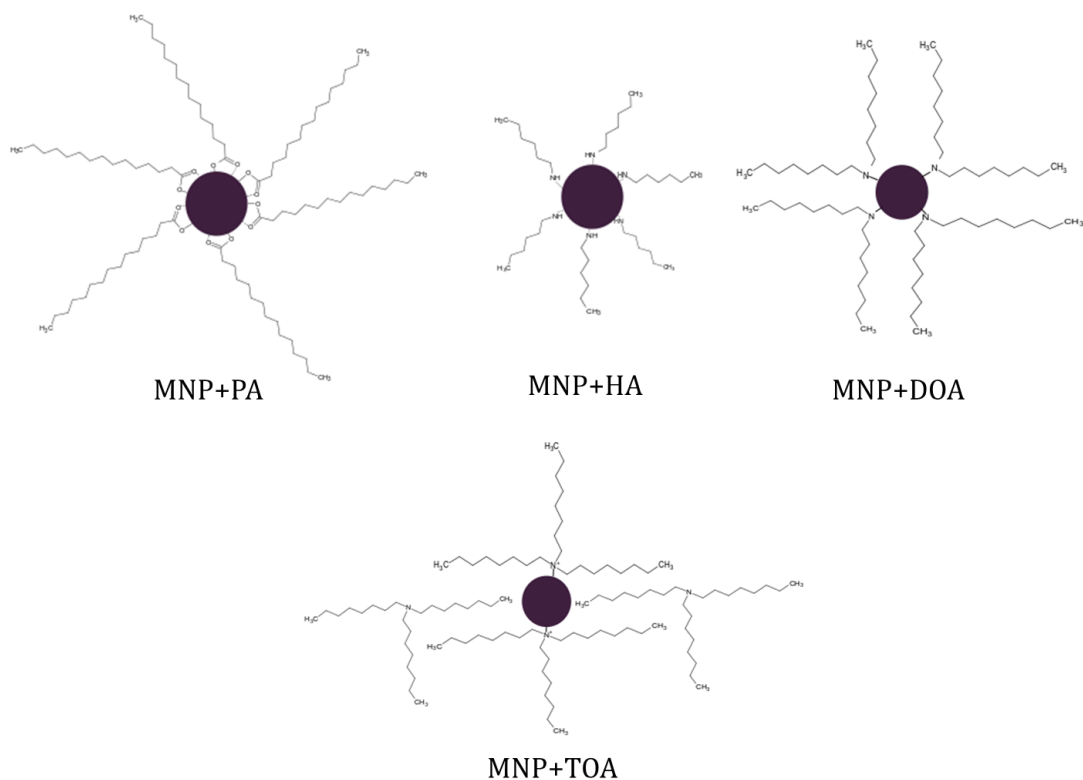
W kolbie trój szyjnej umieszczono: eter difenylowy (10 cm^3), 1,2-heksadekanediol (1,29 g), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1,41 g), kwas oleinowy (1 cm^3) i aminę oleinową (1 cm^3). Mieszaninę jednocześnie intensywnie mieszano i ogrzewano do osiągnięcia temperatury wrzenia rozpuszczalnika ($258\text{ }^\circ\text{C}$). Tą temperaturę utrzymywano przez 30 minut. Podczas reakcji cały czas mieszaninę odtleniano małym strumieniem argonu. Następnie roztwór ostudzono do temperatury około $100\text{ }^\circ\text{C}$ w celu przeprowadzenia drugiego etapu syntezy.

b) synteza dodatkowej warstwy tlenku żelaza

Do kolby trójszyjnej z uprzednio sporządzonym roztworem nanocząstek dodano następujące składniki: $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1,41 g), kwas oleinowy ($0,3 \text{ cm}^3$), oleinoaminę ($0,3 \text{ cm}^3$) oraz 1-oktadekanol (1,35 g). Całość ogrzewano w obecności argonu do temperatury $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Ponowne osiągnięcie temperatury wrzenia rozpuszczalnika nie jest w tym przypadku wskazane, gdyż wpływa to niekorzystnie na formowanie się nanocząstek. Temperatura reakcji była utrzymywana jeszcze przez kolejne 30 min. Po tym czasie mieszaninę ostudzono do temperatury pokojowej, po czym dodano nadmiar odtlenionego acetonu, co spowodowało strącanie nanocząstek magnetytu z roztworu. W celu usunięcia nieprzereagowanych substratów, nanocząstki odseparowano przy użyciu zewnętrznego pola magnetycznego, aceton usunięto, a nanocząstki przepłukano świeżą porcją odtlenionego rozpuszczalnika. Taką procedurę powtarzano przynajmniej 3-krotnie, aż do uzyskania drobnego czarnego proszku - nanocząstek magnetytu. W końcowym etapie uzyskany osad oddzielono od pozostałości acetonu przy użyciu wyparki próżniowej.

8.3.2. Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu

W podstawowej syntezie nanocząstek z kompleksu $\text{Fe}(\text{acac})_3$, powierzchniową warstwą organiczną jest mieszanina kwasu oleinowego oraz aminy oleinowej¹³⁹. W trakcie badań, pojawiła się koncepcja sprawdzenia jak zmiana zastosowanego surfaktantu wpłynie na końcowe właściwości fizykochemiczne nanocząstek. W tym celu wybrano pięć kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcucha węglowego oraz pięć amin różniących się rzędowością oraz długością łańcuchów węglowych. W tabeli 3 zestawiono użyte surfaktanty oraz skrótową nazwę nanocząstek pokrytych odpowiednim związkiem, stosowaną w dalszej części pracy. Wykonując syntezy nanocząstek z użyciem poszczególnych surfaktantów, w każdym przypadku dodawano do mieszaniny reakcyjnej: eter difenyłowy (10 cm^3), 1,2-heksadekanediol (1,29 g), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (1,41 g), 4 mmole (2 cm^3) odpowiedniego surfaktantu. Powstała mieszanina z reagentami była ogrzewana w sposób opisany w rozdziale 8.3.1. W procedurze nie zmieniano ilości pozostałych składników. Nanocząstki strącano z roztworu już po pierwszym etapie syntezy i suszono w odtlenionym acetonie. Schematy przyłączenia surfaktantów do powierzchni nanocząstek magnetytu przedstawiono na rysunku 10.



Rysunek 10. Schemat przyłączenia wybranych surfaktantów do powierzchni nanocząstek magnetytu.

Tabela 3. Zestawienie typów nanocząstek wraz z rodzajem użytych surfaktantów oraz ich wzorami strukturalnymi.

Lp.	Typ nanocząstek	Użyty surfaktant	Wzór strukturalny surfaktatnu
1.	MNP+OA	Kwas oleinowy	
2.	MNP+LA	Kwas laurynowy	
3.	MNP+PA	Kwas palmitynowy	
4.	MNP+SA	Kwas stearynowy	
5.	MNP+CA	Kwas kaprylowy	
6.	MNP+TOA	Trioktyloamina	
7.	MNP+HA	Heksyloamina	
8.	MNP+DOA	Dioktyloamina	
9.	MNP+OLA	Oleinoamina	
10.	MNP+TEA	Trietyloamina	

Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek magnetytu

W temperaturze pokojowej magnetyt w formie litej jest odporny na utlenianie do hematytu. Proces ten może być obserwowany jedynie w temperaturach powyżej 600 °C²⁶⁷. W skali nanometrycznej zmiany w strukturze krystalicznej magnetytu mogą być obserwowane w dużo niższych temperaturach, bliskich nawet temperaturze pokojowej. Jest to związane z wartościami entalpii i energii aktywacji, które zależą od rozmiaru cząstek²⁶⁸. W literaturze pojawiają się doniesienia, że nanocząstki żelaza utleniają się nawet w temperaturze 200 °C do mieszaniny hematytu i maghemitu²⁶⁹.

Podatność nanocząstek magnetytu na utlenianie do maghemitu bądź hematytu jest jednym z najistotniejszych problemów, wpływających na ich zastosowanie, ponieważ drastycznie zmieniają się wtedy właściwości magnetyczne tych związków. Z tego też powodu badania zależności właściwości nanocząstek od temperatury oraz ich powierzchniowej modyfikacji hamującej utlenianie, są fundamentalnymi zagadnieniami koniecznymi do określenia przed jakimkolwiek ich zastosowaniem. Nanocząstki w formie proszku otrzymane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 8.3.1., poddano wygrzewaniu w atmosferze powietrza w piecu muflowym przez 24 godziny w temperaturach od 50 do 500 °C (z gradientem co 50 °C). Przed i po zakończeniu procesu grzania nanocząstki badano takimi technikami jak: TEM, XRD, IR, VSM oraz spektroskopią mössbauerowską.

8.3.3. Nanocząstki warstwowe domieszkowane manganem, kobaltem lub nikiem

Nanocząstki warstwowe domieszkowane pierwiastkami takimi jak: Mn, Co lub Ni otrzymano zgodnie z procedurą opisaną dla nanocząstek magnetytu (rozdział 8.3.1.). Dzięki temu uzyskano nanocząstki warstwowe, których rdzeń (bądź warstwa powierzchniowa) są utworzone odpowiednio z magnetytu lub ferrytów domieszkowanych manganem, kobaltem lub nikiem. W celu otrzymania kontrolowanej modyfikacji warstw, w pierwszym i/lub drugim etapie syntezy odpowiednią część (20, 25, 30 lub 50%) prekursora Fe(acac)₃ zamieniono na Mn(acac)₂, Co(acac)₂ bądź Ni(acac)₂. Pozostałe warunki syntezy pozostawiono bez zmian. Teoretyczny skład nanocząstek przedstawiono w tabeli 4. Wytworzono nanocząstki posiadające:

- rdzeń ferrytowy domieszkowany 20% odpowiedniego metalu, z warstwą magnetytu na powierzchni,
- rdzeń ferrytowy domieszkowany 20% odpowiedniego metalu, z powierzchniową warstwą o tym samym składzie,

- rdzeń magnetytowy, a na powierzchni ferryty domieszkowane odpowiednio: 20, 25, 30 bądź 50% odpowiedniego metalu.

Tabela 4. Zestawienie otrzymanych nanocząstek ferrytowych z różną ilością dodatku M (M= Mn, Co, Ni). Kolumna (1) przedstawia skład i budowę warstwową nanocząstek, kolumna (2) schemat stosunku molowego rdzenia i warstwy użytych w syntezie. Opis [0.8+3.2] określa ilość dodanych mmoli prekursora odpowiedniego metalu oraz żelaza.

(1)	(2)
Skład nanocząstek rdzenia/warstwy	Stosunek molowy rdzenia/warstwy [mmol]
$M_{0.6}Fe_{2.4}O_4/M_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	[0.8+3.2]/[0.8+3.2]
$M_{0.6}Fe_{2.4}O_4/Fe_3O_4$	[0.8+3.2]/4
$Fe_3O_4/M_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	4/[0.8+3.2]
$Fe_3O_4/M_{0.75}Fe_{2.25}O_4$	4/[1+3]
$Fe_3O_4/M_{0.9}Fe_{2.1}O_4$	4/[1.2+2.8]
$Fe_3O_4/M_{1.5}Fe_{1.5}O_4$	4/[2+2]

Domieszkowanie magnetytu manganem

W celu potwierdzenia stopnia domieszkowania nanocząstek odpowiednim metalem, wykonano analizę pierwiastkową składu proszkowych próbek za pomocą metody EDX. W tabeli 5 zestawiono otrzymane wyniki dla wyselekcjonowanej serii próbek. Podano tam stosunek molowy substratów rdzeni i warstw powierzchniowych nanocząstek oraz procentowy udział żelaza i manganu wyznaczony zarówno eksperymentalnie, jaki i teoretycznie, uwzględniając warstwowy charakter nanocząstek.

Tabela 5. Zestawienie zsyntezowanych nanocząstek ferrytowych otrzymanych z różną ilością dodatku prekursora manganu. Kolumna (1) przedstawia skład i warstwy nanocząstek, kolumna (2) schemat stosunku molowego rdzenia i warstwy użytych w syntezie. Opis [0.8+3.2] określa ilość dodanego prekursora manganu oraz żelaza (w mmolach). W kolumnie (3) przedstawiono wyniki analizy pierwiastkowej (EDX), uwzględniającej udział procentowy żelaza oraz manganu w każdym typie nanocząstek. Kolumna (4) prezentuje teoretyczne obliczenia składu manganu oraz żelaza przy założonej budowie nanocząstek.

(1) Skład nanocząstek rdzenia/warstwy	(2) Stosunek molowy rdzenia/warstwy [mmol]	(3) EDX		(4) Teoretyczne	
		%Fe	%Mn	%Fe	%Mn
$Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4/Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	[0.8+3.2]/[0.8+3.2]	93±1	7±1	80	20
$Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4/Fe_3O_4$	[0.8+3.2]/4	91±1	9±1	90	10
$Fe_3O_4/Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$	4/[0.8+3.2]	92±2	8±1	90	10
$Fe_3O_4/Mn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$	4/[1.0+3.0]	72±1	28±1	82	13
$Fe_3O_4/Mn_{0.9}Fe_{2.1}O_4$	4/[1.2+2.8]	70±1	30±1	85	15
$Fe_3O_4/Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$	4/[2.0+2.0]	53±1	47±1	75	25

Na podstawie porównania danych eksperymentalnych z teoretycznymi (kolumny (3) i (4) w tabeli 5) wyznaczonymi dla nanocząstek, w których zastosowano w jednej z warstw ferryt domieszkowany manganem, można stwierdzić, iż udział procentowy manganu jest zgodny z założeniami tylko w przypadku najmniejszej domieszki manganu ($Fe_3O_4/Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ i $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4/Fe_3O_4$). W przypadku, gdy ferryt manganowy jest w obu warstwach, identyfikacja ilościowa manganu jest o połowę wyższa od teoretycznej. W pozostałych przypadkach udział manganu według pomiaru EDX jest około dwukrotnie większy od teoretycznego. Może to wynikać z niejednorodnego narostu warstwy w zależności od jej składu.

Domieszkowanie magnetytu kobaltem

Analogicznie do serii nanocząstek domieszkowanych manganem, wykonano badania próbek magnetytu domieszkowanego kobaltem. Wyniki analizy pierwiastkowej poszczególnych typów nanocząstek przedstawiono w tabeli 6. Podobnie jak w serii z manganem, zauważono rozbieżność składu w postaci zawyżenia udziału kobaltu, gdy zastosowano domieszkę kobaltu na poziomie od 0.75 do 1.5 części molowych, a zniżenie dla ferrytu obecnego w obu warstwach.

Tabela 6. Zestawienie zsyntezowanych nanocząstek ferrytowych z różną ilością dodatku prekursora kobaltu. Kolumna (1) przedstawia skład i budowę nanocząstek, kolumna (2) - schemat stosunku molowego rdzenia i warstwy użytych w syntezie. Opis [0.8+3.2] określa ilość dodanego prekursora kobaltu oraz żelaza (w mmolach). W kolumnie (3) przedstawiono wyniki analizy pierwiastkowej (EDX), uwzględniającej udział procentowy żelaza oraz kobaltu w każdym typie nanocząstek. Ostatnia kolumna prezentuje teoretyczne obliczenia składu kobaltu oraz żelaza przy założonej budowie nanocząstek.

(1) Skład nanocząstek rdzenia/warstwy	(2) Stosunek molowy rdzeń/warstwa [mmol]	(3) EDX		(4) Teoretyczne	
		%Fe	%Co	%Fe	%Co
$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	[0.8+3.2]/[0.8+3.2]	90±1	10±1	80	20
$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	[0.8+3.2]/4	90±1	10±1	90	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	4/[0.8+3.2]	91±1	9±1	90	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	4/[1.0+3.0]	75±1	25±1	82	13
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	4/[1.2+2.8]	73±1	27±1	85	15
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	4/[2.0+2.0]	53±1	47±1	75	25

Domieszkowanie magnetytu niklem

Ostatnią prezentowaną w tej części pracy serią są nanocząstki domieszkowane niklem. W tabeli 7 przedstawiono zawartość żelaza oraz niklu w nanocząstkach, oznaczoną na podstawie analizy pierwiastkowej wykonaną techniką EDX. Do porównania rezultatów syntezy wyznaczono teoretyczny skład układu przy założonym warstwowym charakterze nanocząstek. W tym przypadku udział niklu w nanocząstkach o wzorze $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ i $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ jest identyczny z założonym teoretycznie. W $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ zidentyfikowano znacznie mniej, bo tylko 1/3 założonej wartości niklu. W pozostałych składach wartości uzyskane na podstawie danych EDX są zawyżone, co może być związane z niejednorodnym wzrostem warstwy związanej z obecnością prekursora niklu.

Tabela 7. Zestawienie zsyntezowanych nanocząstek ferrytowych z różną ilością dodatku niklu. Kolumna (1) przedstawia skład i budowę warstwową nanocząstek, kolumna (2) - stosunek molowy rdzenia i warstwy. Opis [0.8+3.2] określa ile dodano mmoli prekursora niklu oraz żelaza. W kolumnie (3) przedstawiono wyniki analizy pierwiastkowej udziału procentowego żelaza oraz niklu w każdym typie nanocząstek. Ostatnia kolumna (4) prezentuje teoretyczne obliczenia składu niklu oraz żelaza w odpowiednich nanocząstkach.

(1) Skład nanocząstek rdzenia/warstwy	(2) Stosunek molowy rdzenia/warstwy [mmol]	(3) EDX		(4) Teoretyczne	
		%Fe	%Ni	%Fe	%Ni
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	[0.8+3.2]/[0.8+3.2]	80±1	20±1	80	20
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	[0.8+3.2]/4	97±1	3±1	90	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	4/[0.8+3.2]	90±2	10±1	90	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	4/[1.0+3.0]	83±1	17±1	82	13
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	4/[1.2+2.8]	73±1	27±1	85	15
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	4/[2.0+2.0]	56±1	44±1	75	25

W celu skorelowania składu pierwiastkowego nanocząstek o budowie warstwowej z domieszkami wybranych pierwiastków z ich stabilnością temperaturową, część próbek wygrzewano w piecu muflowym w powietrzu w temperaturze 500 °C przez 24 godziny. Przed i po zakończeniu procesu grzania nanocząstki poddano badaniom strukturalnym i magnetycznym wykorzystując do tego techniki: TEM, XRD, IR oraz spektroskopię mössbauerowską.

8.3.4. Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi

Utworzenie na nanocząstkach magnetycznych powierzchniowych warstw metalicznych pozwala nadać tym obiektom dodatkowe właściwości (np. optyczne lub antybakteryjne). Ponadto, warstwa ta może chronić magnetytowy rdzeń przed utlenianiem do innych form tlenku żelaza, wywołanym spontanicznie lub przez niekorzystne czynniki zewnętrzne. W pracy wykorzystano i zmodyfikowano trzy procedury pozwalające na utworzenie na magnetytowych rdzeniach odpowiednich warstw: srebra, złota bądź miedzi. Poniżej zamieszczony jest opis każdej z tych procedur.

Utworzenie warstwy srebra

Procedura otrzymywania warstw srebra na nanocząstkach została zaczerpnięta z pracy Lu i współautorów²⁷⁰. Do uprzednio przygotowanego i ostudzonego do temperatury pokojowej roztworu nanocząstek magnetytu dodano 20 cm³ eteru difenylowego, 0,192 g azotanu(V) srebra(I), 0,25 g 1,2-heksadekanodiolu oraz 0,8 cm³ aminy oleinowej. W celu usunięcia tlenu całość przepłukiwano argonem. Następnie przez 2 godziny roztwór mieszano w temperaturze

30 °C, a przez kolejne 30 minut w temperaturze 140 °C. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej, mieszaninę zalewano nadmiarem odtlenionego acetonu, co powodowało strącenie się nanocząstek magnetytu otoczonych warstwą srebra.

W celu sprawdzenia czy utworzona warstwa srebra spowalnia proces utleniania się magnetytu w podwyższonej temperaturze otrzymane nanocząstki poddano wygrzewaniu w piecu mufowym w temperaturach od 50 do 500 °C przez 24 godziny w atmosferze powietrza. Przed i po zakończeniu procesu wygrzewania nanocząstki poddano charakterystyce strukturalnej i magnetycznej wykorzystując techniki: TEM, XRD, IR oraz spektroskopię mössbauerowską.

Utworzenie warstwy złota

Sposób otrzymywania warstw złota na nanocząstkach tlenku żelaza(II, III) zaczerpnięta z pracy Robinsona i współautorów²⁷¹. W celu uzyskania warstwy złota na nanocząstkach Fe₃O₄, do ostudzonego ferrofluidu dodano 15 cm³ eteru difenyłowego i ogrzano do temperatury 85 °C. W chwili osiągnięcia przez roztwór tej temperatury dodano mieszaninę składającą się z 0,15 g HAuCl₄, 5 cm³ eteru difenyłowego oraz 1,25 cm³ aminy oleinowej. Całość ogrzewano przez godzinę w temperaturze 85 °C intensywnie mieszając i odtleniając strumieniem argonu. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej do roztworu dodano nadmiaru odtlenionego acetonu w celu strącenia nanocząstek magnetytu otoczonych warstwą złota.

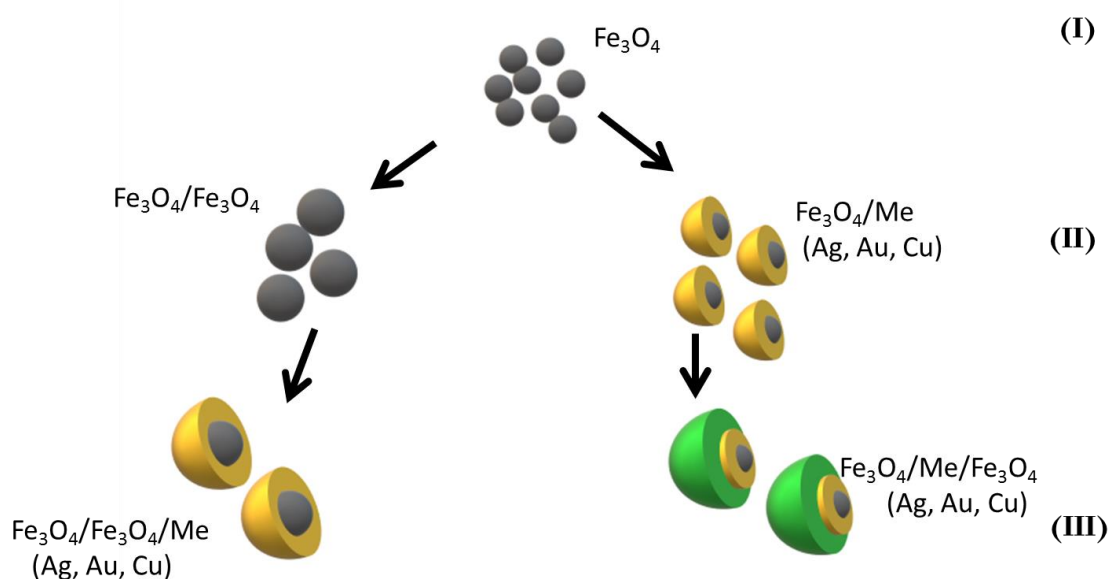
Utworzenie warstwy miedzi

Procedura otrzymywania warstw miedzi na nanocząstkach magnetytu została zaczerpnięta z pracy Subramanian i współautorów²⁷². Polega ona na dodaniu do uprzednio przygotowanej zawiesiny nanocząstek 0,15 g Cu(acac)₂ oraz 1,35 g 1-oktadekanolu i ogrzewaniu mieszaniny do 105 °C. Po uzyskaniu tej temperatury dodaje się po 3 ml aminy oleinowej oraz kwasu oleinowego, a całość ogrzewa się w temperaturze 200 °C przez 30 minut. Podobnie jak w przypadku poprzednich syntez, roztwór na każdym etapie należy intensywnie mieszać i odtleniać strumieniem argonu. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodaje się nadmiaru odtlenionego acetonu w celu strącenia nanocząstek magnetytu otoczonych warstwą miedzi.

Wpływ warstwy metalicznej na właściwości fizykochemiczne nanocząstek magnetytu

Jednym z założeń prezentowanej pracy jest zbadanie wpływu rodzaju warstwy metalicznej na właściwości fizykochemiczne nanocząstek ferrytowych. W badaniach użyto trzech metali – srebra, złota oraz miedzi. Warstwowe nanocząstki wykonywano na magnetycznym rdzeniu otrzymanym z tej samej syntezy. Tak zaprojektowana procedura ma na

celu porównanie właściwości magnetycznych wynikających tylko z obecności warstwy metalicznej. Otrzymanie serii nanocząstek podzielono na kilka etapów. W pierwszym uzyskano magnetyczny rdzeń, tzw. ziarna tlenku żelaza(II, III), do którego użyto tylko acetyloacetonianu żelaza(III) (rozdział 8.3.1.). W kolejnym etapie uzyskany roztwór z nanocząstkami dzielono na cztery równe części do których dodawano związki będące prekursorami metalicznych warstw miedzi, srebra, złota, bądź ponownie tlenku żelaza(II, III). W ten sposób powstały warstwowe nanocząstki o budowie odpowiednio: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ lub $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Następnie produkt z każdego rodzaju syntezy ponownie podzielono na dwie części. Pierwszą wysuszono w odtlenionym acetonie, natomiast do drugiej dodawano odpowiednią ilość $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (jeżeli wcześniej utworzono warstwę metalu) bądź prekursora metalu (w przypadku, gdy poprzednia warstwa zbudowana była z tlenku żelaza) wraz z pozostałymi składnikami syntezy. Schemat przeprowadzonych syntez zaprezentowano na rysunku 11. W tabeli 8 przedstawiono skład warstwy nanocząstek otrzymanych w wyniku opisanego procesu oraz pokazano ilości użytych prekursorów w poszczególnych warstwach, co jest bezpośrednio skorelowane z jej grubością. Głównym powodem, dla którego przyjęto taki schemat syntez była chęć sprawdzenia czy, oraz w jaki sposób umiejscowienie warstwy metalicznej zmienia właściwości fizykochemiczne, a w szczególności magnetyczne, nanocząstek.



Rysunek 11. Schemat kolejnych etapów przeprowadzonych syntez nanocząstek warstwowych.

Tabela 8. Zestawienie rodzaju nanocząstek oraz ilości użytych prekursorów w każdej z warstw w zależności od rodzaju metalu.

Nanocząstki	Rdzeń [mmol]	Warstwa 1 [mmol]	Warstwa 2 [mmol]
Fe_3O_4	4	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	4	2	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	4	2	4
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	4	4	2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	4	0.44	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	4	0.44	4
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	4	4	0.44
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$	4	3	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	4	3	4
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$	4	4	3

8.3.5. Otrzymywanie $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki

Jedną z odmian tlenków żelaza opisana jako $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spotyka się w ostatnich latach z coraz większym zainteresowaniem wśród badaczy. Forma ta obserwowana jest tylko w przypadku struktur nanometrycznych i dlatego uzyskanie czystej fazy tego związku jest wyjątkowo trudnym zadaniem. Podczas realizacji niniejszej pracy podjęto próby uzyskania $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z nanocząstek magnetytu uprzednio otoczonych warstwą krzemionki.

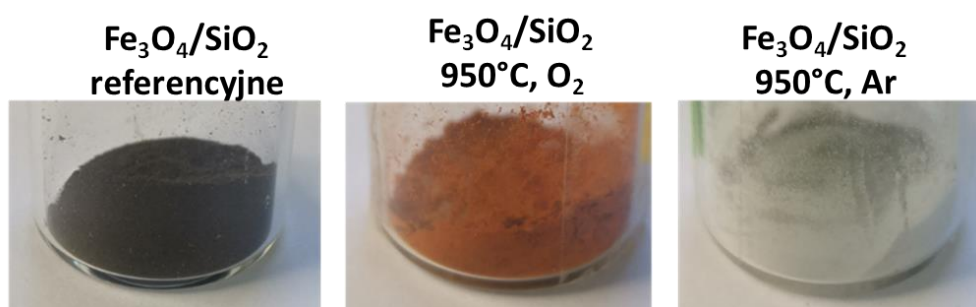
Do uzyskania nanocząstek magnetytu wykorzystano procedurę współstrącania chlorku żelaza(II) i chlorku żelaza(III) w środowisku zasadowym^{136,148,149}. Teoretyczne podstawy tej reakcji zostały opisane w rozdziale 3.

W celu otrzymania nanocząstek tą metodą w dwóch kolbach okrągłodennych (A) i (B) umieszczono po 41 cm³ 0.05% roztworu amoniaku i odtleniano je przez 20 minut strumieniem argonu. Kolbę (B) dodatkowo umieszczono w łaźni lodowej. Następnie do obu roztworów dodano 40% roztworu TBAOH w wodzie, który pełni w tej syntezie rolę surfaktantu. Do kolby (A) dodano 1.96 cm³, a do kolby (B) 0.87 cm³ tego związku. Oba roztwory ponownie odtleniano argonem przez 20 minut, a roztwór w kolbie (A) podgrzano do 40 °C. Kolejnym krokiem było rozpuszczenie uwodnionych chlorku żelaza(II) i chlorku żelaza(III). Do roztworu w kolbie (A) dodano 1,46 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a do tego w kolbie (B) - 0,96 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Na tym etapie roztwór (A) miał barwę czerwoną, natomiast (B) zieloną, co świadczyło o utworzeniu odpowiednio wodorotlenku żelaza(III) i wodorotlenku żelaza (II). Po następnych 20 minutach odtleniania obu roztworów, mieszaninę z kolby (B) przelano cienkim strumieniem do kolby (A) (w wyniku czego roztwór staje się czarny) i całość

ogrzewana była w temperaturze 80 °C przez 30 minut^{136,148,273}. Po ostudzeniu roztworu, klarowną ciecz oddzielono od osadu za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego, a pozostały na dnie kolby osad stanowił substrat w następnej reakcji.

Kolejnym krokiem było utworzenie warstwy krzemionki na powierzchni nanocząstek. W związku z tym przygotowano mieszaninę etanol:woda:amoniak w stosunku objętościowym 75:20:5. Roztwór odtleniano przez około 15 minut argonem, a następnie dodano go do świeżo zsyntezowanych nanocząstek magnetytu. Całość mieszano przez 10 minut, a następnie dodano 9 ml tetraetoksyilanu, czyli prekursora tlenku krzemu^{274,275}. Nanocząstki w takim roztworze mieszano przez 18 godzin w temperaturze pokojowej, po czym osad od cieczy oddzielono za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Nanocząstki magnetytu pokryte krzemionką przemyto trzykrotnie odtlenionym acetonem i wysuszono na proszek za pomocą wyparki próżniowej.

Niezbędnym etapem, prowadzącym do otrzymania ϵ -Fe₂O₃ jest wygrzewanie w wysokiej temperaturze. W związku z tym, otrzymane nanocząstki poddano wygrzewaniu w piecu muflowym przy swobodnym dostępie do powietrza w temperaturze 950 °C przez 4 godziny (z maksymalnym przyrostem temperatury). W celu znalezienia istotnych czynników wpływających na stopień transformacji do ϵ -Fe₂O₃ sprawdzono rolę tlenu w tworzeniu się fazy ϵ . Dlatego też próbki były wygrzewane równolegle w tych samych temperaturach w powietrzu i otoczeniu obojętnego gazu - argonu. Na Rysunku 12 przedstawiono zdjęcia nanocząstek wykonane za pomocą aparatu cyfrowego przed i po wygrzewaniu w różnych warunkach otoczenia (powietrze lub argon).



Rysunek 12. Zdjęcia z aparatu cyfrowego nanocząstek magnetytu otoczonego krzemionką przed i po wygrzewaniu w różnych warunkach.

Widoczna na rysunku 12 zmiana koloru wygrzewanych próbek już jednoznacznie sugeruje transformację magnetytu do innych produktów, zależnie od warunków wygrzewania. Nanocząstki wygrzewane w obecności tlenu zmieniły kolor z ciemnoszarego na pomarańczowo-czerwony, natomiast te wygrzewane w obecności argonu stały się białoszare, co może być spowodowane zmianą fazy krystalicznej krzemionki (prawdopodobnie do kwarcu lub krystobalitu)²⁷⁶.

9. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

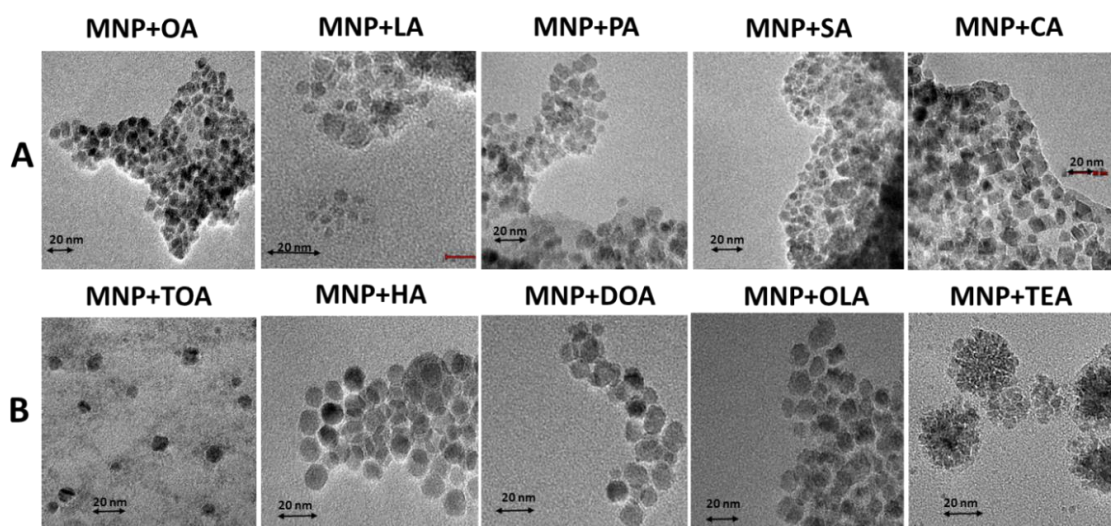
W celu scharakteryzowania właściwości fizykochemicznych nanocząstek opisanych w rozdziale 8.3., wykorzystano techniki omówione w rozdziale 8.2. Otrzymane wyniki badań zostały przedstawione w kolejnych rozdziałach zgodnie z zastosowaną techniką badawczą (TEM, XRD, IR, VSM, spektroskopia Mössbauera).

9.1. Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa

Transmisyjna mikroskopia elektronowa to podstawowa technika badawcza, umożliwiająca stwierdzenie, czy dany materiał jest w formie nano. Konieczne więc było zobrazowanie wszystkich nanocząstek, które znalazły się w tej pracy. W poniższym rozdziale zebrano wyniki uzyskane techniką mikroskopii TEM z podziałem na odpowiednie serie.

9.1.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magneytu

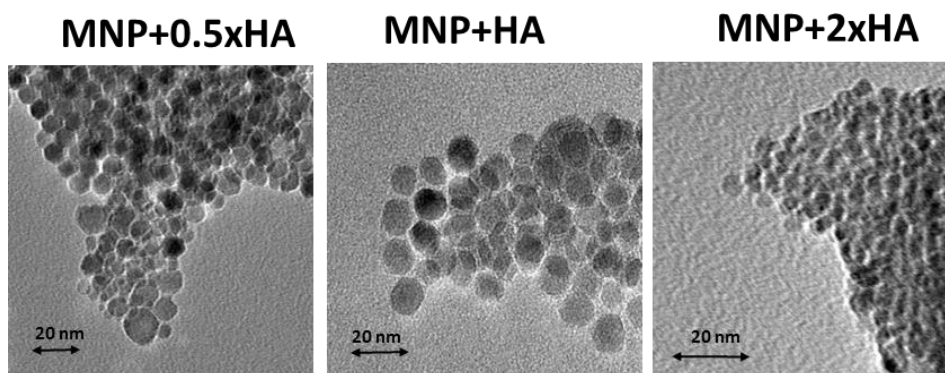
Nanocząstki magneytu, które różniły się typem użytego w trakcie syntezy surfaktantu (rozdział 8.3.2.) przedstawiono na rysunku 13. Sposób przygotowania próbek do pomiarów opisano w rozdziale 8.2.1. Zdjęcia zebrano w dwóch seriach: (A) - nanocząstki otoczone kwasami organicznymi, (B) - nanocząstki otoczone aminami.



Rysunek 13. Zdjęcia TEM nanocząstek otoczonych poszczególnymi surfaktantami. (A) – kwasy organiczne, (B) - aminy.

Jakościowa analiza prezentowanych zdjęć pozwala wysunąć wniosek, że użycie konkretnego surfaktantu wpływa na proces tworzenia się i wzrostu nanocząstek o określonym kształcie, średnicy, rozkładzie wielkości oraz morfologii. Z przedstawionych na rysunku 13 zdjęć wynika, że nanocząstki do otrzymania których zastosowano heksyloaminę oraz dioktyloaminę są najbardziej regularne i mają najmniejszy rozrzut wielkości. W porównaniu do pozostałych nanocząstki te, są najlepiej rozseparowane, co jest typowe dla nanometrycznych form z wąskim rozrzutem wielkości²⁷⁷. Całkiem dobrze rozproszone są także nanocząstki otoczone trioktyloaminą oraz oleinoaminą. W tych przypadkach rozrzut wielkości jest jednak większy w porównaniu do MNP+HA czy MNP+DOA. Interesujące są nanocząstki otrzymane z użyciem trietyloaminy, gdyż obserwuje się tu zjawisko samorzutnej samoorganizacji nanocząstek w formy znane w literaturze jako „nanoflowers”²⁷⁸. Polega ono na skupianiu się drobnych nanocząstek w większe agregaty, wyglądające jak kwiaty. Natomiast we wszystkich typach nanocząstek, w których zastosowano kwasy tłuszczowe nasycone lub nienasycone, zauważono znacznie mniej regularny ich wzrost. Kształt jest słabiej określony, a rozkład wielkości jest większy.

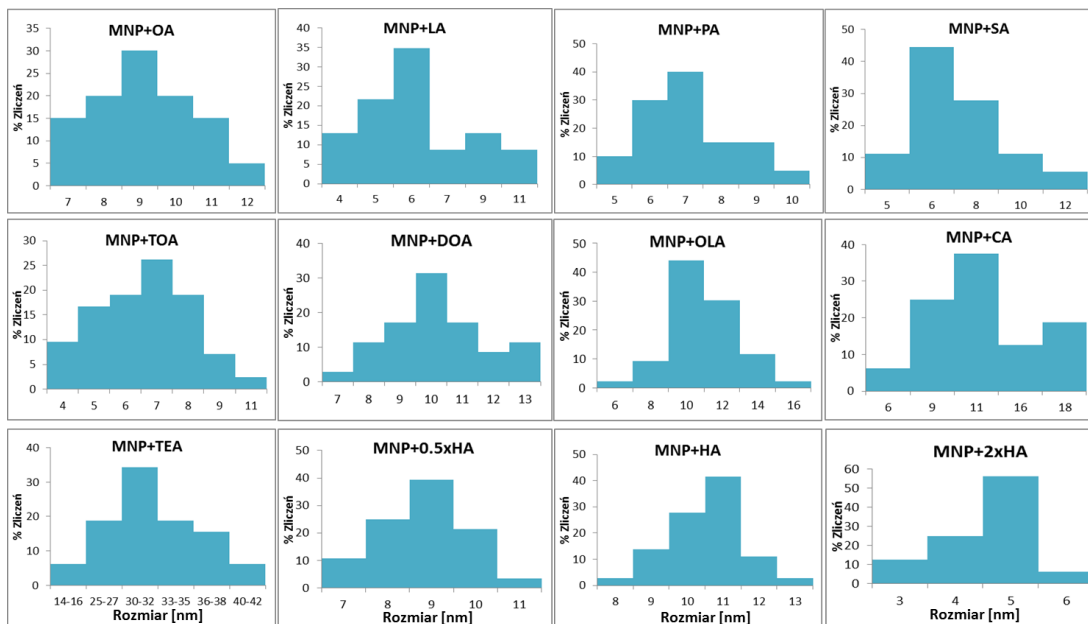
W przypadku syntezy nanocząstek z heksyloaminą przebadano także, w jaki sposób zróżnicowane stężenie tego surfaktantu wpływa na wzrost nanocząstek w stosunku do prekursora nieorganicznego rdzenia. Wybrano dwa dodatkowe stężenia 2 i 8 mmoli (opisane jako odpowiednio MNP+0.5HA oraz MNP+2HA). Zdjęcia TEM nanocząstek otrzymanych, w tak zmodyfikowanych procedurach przedstawiono na rysunku 14.



Rysunek 14. Zdjęcia TEM nanocząstek otrzymanych w syntezie z użyciem heksyloaminy o trzech różnych stężeniach.

Porównanie jakościowe obrazów TEM nanocząstek otrzymanych w wyniku użycia trzech różnych stężeń heksyloaminy pozwala zauważyć, że najslabiej rozseparowane są one w przypadku MNP+2xHA, w porównaniu do pozostałych. Ponadto, z analizy zdjęć TEM oraz danych zaprezentowanych w tabeli 9 można dostrzec ewidentną różnicę

w rozmiarach nanocząstek. W przypadku największego stężenia HA, rozmiar nanocząstek jest niemal dwukrotnie mniejszy (5 nm) w porównaniu do pozostałych cząstek. Zastosowanie 2 lub 4 mmoli HA prowadzi do uzyskania nanocząstek o rozmiarze około 9-10 nm. Dodatek 4 mmoli HA powoduje największy z tej serii rozrzut wielkości.



Rysunek 15. Histogramy przedstawiające rozmiary nanocząstek wykonane na podstawie zdjęć TEM z rysunków 13 i 14.

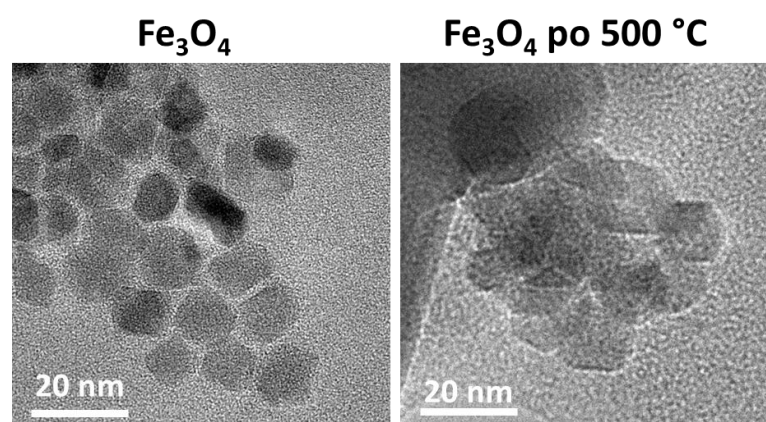
Tabela 9. Zestawienie rozmiarów nanocząstek w zależności od rodzaju i ilości użytego surfaktantu.

MNP	Średni rozmiar [nm] ±2
MNP+OA	8
MNP+LA	6
MNP+PA	8
MNP+SA	8
MNP+CA	11
MNP+TOA	8
MNP+0.5xHA	9
MNP+HA	10
MNP+2xHA	5
MNP+DOA	10
MNP+OLA	9
MNP+TEA	28

W tabeli 9 przedstawiono średni rozmiar poszczególnych typów nanocząstek (obliczony na podstawie badań TEM), a na rysunku 15 histogramy wielkości nanocząstek, wykonane na podstawie tych samych badań. Z zestawionych w tabeli wartości można stwierdzić, że średnie rozmiary poszczególnych nanocząstek wynoszą od 5 do 11 nm i wartości te są zbliżone do rozmiarów nanocząstek z największą ilością zliczeń na histogramach. Najszerszy rozrzut wielkości zaobserwowano dla nanocząstek otoczonych trietyloaminą (od 14 do 42 nm), co związane jest z tworzeniem struktur typu nanoflowers. Najwęższy rozrzut wielkości natomiast charakteryzuje nanocząstki MNP+0.5xHA (7-11 nm) i MNP+2xHA (3-6nm). Pozwala to wysnuć wniosek, że obecność specyficznych surfaktantów silnie determinuje zarówno rozmiar, jak i separację nanocząstek.

9.1.2 Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek ferrytowych

Nanocząstki magnetytu, domieszkowane kobaltem, manganem lub niklem, a także te z powierzchniową warstwą srebra poddano wygrzewaniu w powietrzu przez 24 godziny w temperaturach do 500 °C (rozdział 8.3.1, 8.3.3 oraz 8.3.4). Otrzymane zdjęcia TEM (przed i po wygrzewaniu w temp. 500 °C) odpowiednich typów nanocząstek przedstawiono na rysunkach 16-18.



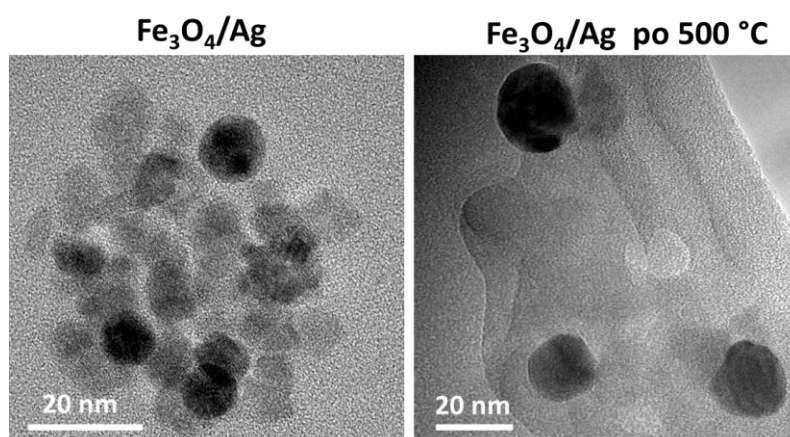
Rysunek 16. Zdjęcia TEM nanocząstek magnetytu otrzymanego w wyniku rozkładu termicznego $\text{Fe}(\text{acac})_3$, przed i po wygrzewaniu w powietrzu przez 24h w temperaturze 500 °C.

Na podstawie jakościowego porównania obrazów TEM nanocząstek przedstawionych na rysunku 16 zarejestrowanych przed i po procesie 24-godzinnego wygrzewania w temperaturze 500°C, można zauważyć istotne zmiany w sposobie aglomeracji nanocząstek²². Po wygrzewaniu nanocząstki bardziej przylegają do siebie, co świadczy o destrukcji termicznej powierzchniowej warstwy organicznej, która podczas syntezy była odpowiedzialna za ich separację. Ilościowe analizy pozwalają stwierdzić, że w wyniku działania podwyższonej

temperatury nanocząstki rosną. Przed wygrzewaniem, mają średni rozmiar 12 ± 2 nm, natomiast po wygrzewaniu 16 ± 2 nm. Istotne jest jednak to, że zachowują swój pierwotny kształt. Efekt ten może być spowodowany transformacją struktury magnetytu do hematytu, co wpływa na zmianę wartości objętości komórki elementarnej nanocząstek. W przypadku magnetytu, jest to wartość $V_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=590.8\text{\AA}^3$, maghemitu $V_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}= 578.01\text{\AA}^3$, a hematytu $V_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}= 302.72\text{\AA}^3$. W komórkach elementarnych magnetytu i maghemitu znajduje się 56 atomów i jak widać, ich objętości są do siebie zbliżone. W komórce elementarnej hematytu znajduje się 30 atomów, a więc objętość komórki jest prawie dwukrotnie mniejsza. Oznacza to, że w wyniku wygrzewania i transformacji do hematytu, z jednej komórki magnetytu tworzą się, w przybliżeniu, dwie hematytowe, co skutkuje wzrostem rozmiaru nanocząstek.

Nanocząstki magnetytu z warstwą srebra

Wpływ temperatury na wielkość i separację nanocząstek przeanalizowano również dla układu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$.

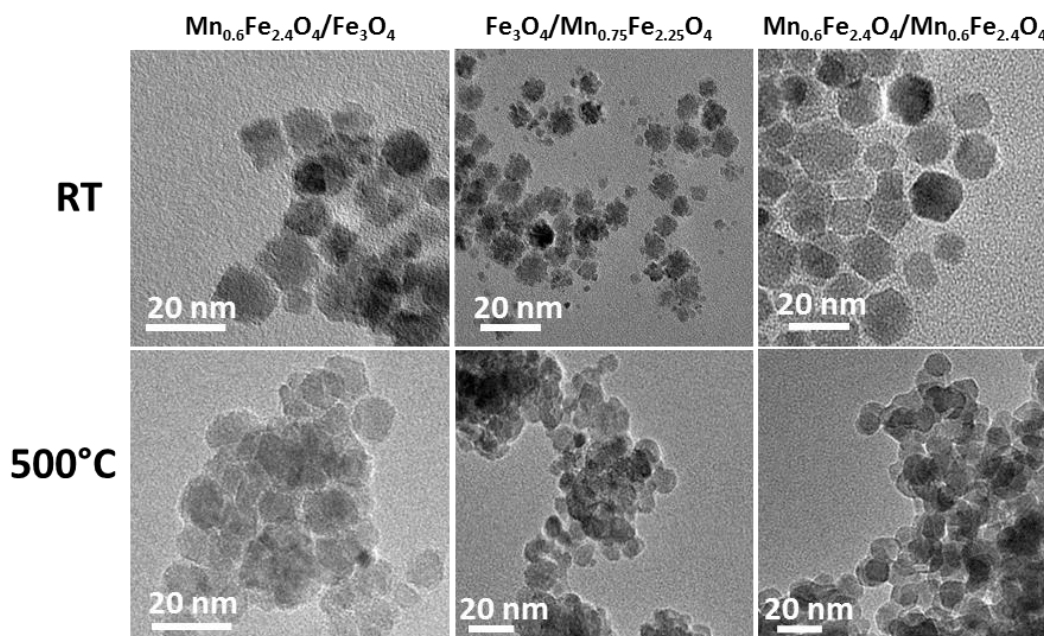


Rysunek 17. Zdjęcia TEM nanocząstek magnetytu otoczonych warstwą srebra, przed i po wygrzewaniu w temperaturze $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Na przedstawionych na rysunku 17 obrazach uzyskanych za pomocą TEM widoczne są nanocząstki, które zarówno przed, jak i po wygrzewaniu posiadają jednorodny, okrągły kształt. Średni rozmiar niewygrzewanych nanocząstek wynosi 10 ± 2 nm. Po wygrzewaniu wzrasta on do około 20 ± 2 nm, co może wstępnie sugerować transformację magnetytu do hematytu, pomimo obecności powierzchniowej warstwy uniemożliwiającej dostęp tlenu.

Nanocząstki magnetytu domieszkowanego manganem

Obrazowanie TEM nanocząstek magnetytu domieszkowanego manganem (przed i po wygrzewaniu w powietrzu) wykonano dla trzech układów typu rdzeń/łuska: $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ oraz $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.



Rysunek 18. Zdjęcia TEM wybranych nanocząstek domieszkowanych manganem przed (RT) i po wygrzewaniu w temp. 500 °C.

W przypadku nanocząstek typu rdzeń-łuska, w których rdzeń zbudowany jest z magnetytu domieszkowanego manganem, a na powierzchni jest magnetyt, nanocząstki osiągają rozmiar około 14 ± 2 nm. Po wygrzewaniu w 500 °C obserwowany jest ich nieznaczny wzrost, do około 15 ± 2 nm (tabela 10). Analiza jakościowa zdjęć TEM przedstawionych na rysunku 18 pozwala stwierdzić znacznie silniejszą aglomerację nanocząstek po wygrzewaniu, co jest związane z termicznym zniszczeniem warstwy organicznej. W obu przypadkach nanocząstki zachowują jednak swój sferyczny kształt. Drugi prezentowany przypadek przedstawia nanocząstki, w których jako rdzeń zastosowano magnetyt, a jako warstwę zewnętrzną ferryt manganowy ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$). Taka kompozycja powoduje formowanie się dobrze rozseparowanych struktur typu nanoflowers o średnim rozmiarze około 12 ± 2 nm. Po wygrzewaniu drobne krystality „zlepiają się ze sobą” tworząc silnie zaglomerowane sferyczne nanocząstki o dużo większej średnicy (około 19 ± 2 nm) w porównaniu do pierwotnych form. Nanocząstki o ferrytowej kompozycji w obu warstwach ($\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$), zarówno przed jak i po wygrzewaniu mają rozmiar około 12 ± 2

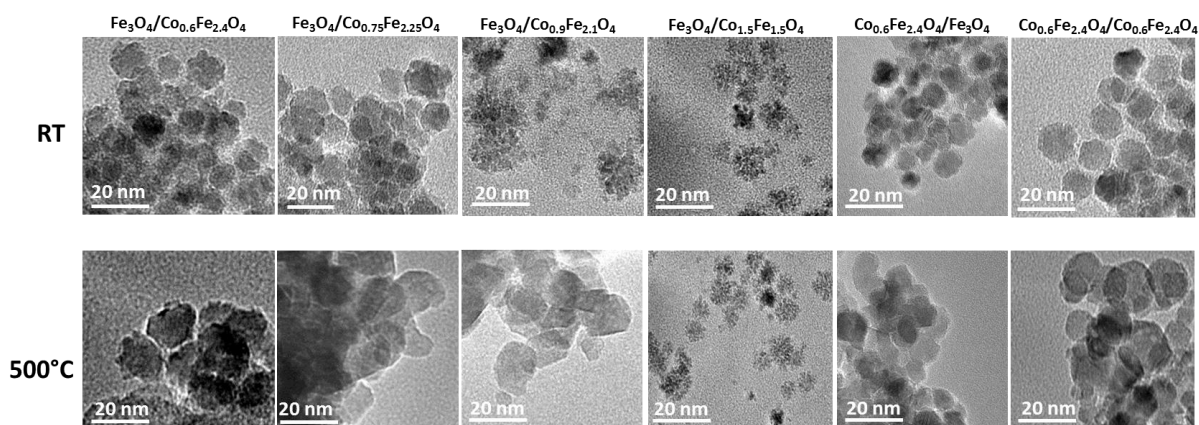
nm. Ich rozmiar nie zmienia się, ale po wygrzewaniu ulegają one dużo silniejszej aglomeracji, w wyniku czego są ze sobą praktycznie trwale połączone.

Tabela 10. Zestawienie wyznaczonych z TEM rozmiarów nanocząstek w zależności od budowy oraz temperatury.

Typ nanocząstki	Rozmiar [nm] ±2
$\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	14
Po wygrzewaniu w 500°C	15
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	12
Po wygrzewaniu w 500°C	19
$\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	12
Po wygrzewaniu w 500°C	12

Nanocząstki magnetytu domieszkowane kobaltem

Pomiary uzyskane za pomocą mikroskopii TEM nanocząstek magnetytu domieszkowanego kobaltem (przed i po wygrzewaniu w powietrzu) wykonano dla sześciu układów typu rdzeń/łuska, w których zmieniało się położenie warstwy ferrytowej (rdzeń lub łuska) oraz ilość podstawionego żelaza.



Rysunek 19. Zdjęcia TEM nanocząstek domieszkowanych kobaltem przed (RT) i po wygrzewaniu w temp. 500 °C.

Zmiana składu nanocząstek, polegająca na częściowym podstawieniu w miejsce żelaza kobaltu istotnie wpływa na morfologię i rozmiar nanocząstek (w porównaniu do referencyjnych przedstawionych na rysunku 16). Zdjęcia TEM zestawione w górnym rzędzie (RT) odnoszą się do nanocząstek przed wygrzewaniem. Zauważyć tu można, że niewielka domieszka kobaltu na poziomie 0.8, 1.0 mmol bez względu na umiejscowienie tej warstwy ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, oraz $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$) pozwala na zachowanie

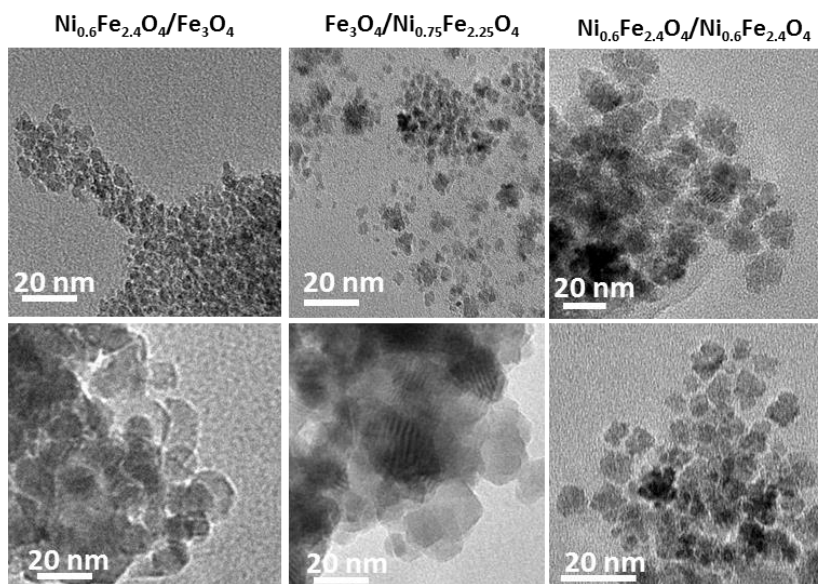
owalnego kształtu i jednorodnego rozmiaru nanocząstek. Zwiększenie ilości podstawnika prowadzi do utraty jednorodności wzrostu nanocząstek. Obserwuje się tu formy typu flowers²⁷⁹. Wyrzewanie nanocząstek (oprócz przypadku $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$) zachowuje ich pierwotny owalny kształt i rozmiar (rzęd dolny na rysunku 19). Rozmiary nanocząstek uzyskane z tych eksperymentów zestawione są w tabeli 11. Największa badana ilość podstawnika Co (2 mmol) sprawia, że zachowana jest morfologia typu „nanoflowers” nawet po wygrzewaniu. Ponadto, we wszystkich nanocząstkach w wysokiej temperaturze dochodzi do destrukcji powierzchniowej warstwy organicznej, co wpływa na separację pojedynczych nanocząstek.

Tabela 11. Zestawienie wyznaczonych z TEM rozmiarów nanocząstek w zależności od budowy oraz temperatury.

Typ nanocząstki	Rozmiar TEM [nm] ± 2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	12
Po wygrzewaniu w 500°C	14
$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	8
Po wygrzewaniu w 500°C	11
$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	12
Po wygrzewaniu w 500°C	13
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	7
Po wygrzewaniu w 500°C	16
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	17
Po wygrzewaniu w 500°C	18
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	14
Po wygrzewaniu w 500°C	15

Nanocząstki magnetytu domieszkowane nikiem

Pomiary TEM nanocząstek magnetytu domieszkowanego nikiem (przed i po wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze 500°C) wykonano dla trzech układów typu rdzeń/łuska: $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ oraz $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$.



Rysunek 20. Zdjęcia TEM wybranych nanocząstek domieszkowanych nikiem przed (RT) i po wygrzewaniu w temp. 500°C.

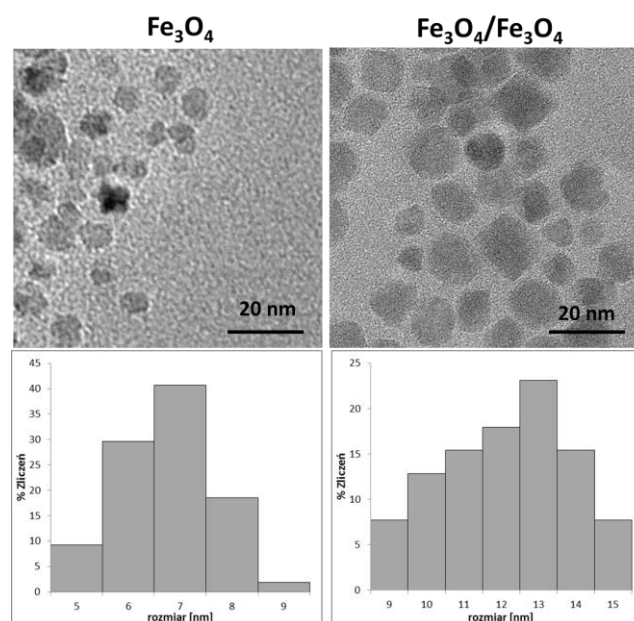
Nanocząstki w których jako domieszkę zastosowano nikiel (rysunek 20), mają kształt raczej niejednorodny. W pierwszym przypadku ($\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$), mimo dodatku surfaktantów, nanocząstki są silnie zaglomerowane, co związane może być z ich niewielkim rozmiarem (8 ± 2 nm), gdyż mniejszy rozmiar nanocząstek powoduje silniejszy stopień aglomeracji. Po wygrzewaniu nanocząstki te mają rozmiar około 11 ± 2 nm i w porównaniu do niewygrzewanych stają się bardziej sferyczne. Tendencja do aglomeracji zostaje zachowana, ze względu na częściową degradację warstwy organicznej. Nanocząstki o układzie warstwowym $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ krystalizują pierwotnie w formy „nanoflowers” o rozmiarze około 12 ± 2 nm, który wzrasta po wygrzewaniu do 14 ± 2 nm (tabela 12). Rośnie też stopień ich aglomeracji, a kształt staje się niejednorodny. Stabilność rozmiaru sugeruje słabą tendencję do utleniania do hematytu. Średnicę nanocząstek $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ przed wygrzewaniem określono na około 18 ± 2 nm z widocznymi zaznaczonymi ziarnistościami, czyli formami typu nanoflowers. Po wygrzewaniu ich granulacja zanika i obserwowane są głównie nanocząstki sferyczne o zredukowanym rozmiarze około 10 ± 2 nm. Jednak są one dosyć silnie zaglomerowane z powodu rozpadu otoczki organicznej.

Tabela 12. Zestawienie wyznaczonych z TEM rozmiarów nanocząstek w zależności od budowy oraz temperatury.

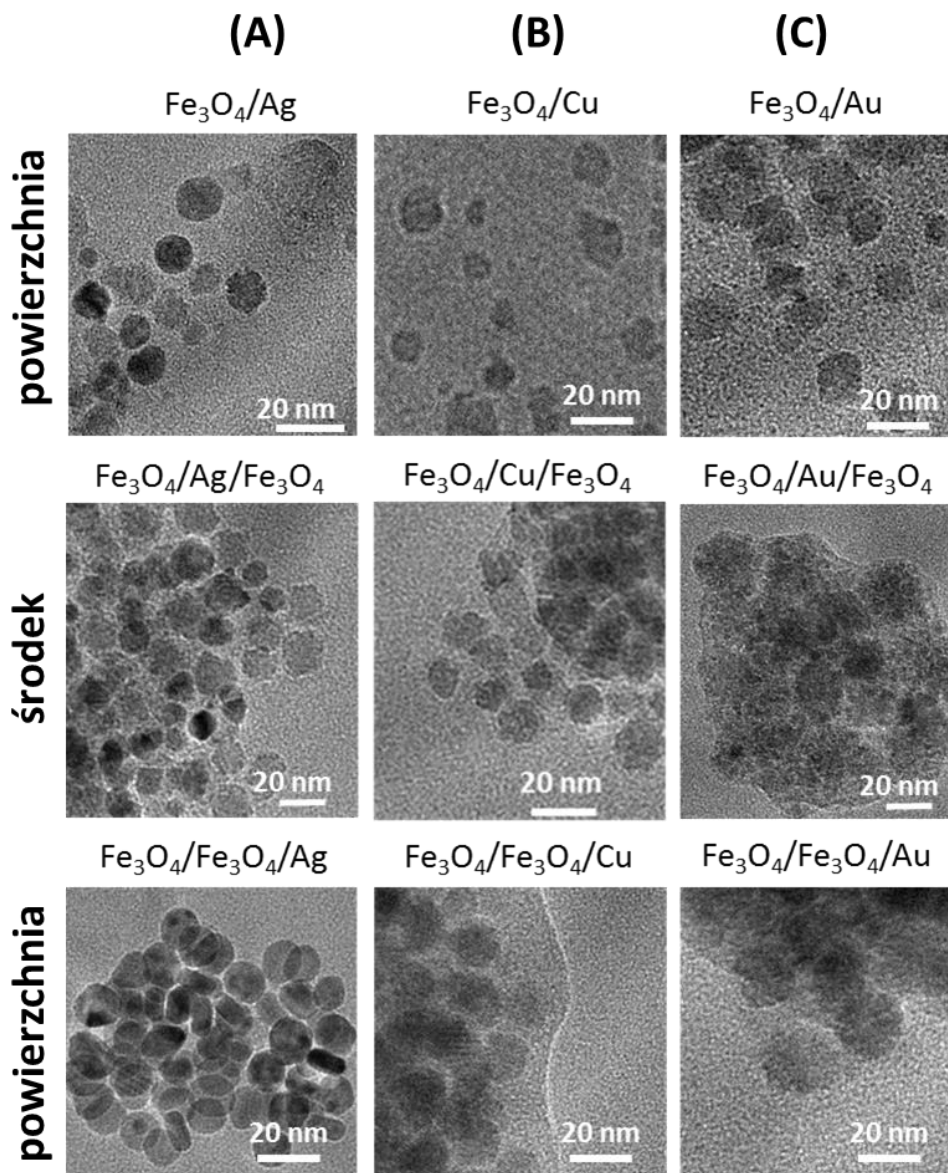
Typ nanocząstki	Rozmiar TEM [nm] ±2
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	8
Po wygrzewaniu w 500°C	11
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	12
Po wygrzewaniu w 500°C	14
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	18
Po wygrzewaniu w 500°C	10

9.1.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi

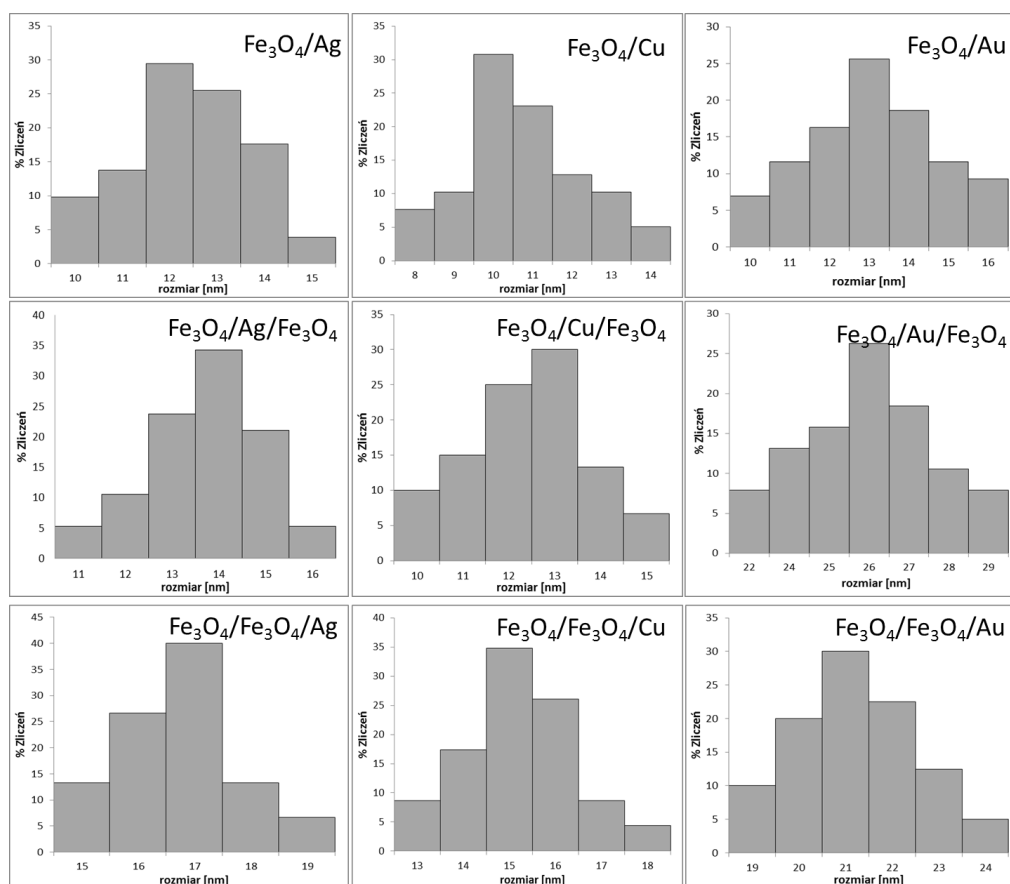
W celu zaobserwowania zmian w strukturze lub/i morfologii nanocząstek wynikającej z obecności, rodzaju i umiejscowienia warstwy metalicznej wykonano obrazowanie TEM. Na rysunku 21 przedstawiono zdjęcia oraz histogramy rozmiaru rdzenia nanocząstek (magnetytu bez dodatkowej warstwy) i nanocząstek z dodatkową warstwą magnetytu. Rysunek 22 przedstawia zestawienie nanocząstek typu rdzeń/łuska ze srebrem, złotem lub miedzią. Zdjęcia nanocząstek typu rdzeń-łuska przedstawiono w zależności od typu metalu (kolumny A, B, C) oraz umiejscowienia (rzędy: powierzchnia, środek, powierzchnia). Dodatkowo na podstawie uzyskanych zdjęć wykonano histogramy rozrzutu wielkości, które przedstawiono na rysunku 23.



Rysunek 21. Zdjęcia TEM nanocząstek magnetytu oraz ich histogramy.



Rysunek 22. Zdjęcia TEM nanocząstek z warstwami metalu: (A) srebro, (B) miedź, (C) złoto, w zależności od umiejscowienia (rzędy - powierzchnia, środek, powierzchnia).



Rysunek 23. Histogramy rozrzutu wielkości nanocząstek warstwowych wykonane na podstawie zdjęć TEM.

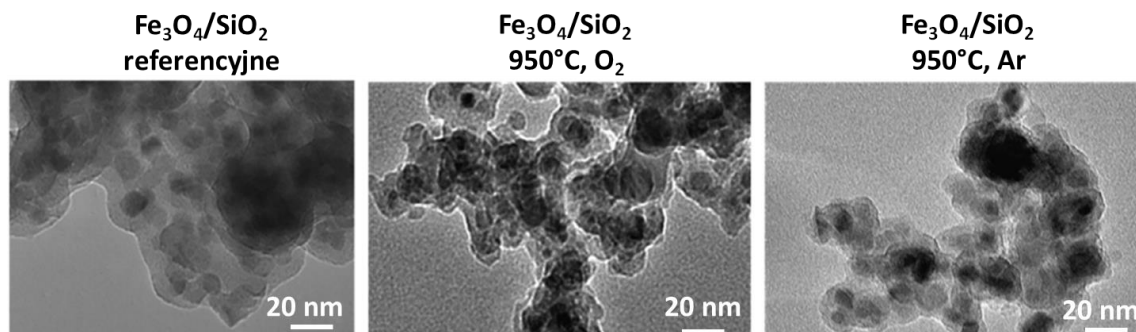
Przedstawione na rysunkach 21-22 zdjęcia TEM prezentują nanocząstki, które w dominującej większości są owalne. Ponadto, wszystkie serie charakteryzują się niewielkim rozrzutem wielkości, co widoczne jest na załączonych histogramach. Oszacowany rozmiar nanocząstek magentytu bez dodatkowej warstwy wynosi 7 ± 1 nm. Rozmiary nanocząstek z większości serii z warstwami srebra i miedzi mieszczą się w zakresie 11-15 nm (tabela 13). Jedynie nanocząstki z warstwami złota, a w szczególności $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ odbiegają swoim rozmiarem, ponieważ tworzą formy nanoflowers o średnicach odpowiednio 26 ± 2 i 21 ± 2 nm. Analiza histogramów z rysunku 23 pokazuje, że mają one w miarę wąski rozrzut wielkości; największy obserwowany jest w przypadku nanocząstek o budowie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, co związane jest z tworzeniem się form typu nanoflowers. Oszacowane na podstawie zdjęć TEM rozmiary wszystkich typów nanocząstek zestawiono w tabeli 13. Porównanie wyznaczonych średnic pozwala na stwierdzenie, że wraz z tworzeniem się kolejnych warstw (metalicznych czy też tlenku żelaza) wzrasta średni rozmiar nanocząstek, co potwierdza założenie warstwowego wzrostu nanocząstek.

Tabela 13. Rozmiary nanocząstek w zależności od typu i umiejscowienia warstwy metalicznej.

Typ nanocząstek	Rozmiar (TEM) ± 2 nm
Fe ₃ O ₄	8
Fe ₃ O ₄ /Cu	11
Fe ₃ O ₄ /Au	13
Fe ₃ O ₄ /Ag	12
Fe ₃ O ₄ /Cu/Fe ₃ O ₄	13
Fe ₃ O ₄ /Au/Fe ₃ O ₄	26
Fe ₃ O ₄ /Ag/Fe ₃ O ₄	14
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄	12
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Cu	14
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Au	21
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Ag	14

9.1.4 Otrzymywanie ε-Fe₂O₃ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki

Efekt wygrzewania nanocząstek o zróżnicowanym składzie i morfologii częściowo przedstawiono w rozdziale 9.1.3. Odpowiednio kontrolowany proces może powodować transformację fazową nanocząstek, co odzwierciedla się w ich kształcie, rozmiarze lub morfologii. Kolejna seria badanych nanocząstek dotyczy celowej, częściowo kontrolowanej transformacji magnetytu do rzadkiej fazy ε-Fe₂O₃. W celu monitorowania przebiegu procesu magnetyt otoczony krzemionką przed i po procesie wygrzewania w powietrzu lub argonie, w 950 °C zobrazowano za pomocą TEM. Otrzymane w tej serii wyniki przedstawiono na rysunku 24.



Rysunek 24. Zdjęcia TEM nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki przed i po wygrzewaniu w różnych warunkach otoczenia.

Zdjęcia nanocząstek przed procesem wygrzewania potwierdzają uzyskanie stabilnej i ciągłej warstwy krzemionki na nanocząstkach magnetytu. Na wszystkich obrazach widoczne są sferyczne ciemniejsze obiekty pokryte jaśniejszą warstwą. Takie zróżnicowanie kontrastu pozwala na rozgraniczenie pomiędzy rdzeniem (magnetytem) i powierzchniową warstwą (ditlenkiem krzemu). Grubość krzemionki wyznaczono na około 3.1 ± 0.5 nm, natomiast magnetyczny rdzeń ma rozmiar około 9 ± 2 nm. Nanocząstki po wygrzewaniu w powietrzu i argonie zachowują swój sferyczny kształt, a ich rozmiar zbliżony jest do nanocząstek sprzed wygrzewania. Grubość warstwy krzemionki również pozostaje niezmienną. Oznacza to, że utworzenie warstwy ditlenku krzemu zapobiega wzrostowi i aglomeracji rdzeni bez względu na środowisko wygrzewania (powietrze czy argon). Umożliwia jednak bardzo subtelną transformację pomiędzy fazami tlenku żelaza(II).

9.1.5 Podsumowanie

Na podstawie zaprezentowanych w tym rozdziale zdjęć otrzymanych techniką TEM, wyciągnąć można następujące wnioski:

- wszystkie otrzymane nanocząstki, zarówno przed jak i po modyfikacjach (zmiana rozpuszczalnika, dodanie warstwy metalicznej, wygrzewanie) zachowują swój pierwotny, najczęściej owalny kształt;
- w zależności od rodzaju użytego związku powierzchniowo czynnego, rozmiar nanocząstek oraz ich aglomeracja, a czasami nawet morfologia zmieniają się;
- najlepsze rozseparowanie nanocząstek zaobserwowano stosując jako środek powierzchniowo czynny heksyloaminę. Najslabiej nanocząstki rozseparowują się po zastosowaniu kwasu stearynowego i kaprylowego;
- nanocząstki utworzone w obecności trietyloaminy formują się w nadstruktury - formy typu „nanoflowers”;
- wygrzewanie nanocząstek w temperaturze 500 °C powoduje rozkład ich powierzchniowej organicznej otoczki, co w efekcie prowadzi do zwiększonej aglomeracji. Obserwowany nieznaczny wzrost średnicy spowodowany jest przede wszystkim utlenianiem się magnetytu do hematytu. Efekt ten jest szczególnie widoczny w przypadku referencyjnych nanocząstek magnetytu oraz tych z warstwą srebra;
- nanocząstki, które domieszkowano kobaltem ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$) tworzą struktury nanoflowers, które nawet po wygrzewaniu zachowują pierwotną formę.

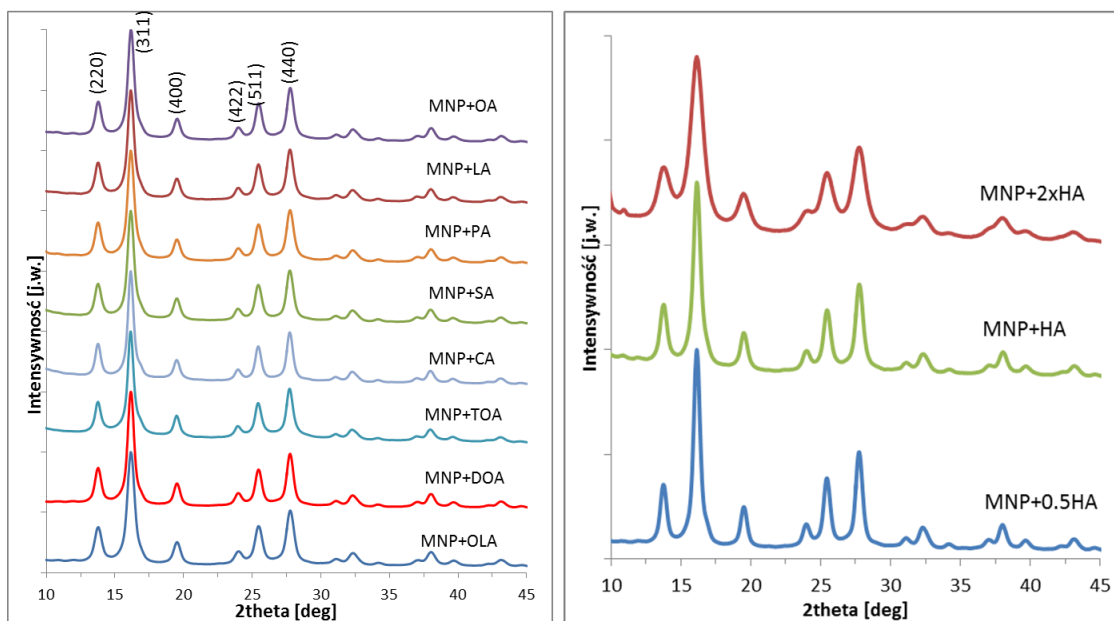
- nanocząstki z warstwą srebra różnią się kształtem od referencyjnych nanocząstek magnetytu. Te pokryte srebrem są bardziej okrągłe i gładsze. Porównując nanocząstki o składzie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ widać różnicę w ich morfologii. Potwierdza to, że tworzą się nanocząstki warstwowe. Rozmiar nanocząstek w wyniku zastosowania zaproponowanej procedury, w wyniku której tworzy się warstwa srebra wzrasta o średnio 2-4 nm;
- nanocząstki z warstwą miedzi są lepiej rozseparowane w porównaniu do nanocząstek referencyjnych, co potwierdza utworzenie warstwy metalicznej na ich powierzchni i związane z tym osłabienie oddziaływań magnetycznych rdzeni. Rozmiar nanocząstek z warstwą miedzi otrzymanych zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 8.3.5 wzrasta średnio o 2-4 nm, w porównaniu do nanocząstek bez dodatkowej warstwy;
- nanocząstki z warstwą złota są dużo słabiej rozseparowane w porównaniu do nanocząstek z warstwami srebra i miedzi, co jest najprawdopodobniej związane z ilością użytego prekursora warstwy metalicznej (w przypadku złota, było to 0.44 mmola, natomiast dla Ag i Cu – 2 mmole).
- otoczenie nanocząstek magnetytu krzemionką pozwala na uzyskanie lepiej rozseparowanych nanocząstek, a ich wygrzewanie w temperaturze 950°C niezależnie od warunków otoczenia, nie powoduje ich wzrostu ani degradacji warstwy krzemionki.

9.2. Dyfrakcja Rentgenowska (XRD)

W skali nanometrycznej wiele klasycznych związków lub metali może tworzyć nieoczywiste struktury krystaliczne. Ważnym etapem badań fizykochemicznych jest więc dyfrakcja rentgenowska. Na podstawie dyfraktogramów można nie tylko opisać układ krystalograficzny charakterystyczny dla danego związku, ale także oszacować rozmiar utworzonych nanokrystalitów, naprężenia występujące w dominującej strukturze, parametry sieci poszczególnych faz oraz ich procentowy udział w całej próbce (rozdział 8.2.3). Zestawione wyniki XRD dla wybranych do dyskusji w pracy układów zaprezentowano w seriach na rysunkach 25-32, a wyznaczone z nich dane liczbowe w tabelach 14-22.

9.2.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu

Analizowana seria dyfraktogramów dotyczy nanocząstek magnetytu otoczonych różnymi surfaktantami (rozdział 8.3.2). Uzyskane dane tej serii przedstawiono na rysunku 25, a obliczone na ich podstawie parametry krystalitów zebrano w tabeli 14.



Rysunek 25. (A) Dyfraktogramy nanocząstek otoczonych na powierzchni różnymi surfaktantami; (B) krzywe zarejestrowane dla nanocząstek z różną ilością heksyloaminy.

Zarówno jakościowa, jak i ilościowa analiza dyfraktogramów zaprezentowanych na rysunku 25 pozwala stwierdzić, że bez względu na rodzaj surfaktantu wszystkie nanocząstki krystalizują w strukturze odwróconego spinelu¹³⁹. Nie obserwuje się tu sygnałów, sugerujących

utlenianie się nanocząstek do innych form tlenków żelaza niż magnetyt/maghemit. Oczywiście nie można wykluczyć małej frakcji będącej poniżej poziomu czułości metody (czyli $< 5\%$). Układ refleksów dyfrakcyjnych, ich położenie na skali kąta 2θ oraz względna intensywność świadczą o zsyntetyzowanym magnetycie (bądź maghemicie). Wszystkie piki dopasowano do refleksów dyfrakcyjnych o następujących indeksach Millera (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620), odpowiadających wspomnianej wcześniej strukturze ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)¹³⁸. Obliczone na podstawie otrzymanych dyfraktogramów parametry sieci mieszczą się w przedziale 8.34-8.36 Å (tabela 14). Wartości te są bardzo zbliżone do literaturowych stałych sieci magnetytu (8.39Å)²⁸⁰ oraz maghemitu (8.33Å)²⁸¹. Różnice w wartościach stałych sieciowych wskazują na istnienie zależności pomiędzy udziałem faz magnetytu i maghemitu, a średnim rozmiarem nanocząstek. W przypadku bardzo małych nanocząstek (np. MNP+2xHA) zmierzone wartości są bardziej zbliżone do komórki elementarnej maghemitu, ponieważ w tym przypadku udział atomów powierzchniowych jest znacznie większy, przez co mniejsze nanostruktury są bardziej podatne na transformacje strukturalne i utlenianie. W przypadku większości nanocząstek magnetytu, bez względu na sposób syntezy, obecna jest cienka warstwa maghemitu w pobliżu powierzchni. Dla małych nanocząstek (5 nm i mniejsze) spodziewać się można, że warstwa ta będzie miała dużo większy udział w porównaniu do tych większych, np. o rozmiarze około 15 nm.

Ilościowa analiza otrzymanych dyfraktogramów pozwala również na wyznaczenie średniej wielkości krystalitów. Wartości te obliczono na podstawie wzoru Williamsona-Halla, omówionego w rozdziale 8.2.4. Wyliczone z danych XRD wielkości krystalitów zestawiono w tabeli 14 wraz z wartościami naprężenia sieci krystalicznej. Uzyskane średnie rozmiary krystalitów wahają się w granicach 10-13 nm, w zależności od zastosowanego surfaktantu. Jedynie w przypadku nanocząstek MNP-2xHA wielkość ta wynosi 5 ± 2 nm, co jest w dobrej korelacji z danymi otrzymanymi z obrazowania TEM. Efektywny rozmiar krystalitów (nanocząstek) silnie zależy od kilku parametrów sterujących warunkami wzrostu²⁸². Do najważniejszych z nich należą dobór odpowiedniego typu i stężenia surfaktantu w stosunku do prekursora rdzenia. Z danych literaturowych wynika, że związki zastosowane jako stabilizatory odgrywają istotną rolę w sposobie wzrostu nanocząstek i wpływają nie tylko na rozmiar, ale również na ich kształt i jednorodność^{251, 283}.

W większości przypadków tej serii wyznaczone z danych dyfrakcyjnych wielkości krystalitów dobrze korelują z wielkościami nanocząstek wyznaczonymi z obrazów TEM. Sugeruje to, że wielkość krystalitów w wielu przypadkach może być utożsamiona ze średnicą nanocząstek. Nie jest to jednak prawdą w przypadku nanocząstek o budowie rdzeń-łuska, lub warstwowej. Zatem poprawna analiza rozmiaru obiektów w skali nanometrycznej zawsze powinna być połączeniem co najmniej dwóch technik. Rozmiar nanocząstek wyznaczony na

podstawie zdjęć TEM jest najczęściej uśrednioną wartością z niewielkiej części próbek. Szacowany w tej metodzie błąd pomiaru związany jest przede wszystkim z ograniczoną liczbą cząstek użytych do pomiaru. Rozmiar krystalitów otrzymany z dyfraktogramów uzyskiwany jest na podstawie dużo większej ilości obiektów biorących udział w eksperymencie. Jednak w przypadku istnienia naprężeń w strukturze krystalicznej dochodzi do poszerzenia pików dyfrakcyjnych, co w efekcie wpływa na szacowany rozmiar badanych obiektów. Naprężenia struktury mogą być powodowane współistnieniem faz magnezytu i maghemitu, zniekształceniami kryształów na powierzchni, znacznym naprężeniem w nanocząstkach wynikającym z niewielkiej ich średnicy, czy rozrzutu wielkości²⁵⁵. W prezentowanej serii tylko w dwóch przypadkach (MNP+LA oraz MNP+TEA) wyznaczone za pomocą dwóch metod rozmiary znacząco się różnią. Nanocząstki z kwasem laurynowym mają duży rozrzut wielkości i niejednorodny kształt, co znacząco wpływa na rozmiar określany na podstawie dyfraktogramów. Nanocząstki otaczane trietyloaminą tworzą natomiast struktury typu nanoflowers i obiekty te były identyfikowane na zdjęciach TEM jako całość. Widać tu jednak, że składają się one z drobniejszych ziaren. Pomiar dyfrakcyjny natomiast jako pojedynczy krystalit traktuje właśnie te drobne formy tworzące strukturę „nanoflowers”. W efekcie powoduje to tak duże rozbieżności w wyznaczaniu rozmiaru nanocząstek. Można spodziewać się więc, że najbardziej zbliżone do siebie są wielkości z pomiarów TEM i XRD, które obliczono dla nanocząstek o najmniejszym rozrzucie wielkości oraz monokrystalicznych, co ma miejsce w przypadku nanocząstek MNP+HA.

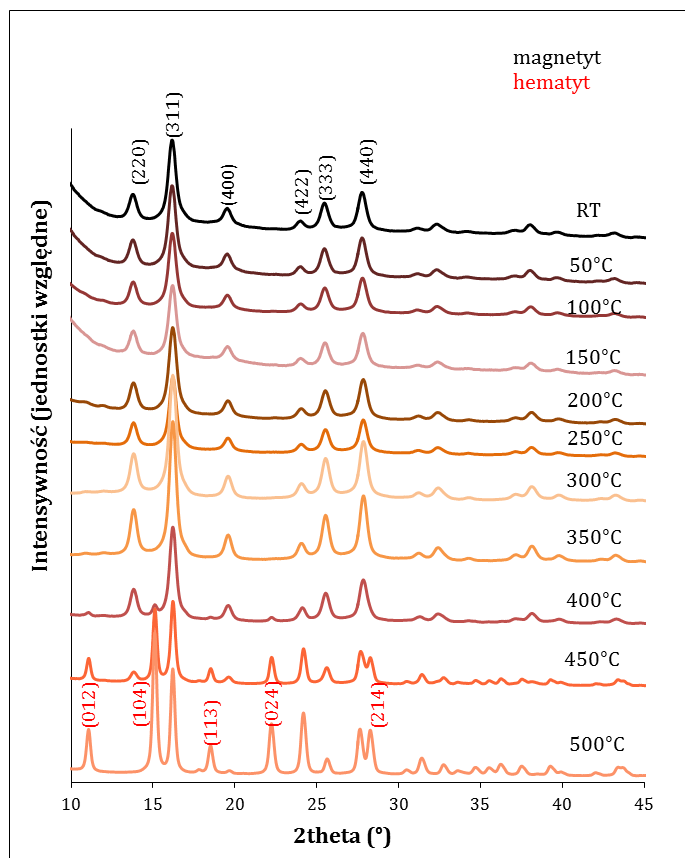
Tabela 14. Rozmiary nanocząstek, stałe sieci oraz naprężenie sieci krystalicznej wyznaczone na podstawie dyfraktogramów przedstawionych na rysunku 23.

MNP	TEM		XRD	
	Rozmiar [nm] ±2	Rozmiar [nm] ±2	Parametr sieci [Å]±0.02	Naprężenie [$\cdot 10^{-3}$] ±0.5
MNP+OA	8	11	8.35	5.3
MNP+LA	6	11	8.35	5.8
MNP+PA	8	11	8.35	5.8
MNP+SA	8	11	8.36	5.5
MNP+CA	11	13	8.36	5.4
MNP+TOA	8	10	8.36	4.6
MNP+0.5xHA	9	10	8.36	4.3
MNP+HA	10	10	8.35	5.9
MNP+2xHA	5	5	8.34	5.3
MNP+DOA	10	11	8.35	5.6
MNP+OLA	9	10	8.35	5.7
MNP+TEA	28	10	8.36	5.5

W Tabeli 14 zestawiono parametry sieci krystalicznej nanocząstek, obliczone na podstawie równania Williamsona-Halla. Zamieszczona w ostatniej kolumnie tabeli wartość „naprężenia” sieci krystalicznej związana jest z wewnętrznym odkształceniem potencjalnej komórki elementarnej wynikającej z ograniczonego rozmiaru otrzymywanych obiektów lub istnienie granic wewnątrz ziaren. W przypadku omawianej serii wartość naprężenia nie ulega dużym wahaniom i nie obserwuje się istotnej zależności od zastosowanego surfaktantu. Pozostaje ono na stałym poziomie około $5.4 \cdot 10^{-3}$. Wartość naprężenia jest skorelowana z poszerzeniem pików dyfrakcyjnych. Najczęstszym jego źródłem są: efekty powierzchniowe, dyslokacje lub defekty punktowe²⁴⁷.

9.2.2 Wpływ temperatury na parametry fizykochemiczne nanocząstek ferrytowych

Analizom dyfrakcyjnym poddano także nanocząstki magnetytu, otoczone warstwą srebra oraz domieszkowane, przed i po procesie wygrzewania. Na rysunku 26 przedstawiono dyfraktogramy nanocząstek Fe_3O_4 otrzymanych metodą termicznego rozkładu $\text{Fe}(\text{acac})_3$ i wygrzewanych w temperaturach 50-500 °C (szczegóły syntezy w rozdziale 8.3.1). Rysunek 27 przedstawia natomiast dyfraktogramy nanocząstek Fe_3O_4 z warstwą Ag (szczegóły syntezy opisano w rozdziale 8.3.5.) zarejestrowane po wygrzewaniu. Wyliczone na podstawie maksimów dyfrakcyjnych wartości stałych krystalograficznych zestawiono w tabelach 15-16. W kolejnych częściach tego podrozdziału omówiono dyfraktogramy nanocząstek domieszkowanych manganem, kobaltem i nikiem.



Rysunek 26. Dyfraktogramy nanocząstek magnetytu otrzymanego przez rozkład termiczny $\text{Fe}(\text{acac})_3$ po wygrzewaniu w temperaturach 50 - 500 °C. Na rysunku kolorem czarnym oznaczono indeksy Millera pików pochodzących od magnetytu, czerwonym od hematytu.

Przedstawione na rysunku 26 dyfraktogramy dowodzą postępującej przemiany wyjściowej struktury krystalicznej magnetytu w hematyt wywołanej wzrastającą temperaturą wygrzewania w powietrzu. Porównanie jakościowe i ilościowe dyfraktogramów pozwala stwierdzić, że typowy układ pików dyfrakcyjnych dla struktury magnetytu/maghemitu zachowany jest do temperatury 350 °C. W temperaturze 400 °C rozpoczyna się transformacja do hematytu, zatem wydaje się ona być graniczną dla stabilności badanego układu. Wygrzewanie w temperaturach 450 i 500 °C prowadzi do powstania intensywnych sygnałów odpowiadających strukturze hematytu o indeksach Millera odpowiednio: (012), (104), (113), (024) oraz (214)²⁸⁴. Analiza ilościowa dyfraktogramów umożliwiła wyznaczenie wielkości charakteryzującej układy krystalograficzne, które zebrano w tabeli 15. Porównując te wartości można zauważyć, że rozmiar nanocząstek wygrzewanych w temperaturach 100 - 400°C mieści się w przedziale od 7 do 11 nm. Obliczone średnice nanocząstek zbliżone są do rozmiarów wyznaczonych krystalitów nie poddawanych działaniu wysokiej temperatury. Jedynie wygrzewanie w powietrzu w temperaturze 450 i 500°C powoduje wzrost rozmiaru, co

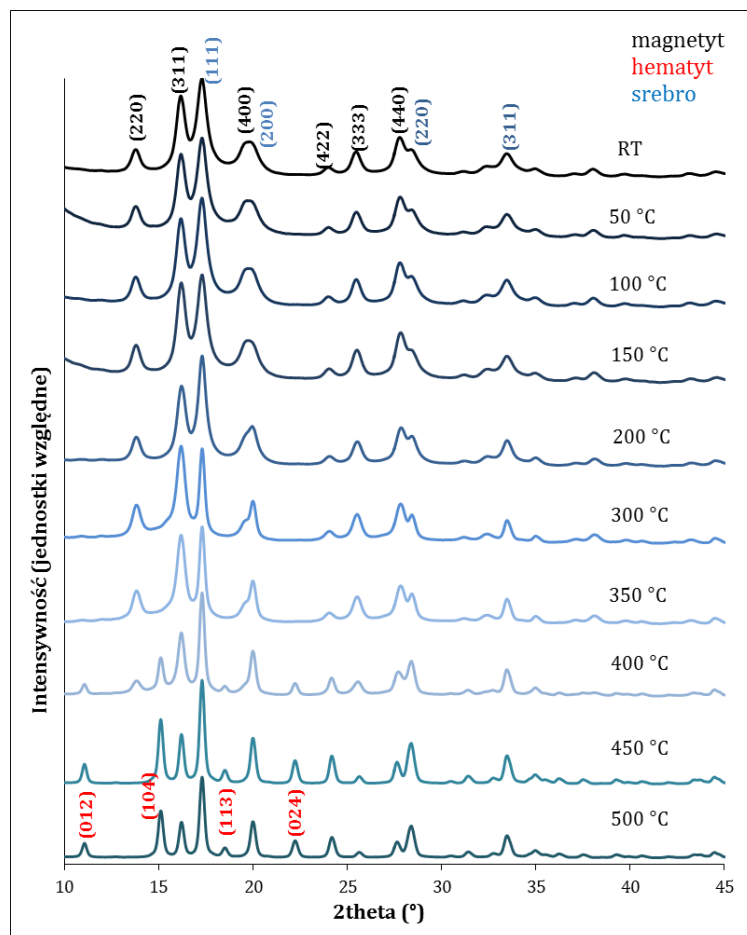
jest zgodne z obserwacjami uzyskanymi na podstawie zdjęć TEM. Taki efekt związany jest najczęściej ze zwiększającym się udziałem fazy hematytowej. Stałe sieci wyznaczone dla magnetytu są do siebie w granicach błędu w każdej temperaturze zbliżone. Zauważalny jest także trend, że wartość ta wraz z temperaturą maleje, co jest zbieżne z założeniem postępującego utlenienia/transformacji z magnetytu ($a=8.39 \text{ \AA}$) poprzez maghemit ($a=8.36 \text{ \AA}$) do hematytu ($a= 5.03 \text{ \AA}$; $c= 13.77 \text{ \AA}$). Zgodnie z wynikami analizy jakościowej uzyskanej z dyfraktogramów, udział hematytu zaczyna być znaczący poczynając od temperatury wygrzewania $400 \text{ }^\circ\text{C}$, gdzie zidentyfikowano go w ilości około 15%. Intensywność pików pochodzących od struktury $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stopniowo rośnie, a wygrzewanie w $500 \text{ }^\circ\text{C}$ powoduje całkowitą transformację do hematytu. Potwierdzają to również inne stosowane techniki eksperymentalne (spektroskopia Mössbauera oraz pomiar namagnesowania metodą VSM – rozdziały 9.5.2 i 9.4.2).

Tabela 15. Parametry fizykochemiczne nanocząstek magnetytu obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych, zestawione w zależności od temperatury wygrzewania.

Temperatura	Rozmiar [nm] ± 1	Napężenie [10^{-3}] ± 0.05	Parametr	Parametr sieci		% Fe_3O_4 ± 2	% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ± 2
			sieci Fe_3O_4 [\AA] ± 0.02 <i>a</i>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [\AA] ± 0.02 <i>a</i> <i>c</i>			
RT	9	2.13	8.36	-	-	100	-
50 $^\circ\text{C}$	7	8.33	8.35	-	-	100	-
100 $^\circ\text{C}$	9	5.79	8.35	-	-	100	-
150 $^\circ\text{C}$	11	3.24	8.35	-	-	100	-
200 $^\circ\text{C}$	7	7.97	8.33	-	-	100	-
250 $^\circ\text{C}$	10	1.87	8.34	-	-	100	-
300 $^\circ\text{C}$	9	1.23	8.33	-	-	100	-
350 $^\circ\text{C}$	10	1.70	8.33	-	-	100	-
400 $^\circ\text{C}$	10	2.11	8.33	5.05	13.72	85	15
450 $^\circ\text{C}$	13	3.84	8.34	5.02	13.73	70	30
500 $^\circ\text{C}$	18	5.12	-	5.03	13.73	-	100

Nanocząstki magnetytu z warstwą srebra

Wyniki przedstawione na rysunku 26, wykazały utlenianie magnetytu do hematytu, więc do badań stabilności temperaturowych postanowiono wykorzystać nanocząstki magnetytu otoczone warstwą srebra.



Rysunek 27. Dyfraktogramy nanocząstek magnetytu otoczonych warstwą Ag przed i po wygrzewaniu w powietrzu w zakresie temperatur 50 - 500 °C. Na rysunku kolorem czarnym oznaczono indeksy Millera sygnałów pochodzących od magnetytu, czerwonym od hematytu, a niebieskim od srebra.

Seria dyfraktogramów zebrana na rysunku 27, podobnie jak w poprzednim przypadku, składa się przede wszystkim z sygnałów pochodzących od spinelowej struktury magnetytu/maghemitu²⁸⁵. Ponadto, znajdują się tu również piki odpowiadające strukturze krystalograficznej metalicznego srebra, krystalizującego w układzie regularnym ściennie centrowanym²⁸⁶. Sygnałom tym przyporządkowano następujące indeksy Millera (111), (200), (220) oraz (311)²⁸⁷. W ilościowych analizach brano pod uwagę rozmiary komórek elementarnych nie tylko tlenków żelaza, ale również srebra. Szczegółowe dane poszczególnych faz znajdują się w tabeli 16. Wyznaczone wielkości komórek elementarnych podstawowych związków: magnetytu, hematytu i Ag są zgodne z danymi literaturowymi ($a_{Ag}=4,085 \text{ \AA}$ ²⁸⁶).

Wyniki takie potwierdzają utworzenie się metalicznej warstwy na rdzeniach z tlenku żelaza(II, III). Objętościowy udział srebra w nanocząstkach niewygrzewanych wynosi około 20 ± 1 %. Do temperatury wygrzewania $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ rejestrowane są tylko sygnały odpowiadające wyłącznie strukturom magnetytu/maghemitu i srebra. Powyżej tej temperatury zaczynają pojawiać się piki wskazujące na tworzenie się hematytu. Z danych zebranych w tabeli 16 zauważyć można, że rozmiar nanocząstek przed wygrzewaniem jest w dobrej korelacji z rozmiarem oszacowanym na podstawie zdjęć mikroskopowych TEM (rozdział 9.1.), co świadczy o jednorodności rdzenia. Rozmiar ten utrzymuje się do $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, kiedy to faza hematytowa zaczyna dominować nad pozostałymi. Wtedy oszacowany rozmiar krystalitów wzrasta do 16 nm (zgodnie z XRD). W tych przypadkach rozmiar nanocząstek określono na podstawie linii dyfrakcyjnych odpowiadających strukturze hematytu. Rozmiar komórki elementarnej magnetytu maleje wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje jego transformację początkowo do maghemitu, a następnie do hematytu. Wartości stałej sieci komórki elementarnej srebra oraz hematytu nie ulegają znacznym zmianom, bez względu na temperaturę. Uzyskane wyniki wskazują na postępowanie procesu utleniania magnetytu do hematytu z podobną intensywnością, jak to ma miejsce w przypadku nanocząstek bez warstwy srebra. Oznacza to, że zastosowana grubość warstwy srebra jest niewystarczająca do ochrony magnetytowego rdzenia przed procesem degradacji w obecności tlenu i w temperaturze powyżej $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 16. Parametry sieci nanocząstek magnetytu otoczonych srebrem obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych, zestawione w zależności od temperatury wygrzewania.

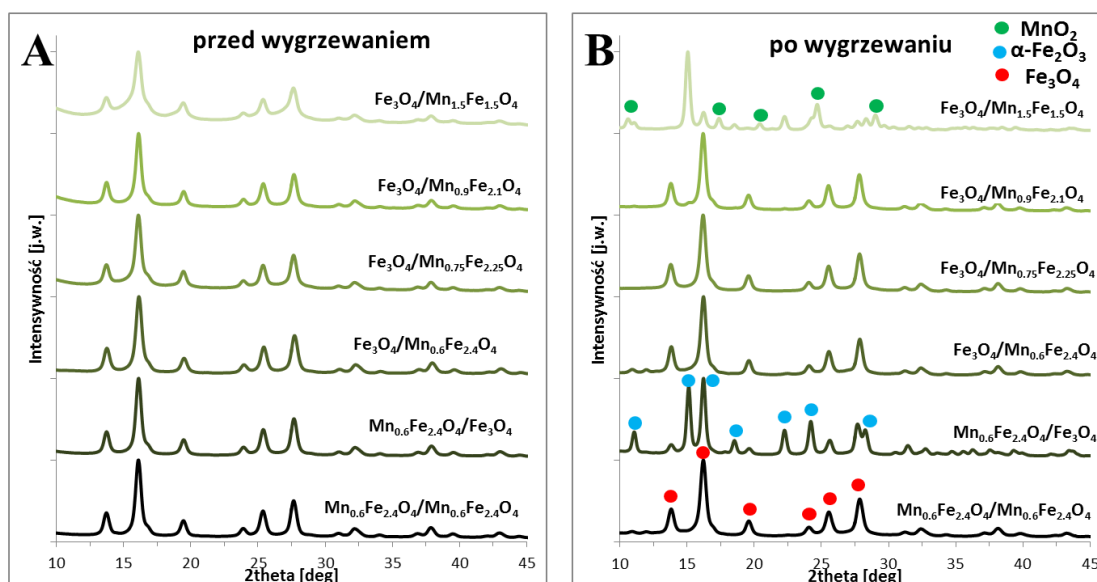
Temperatura	Rozmiar [nm] ± 1	Napężenie [10^{-3}] ± 0.05	Parametr	Parametr sieci		Parametr	% Fe_3O_4	% α -	% Ag
			sieci Fe_3O_4 [\AA] ± 0.02	α - Fe_2O_3 [\AA] ± 0.02	sieci Ag [\AA] ± 0.02	± 1	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \pm 1$	± 1	
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>			
RT	8	7.77	8.37	-	-	4.09	80	-	20
50 °C	7	2.69	8.39	-	-	4.10	80	-	20
100 °C	8	4.15	3.39	-	-	4.09	74	-	26
150 °C	7	3.29	8.31	-	-	4.10	74	-	26
200 °C	9	7.10	8.36	-	-	4.08	84	-	16
250 °C	10	6.48	8.35	-	-	4.08	85	-	15
300 °C	10	4.71	8.33	-	-	4.07	92	-	8
350 °C	10	4.43	8.33	-	-	4.07	92	-	8
400 °C	11	3.60	8.26	4.99	13.74	4.08	42	46	12
450 °C	16	0.81	8.32	5.02	13.75	4.07	17	66	17
500 °C	15	4.85	-	5.04	13.75	4.10	0	84	16

Zebrane w tabeli 16 parametry sieci wyznaczone dla nanocząstek magnetytu w funkcji temperatury wygrzewania pokazują, że transformacja z magnetytu do hematytu zachodzi

stopniowo. Dodatkowo, można wysunąć wniosek, że wartość naprężenia w nanocząstkach w wyniku wygrzewania maleje.

Nanocząstki magnetytu domieszkowane manganem

Wyniki przedstawione na rysunkach 28-29 nie wykazały wyższej odporności układu na utlenianie. Do badań stabilności temperaturowych postanowiono wykorzystać więc nanocząstki magnetytu domieszkowane manganem, kobaltem lub niklem. W tym celu wykonano serie próbek warstwowych, w których w warstwie przypowierzchniowej zastosowano ferryty domieszkowane np. manganem o zmiennej zawartości tego pierwiastka, czyli ogólnie $Mn_xFe_{3-x}O_4$, gdzie x - udział atomowy.



Rysunek 28. Dyfraktogramy nanocząstek domieszkowanych manganem przed i po wygrzewaniu w temp. 500 °C przez 24 godziny.

Na rysunku 28 przedstawiono dyfraktogramy ferrytowych nanocząstek warstwowych domieszkowanych manganem przed (A) i po wygrzewaniu w 500 °C (B), o zmiennej zawartości manganu oraz różnym umiejscowieniu ferrytu w nanocząstce. Wszystkie dyfraktogramy tej serii nanocząstek, bez względu na ilość podstawnika, przed wygrzewaniem złożone są z maksimum dyfrakcyjnych typowych dla struktury magnetytu/maghemitu, o czym świadczą zidentyfikowane piki na skali 2θ o indeksach Millera: (220), (311), (400), (422), (511), (440)²⁸⁸. Potwierdza to poprawnie przeprowadzoną syntezę i otrzymanie zamierzonej struktury. W panelu (B) zebrane są wyniki pomiarów XRD wykonanych na tych samych nanocząstkach po wygrzewaniu. W przypadku nanocząstek w których w warstwie

powierzchniowej zastosowano ferryt manganowy z domieszkowaniem na poziomie 0.6, 0.75, oraz 0.9 widma nie ulegają zmianie, czyli wyjściowa struktura krystaliczna jest zachowana. Świadczy to o stabilności temperaturowej tego związku i braku dodatkowych tlenków żelaza(III). Taka obserwacja sugeruje także, że domieszka w postaci jonów Mn^{2+} w spinelowej strukturze magnetytu indukuje odporność tego typu nanocząstek na utlenianie, a tym samym jest skuteczną ochroną magnetytowego rdzenia. Podobnie stabilnie zachowują się nanocząstki $Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4/Mn_{0.6}Fe_{2.4}O_4$. W odwróconym układzie warstw, gdzie manganowy ferryt jest otoczony warstwą magnetytu, nanocząstki ulegają utlenieniu do hematytu, co potwierdza obecność dodatkowych maksimów dyfrakcyjnych. W nanocząstkach w których jako warstwę powierzchniową zastosowano ferryt o molowym udziale manganu 1.5 mmol po wygrzewaniu, prócz hematytu i magnetytu, pojawia się niewielki udział MnO_2 o zidentyfikowanych indeksach Millera: (101) (111) (311) (402) (610)²⁸⁹. Tak istotna różnica w stabilności może wynikać z dużego udziału domieszki manganu w pierwotnej strukturze magnetytu, co wpływa na jej destabilizację, a w wyniku wygrzewania dochodzi do dodatkowej, energetycznie korzystnej transformacji i separacji tych związków. Świadczy o tym również jakościowa analiza widma wyjściowego badanych nanocząstek, gdyż zarejestrowane sygnały są znacznie bardziej poszerzone w porównaniu do pozostałych. Otrzymane dane dyfrakcyjne umożliwiły wyznaczenie rozmiaru komórek elementarnych magnetytu i hematytu (Tabela 17). Przed wygrzewaniem wyznaczone stałe sieci były większe niż po wygrzewaniu, co potwierdza zachodzące zmiany w ich strukturze i powolną transformację magnetytu do maghemitu. Rozmiar nanocząstek przed wygrzewaniem wahał się w zależności od rodzaju nanocząstek od 8 ± 1 do 12 ± 1 nm. Wygrzewanie spowodowało, że wartości te (w większości przypadków) znacznie wzrosły nawet do 24 nm, co obserwowano również we wcześniej opisanych eksperymentach.

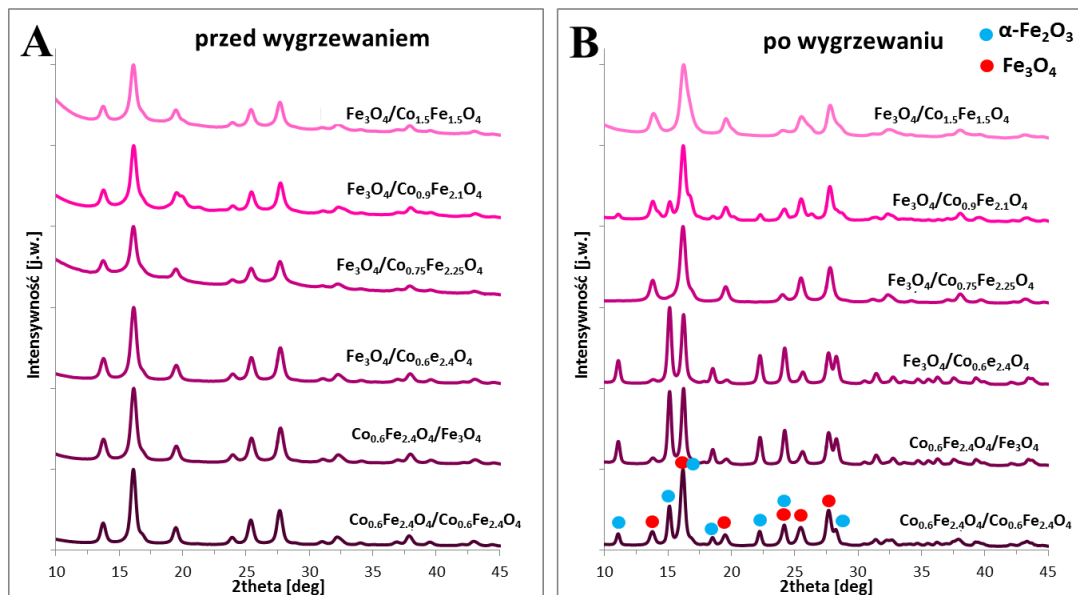
Tabela 17. Parametry fizykochemiczne kryształów nanocząstek magnetytu domieszkowanego manganem obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych, zestawione w seriach przed i po wygrzewaniu.

Nanocząstki	Rozmiar [nm] ±1	Naprężenie [10 ⁻³] ±0.05	Parametr sieci [Å] ±0.02 Fe ₃ O ₄ <i>a</i>	Parametr sieci [Å] ±0.02 α-Fe ₂ O ₃ <i>a</i> <i>c</i>	Fe ₃ O ₄ [%] ±0.5	α-Fe ₂ O ₃ [%] ±0.5	
Fe₃O₄/Mn_{0.6}Fe_{2.4}O₄	10	2.04	8.38	-		100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	14	5.05	8.34	5.03	13.72	90.9	9.1
Mn_{0.6}Fe_{2.4}O₄/Fe₃O₄	12	3.80	8.39	-		100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	21	0.94	8.32	5.03	13.65	24.0	76.0
Mn_{0.6}Fe_{2.4}O₄/Mn_{0.6}Fe_{2.4}O₄	12	4.48	8.39	-	-	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	13	2.02	8.33	-	-	100.0	0.0
Fe₃O₄/Mn_{0.75}Fe_{2.25}O₄	11	0.88	8.35	-	-	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	9	2.49	8.34	5.13	13.65	98.0	2.0
Fe₃O₄/Mn_{0.9}Fe_{2.1}O₄	11	1.51	8.35	-	-	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	13	1.65	8.29	-	-	100.0	0.0
Fe₃O₄/Mn_{1.5}Fe_{1.5}O₄	8	2.37	8.39	-	-	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	24	3.71	8.38	4.96	13.65	3.0	97.0

Analiza udziału fazowego magnetytu i hematytu przed i po wygrzewaniu potwierdza założenie, że nanocząstki z powierzchniową warstwą ferrytową są stabilniejsze (ponad 90% magnetytu po wygrzewaniu) w porównaniu do nanocząstek pokrytych magnetytem (tylko 24% magnetytu po wygrzewaniu). Najbardziej stabilne okazały się nanocząstki utworzone w obu warstwach (rdzeń i powłoka) wyłącznie z ferrytu manganowego. Zbyt duży udział manganu (x=1.5) w strukturze magnetytu przyspiesza jednak transformację do hematytu. W cząstkach o składzie Fe₃O₄/Mn_{1.5}Fe_{1.5}O₄ stwierdzono jedynie 3% magnetytu po wygrzewaniu. Wartości naprężenia sieci w kryształach różnią się w zależności od stopnia oraz umiejscowienia ferrytu manganowego. Wygrzewanie wpływa na zmianę wartości tego parametru w zależności od położenia ferrytu. W nanocząstkach, w których znajduje się on w warstwie zewnętrznej naprężenie maleje po wygrzewaniu. W odwrotnym układzie warstw wartość naprężenia po wygrzewaniu wzrasta.

Nanocząstki magentytu domieszkowane kobaltem

Do badań stabilności temperaturowych przygotowano również serię nanocząstek domieszkowanych kobaltem.



Rysunek 29. Dyfraktogramy nanocząstek domieszkowanych kobaltem przed i po wygrzewaniu w temperaturze 500 °C przez 24 godziny.

Rysunek 29 przedstawia dyfraktogramy nanocząstek ferrytowych domieszkowanych kobaltem (A) przed i po (B) wygrzewaniu w temperaturze 500 °C przez 24 godziny (B). Podobnie jak w przypadku nanocząstek domieszkowanych manganem, wszystkie dyfraktogramy sprzed wygrzewania charakteryzują się typowym dla struktury magentytu/maghemitu układem pików (panel A). Obserwacja ta potwierdza wbudowanie się kobaltu do spinelowej struktury magentytu bez jej zniekształcenia. W panelu (B) zestawione są wyniki XRD przeprowadzone dla nanocząstek tej serii po wygrzewaniu. W przypadku kobaltu jedynie nanocząstki o składzie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ nie uległy utlenieniu do hematytu. W pozostałych próbkach transformacja do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jest ewidentna, o czym świadczą pojawiające się maksima dyfrakcyjne opisane indeksami Millera: (012) (104) (113) (024) (214)²⁹⁰. Oznacza to, że dodatek kobaltu w strukturze magentytu nie chroni rdzenia przed utlenianiem tak efektywnie, jak opisywany w poprzednim podrozdziale mangan. Obliczone na podstawie zebranych danych XRD (tabela 18) rozmiary komórki elementarnej magentytu wahają się w granicach 8.35 do 8.40 ± 0.2 Å (nanocząstki niewygrzewane) oraz $8.31\text{-}8.39 \pm 0.2$ Å (nanocząstki po wygrzewaniu). Rozmiar nanocząstek przed wygrzewaniem, w zależności od ich rodzaju, wynosi od 8 ± 1 do 12 ± 1 nm. Po wygrzewaniu, średnice te znacznie

wzrosły (dla nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ oraz $\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ do odpowiednio 21 ± 1 oraz 24 ± 1 nm). W pozostałych przypadkach zmiana rozmiaru krystalitów nie jest tak widoczna. Różnica w rozmiarze tych dwóch typów nanocząstek związana może być z dominującym udziałem hematytu. W tym przypadku struktura hematytu stanowi powyżej 70% całej próbki i na podstawie tych właśnie sygnałów oszacowano rozmiar krystalitów. W pozostałych próbkach udział fazy hematytowej jest znacznie mniejszy, co pozwala wnioskować, że tak zaprojektowane nanocząstki są termicznie stabilniejsze.

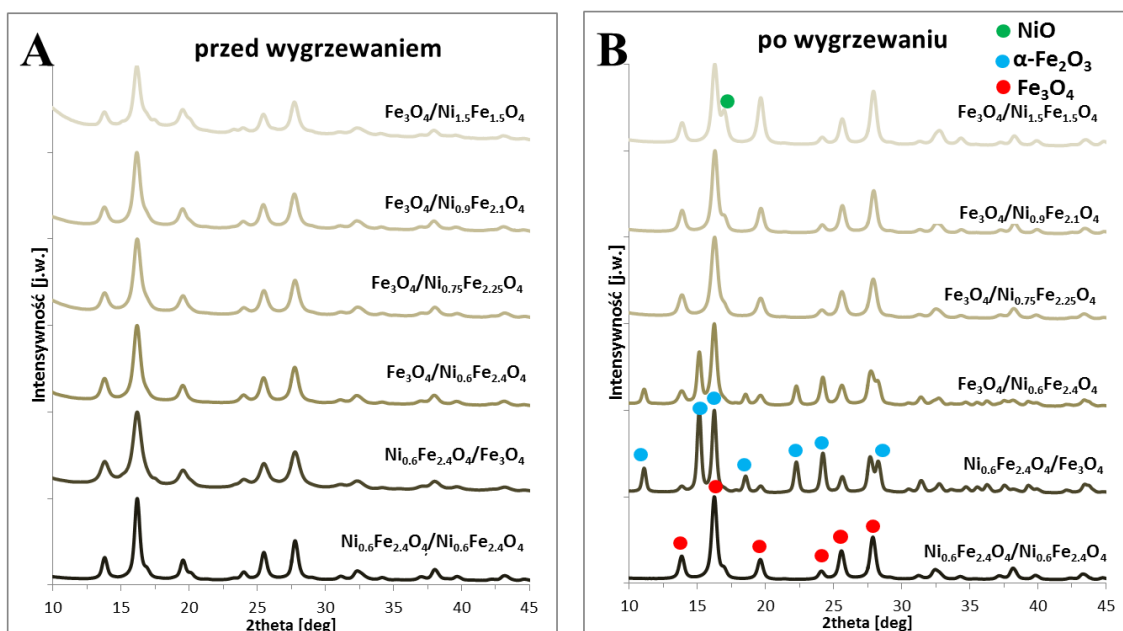
Tabela 18. Parametry fizykochemiczne kryształów nanocząstek magnetytu domieszkowanych kobaltem obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych, zestawione w seriach przed i po wygrzewaniu.

Typ nanocząstki	Rozmiar TEM [nm] ± 1	Rozmiar [nm] ± 1	Naprężenie [10^{-3}] ± 0.05	Parametr sieci [\AA] ± 0.02 Fe_3O_4 <i>a</i>	Parametr sieci [\AA] ± 0.02 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <i>a</i> <i>c</i>	Fe_3O_4 [%] ± 0.5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [%] ± 0.5
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	12	11	2.79	8.38	- -	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	14	21	5.74	8.31	5.03 13.72	11.9	88.1
$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	8	11	4.57	8.37	- -	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	11	24	7.32	8.35	5.03 13.72	18.6	81.4
$\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	12	12	1.90	8.40	- -	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	13	13	1.92	8.39	5.04 13.72	54.0	46.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	7	8	1.80	8.37	- -	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	16	16	3.85	8.36	5.03 13.72	80.0	20.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	17	10	1.61	8.37	- -	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	18	16	4.01	8.36	5.03 13.72	76.0	24.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	14	9	3.47	8.35	- -	100.0	0.0
Po wygrzewaniu w 500°C	15	9	7.47	8.38	- -	100.0	0.0

W przypadku nanocząstek ferrytowych domieszkowanych kobaltem wartości naprężeń w krystalitach wyznaczone są na podstawie dopasowania dyfraktogramów i w większości przypadków są niewielkie, ale po wygrzewaniu wzrastają. Może to być wynikiem tworzenia się nowej fazy, wpływającej na pojawianie się granic fazowych generujących niedopasowanie strukturalne i naprężenia w kryształach.

Nanocząstki magnetytu domieszkowane niklem

Ostatnią serią wykorzystaną do badań stabilności temperaturowych były nanocząstki domieszkowane niklem. Uzyskane dyfraktogramy nanocząstek przed i po wygrzewaniu w temperaturze 500 °C zestawiono na rysunku 30, a dane liczbowe opracowanych dyfraktogramów zamieszczono w tabeli 19.



Rysunek 30. Dyfraktogramy nanocząstek domieszkowanych niklem przed i powygrzewaniu w temperaturze 500 °C przez 24 godziny.

Zebrane na rysunku 30(A) dyfraktogramy wskazują, że podobnie jak w przypadkach kobaltu i manganu, domieszkowanie magnetytu niklem nie wpływa na zmianę jego spinelowej struktury krystalicznej. W każdym składzie otrzymano taką samą sekwencję pików dyfrakcyjnych, które są zgodne ze strukturą magnetytu²⁸⁸. Wygrzewanie tych próbek prowadzi jednak do pewnych zmian strukturalnych. Na podstawie porównania serii przed i po wygrzewaniu zauważyć można, że w nanocząstkach $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ pojawiły się dodatkowe sygnały, jednoznacznie świadczące o utlenieniu się rdzenia do hematytu ((012) (104) (113) (024) (214))²⁹⁰.

Śledząc zmiany intensywności refleksów pochodzących od różnych faz można stwierdzić, że im większy jest dodatek niklu, tym bardziej wzrasta odporność nanocząstek na utlenianie. Jednak zbyt duży udział niklu ($x=1.5$) powoduje pojawianie się sygnału, którego nie rejestrowano wcześniej. Dopasowano go do struktury regularnej (Fm3m) tlenku niklu (NiO)^{291,292}. Rozmiar komórki elementarnej odwróconego spinelu nanocząstek z dodatkiem niklu waha się w granicach od 8.35 ± 0.02 do 8.38 ± 0.02 Å, w zależności od stopnia

domieszkowania niklem (szczegóły w tabeli 19). W każdym z przypadków po wygrzewaniu w powietrzu rozmiar komórki elementarnej, maleje do wartości około $8.32 \pm 0.02 \text{ \AA}$, co jest efektem transformacji struktury magnetytu (8.39 \AA) do maghemitu (8.33 \AA)²⁸¹. Analiza ilościowa kształtu pików dyfrakcyjnych pozwala stwierdzić, że w większości przypadków wyznaczony rozmiar krystalitów tylko nieznacznie wzrasta (w granicy błędu pomiarowego). Jedynie w nanocząstkach $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ obserwujemy większą różnicę w rozmiarze kryształu (odpowiednio 7 nm przed, i 18 nm po wygrzewaniu). W dwóch przypadkach ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ oraz $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$) wyznaczono także duży procentowy udział hematytu (odpowiednio 72 ± 1 oraz $82 \pm 1\%$).

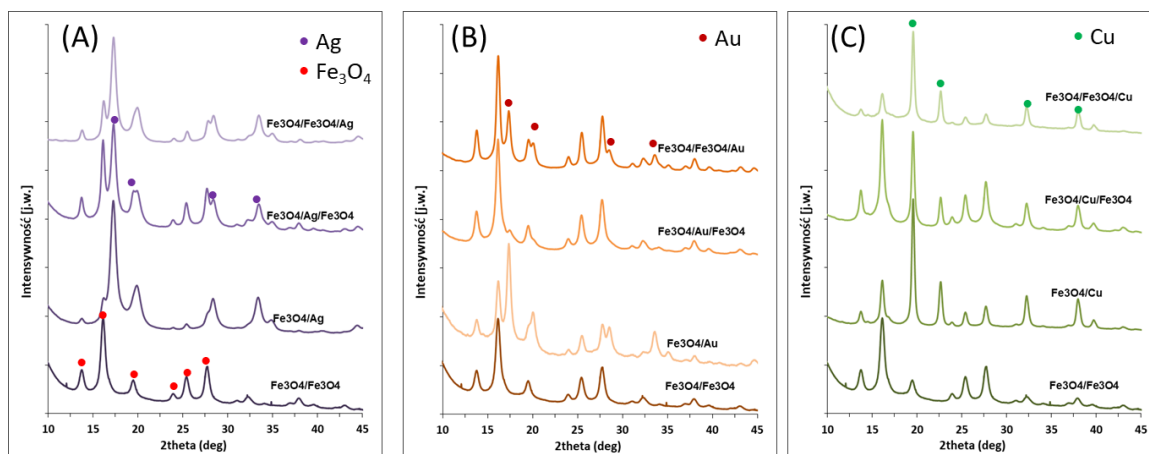
Tabela 19. Wyznaczone parametry fizykochemiczne kryształów nanocząstek magnetytu domieszkowanego niklem obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych, zestawione w seriach przed i po wygrzewaniu.

Typ nanocząstki	Rozmiar [nm] ± 1	Naprężenie [10^{-3}] ± 0.05	Parametr sieci [\AA] ± 0.02 Fe_3O_4 <i>a</i>	Parametr sieci [\AA] ± 0.02 α - Fe_2O_3 <i>a</i> <i>c</i>	Fe_3O_4 [%] ± 1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [%] ± 1	
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	10	1.64	8.37	-	-	100	0
Po wygrzewaniu w 500°C	12	2.07	8.32	5.04	13.72	28	72
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$	7	4.23	8.36	-	-	100	0
Po wygrzewaniu w 500°C	18	2.53	8.30	5.03	13.72	18	82
$\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$	12	3.18	8.35	-	-	100	0
Po wygrzewaniu w 500°C	12	2.68	8.32	-	-	100	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.75}\text{Fe}_{2.25}\text{O}_4$	9	3.53	8.36	-	-	100	0
Po wygrzewaniu w 500°C	10	1.84	8.32	-	-	100	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$	9	3.07	8.38	-	-	100	0
Po wygrzewaniu w 500°C	10	1.64	8.32	-	-	100	0
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	9	2.05	8.38	-	-	100	0
Po wygrzewaniu w 500°C	10	2.41	8.33	-	-	100	0

Przedstawione w tabeli 19 parametry naprężenia sieci w badanych nanocząstkach różnią się między sobą. Wartość naprężenia jest najwyższa w przypadku nanocząstek $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($4.23 \cdot 10^{-3}$), a najniższa dla kompozycji $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ ($1.64 \cdot 10^{-3}$). Proces wygrzewania w większości przypadków wpływa na zmniejszenie wartości tego parametru.

9.2.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi

Kolejna seria nanocząstek to układy typu rdzeń-powłoka lub warstwowe, w których jedną z warstw tworzą metale srebro, złoto lub miedź. Zarejestrowane dla takiej serii dyfraktogramy zestawiono na rysunku 31, a wyznaczone rozmiary krystalitów, naprężenie sieci, rozmiary komórek elementarnych oraz udział faz magnetytu i odpowiedniego metalu zaprezentowano w tabelach 20-21.



Rysunek 31. Dyfraktogramy nanocząstek typu rdzeń/łuska oraz warstwowych (A) z warstwami Ag; (B) z warstwami Au; (C) z warstwami Cu.

Analiza jakościowa pozwala stwierdzić, że zarejestrowane dyfraktogramy są bardziej złożone niż otrzymane w serii w której uzyskano morfologię warstwową ferrytów. Otrzymane sygnały są typowe dla spinelowej struktury magnetytu^{147,288} oraz fazy krystalicznej odpowiedniego metalu (Ag, Au lub Cu). Porównanie dyfraktogramów nanocząstek, w których dany metal znajduje się w środkowej, bądź ostatniej warstwie wykazuje wyraźną różnicę w stosunku intensywności sygnałów fazy krystalicznej magnetytu do danego metalu. Powyższa obserwacja potwierdza założoną warstwową naturę nanocząstek. Dodatkowe sygnały widoczne na dyfraktogramach we wszystkich seriach przypisać można indeksom Millera (111) (200) (220) (311)^{287,293}, odpowiadającym sieci fcc metalicznego srebra, złota lub miedzi. Refleksy te na rysunku 31 oznaczone są odpowiednimi kropkami. Pomimo analogicznej identyfikacji, piki położone są przy różnych wartościach kąta 2theta, co związane jest bezpośrednio z rozmiarem komórek elementarnych każdego metalu ($a_{\text{Ag}}=4,085 \text{ \AA}$, $a_{\text{Au}}= 4,0786 \text{ \AA}$, oraz $a_{\text{Cu}}= 3,6149 \text{ \AA}$ ^{294,295}). Umożliwia to jednoznaczną identyfikację metalu obecnego w próbce.

W przypadku omawianej serii również dane dyfrakcyjne posłużyły do obliczeń podstawowych parametrów sieci krystalicznych nanocząstek. Otrzymane wartości liczbowe

każdej z próbek zestawiono w tabeli 20. Rozmiar kryształitów był obliczany na podstawie pików magnetytu, a zatem z wyłączeniem powierzchni organicznej lub warstwy metalicznej. Stałe sieci wyliczono dla obydwu współistniejących faz. W celu pełniejszej analizy uzyskanych danych, w tabeli 20 zestawiono również rozmiary nanocząstek określone na podstawie zdjęć TEM.

Tabela 20. Parametry fizykochemiczne kryształów nanocząstek warstwowych obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych.

Nanocząstki	Rozmiar (TEM) [nm] ±1	Rozmiar (XRD) [nm] ±2	Parametr sieci [Å]±0.02		Napężenie [10 ⁻³] ±0.5
			Fe ₃ O ₄	Me	
Fe ₃ O ₄	8	9	8.37	-	6.7
Fe ₃ O ₄ /Cu	11	11	8.39	3.64	3.5
Fe ₃ O ₄ /Au	13	10	8.38	4.08	4.4
Fe ₃ O ₄ /Ag	11	11	8.40	4.10	3.0
Fe ₃ O ₄ /Cu/Fe ₃ O ₄	12	12	8.38	3.61	5.1
Fe ₃ O ₄ /Au/Fe ₃ O ₄	26	10	8.38	4.04	5.5
Fe ₃ O ₄ /Ag Fe ₃ O ₄	15	11	8.40	4.09	4.6
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄	11	11	8.36	-	4.1
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Cu	14	13	8.38	3.61	4.8
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Au	21	13	8.38	4.07	4.3
Fe ₃ O ₄ /Fe ₃ O ₄ /Ag	13	14	8.39	4.10	5.5

Na podstawie analizy zmiany średnich wielkości nanocząstek w seriach ponownie została potwierdzona idea warstwowego wzrostu. Uzyskane wartości z danych dyfrakcyjnych wskazują na wzrost ziaren skorelowany z ilością użytego prekursora tlenku żelaza(II, III). Jest to zgodne z założeniem, że w pierwszym etapie powstaje rdzeń nanocząstek, a następnie rosną powłoki na jego powierzchni. Przedstawiony w tabeli 20 średni rozmiar kryształitów obliczany jest na podstawie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących tylko od magnetytu bez uwzględnienia udziału warstwy metalicznej. Z tego powodu całkowita wielkość cząstek może być różna od tej identyfikowanej na podstawie zdjęć TEM. Parametry sieci fazy krystalicznej warstw metalicznych wyznaczone na podstawie XRD są również zgodne z wartościami literaturowymi tych metali^{294,295}. Wzrost liczbowy parametru opisującego napężenia sieci krystalicznej obliczonego z danych dyfrakcyjnych odzwierciedla wpływ dodatkowej warstwy na napężenia występujące w strukturze Fe₃O₄. Zaobserwowano, że w każdym przypadku obecność warstwy metalu na powierzchni nanocząstek powoduje zmniejszenie naprężeń w porównaniu do sytuacji, gdy metal znajduje się w międzywarstwie. Wyznaczona średnica rdzeni warstwowych nanocząstek to około 9 ± 1 nm. Dodanie każdej kolejnej warstwy skutkuje

sukcesywnym wzrostem rozmiaru krystalitów, zależnym od sposobu modyfikacji. Wielowarstwowe nanocząstki mają największy rozmiar ziaren. Obserwowana rozbieżność między wyznaczonymi wielkościami cząstek na podstawie analizy danych TEM i XRD spowodowana jest przede wszystkim różnicą w próbkowaniu i estymacji danych. Uzyskane z dyfraktogramów wartości są uśrednionym parametrem z dużej liczby cząstek, a podana wartość odnosi się tylko do części ferrytowej. Uśrednione wielkości z obrazowania metodą TEM uzyskiwane są ze względnie małej liczby cząstek (około 100) i są niezależnie od składu warstw. Ponieważ identyfikowana morfologia jest do siebie zbliżona, podawane wartości uwzględniają całą nanocząstkę bez względu na jej wewnętrzną budowę. Ponadto znaczący wpływ na szerokość pików w pomiarach dyfrakcyjnych ma finalny estymowany rozmiar nanocząstek. Poszerzenie może jednak wynikać nie tylko z wielkości nanocząstek, ale również może być efektem innych czynników wpływających na kształt sygnału. Między innymi należy do nich zaliczyć: naprężenie strukturalne, zaburzenia krystaliczne, dyslokacje, niejednorodność rozmiaru i rozkład składu chemicznego oraz specyfika aparatury, itp.^{255,296}. Mimo to, wartości zestawione w tabeli 20 nie odbiegają znacznie od siebie, szczególnie w przypadku nanocząstek z zewnętrzną warstwą metaliczną. Biorąc to wszystko pod uwagę, należy zauważyć, że dane dyfrakcyjne mogą być traktowane jedynie jako wielkości szacunkowe lub wskazujące pewne trendy.

Na podstawie analizy ilościowej dyfraktogramów oszacowano również procentowy udział fazy Fe_3O_4 i poszczególnych metali. Uzyskane dane liczbowe wraz z wartościami wyliczonymi na podstawie pomiarów EDX zestawiono w tabeli 21.

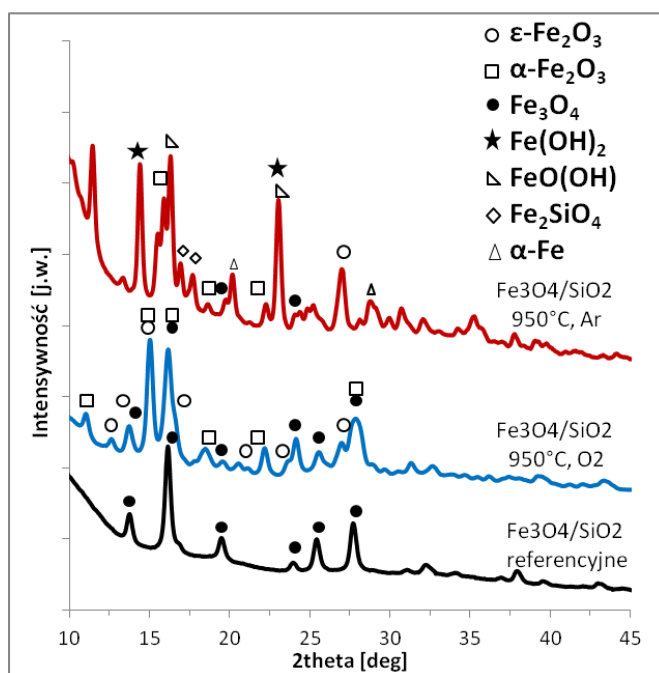
Tabela 21. Udział procentowy żelaza i odpowiedniego metalu w nanocząstkach oszacowany na podstawie danych EDX, oraz procentowy udział faz magnetytu i metalu wyznaczony na podstawie danych dyfrakcyjnych.

Nanocząstki	EDX		XRD	
	Fe [%]±2	Me [%]±2	Fe_3O_4 [%]±1	Me [%]±1
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$	82	18	84	16
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	96	4	93	7
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	61	39	79	21
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	80	20	90	10
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	99	1	99	1
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	80	20	79	21
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$	46	61	41	59
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$	88	12	98	2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$	43	57	40	60

Porównując ilościowe dane EDX oraz XRD należy zauważyć, iż skład pierwiastkowy uzyskany techniką XRD najczęściej niedoszacowuje procentowej zawartości warstwy metalicznej. Wynika to częściowo z faktu, iż identyfikowanie fazy krystalicznej możliwe jest tylko wtedy, gdy struktura ta spełnia progową wartość szacowaną na około 5% całej objętości próbki. Ponadto, XRD wykrywa jedynie określoną fazę krystaliczną bez uwzględniania rozpraszania dyfuzyjnego i faz bezpostaciowych²⁵⁵. W analizie EDX każdy atom identyfikowany jest bez względu na jego postać krystaliczną. Zatem uzyskane wyniki nie są sprzeczne.

9.2.4 Otrzymywanie ϵ - Fe_2O_3 z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki

Odpowiednio przeprowadzone wygrzewanie może spowodować transformację nanocząstek magnetytu do rzadkiej formy tlenku żelaza - ϵ - Fe_2O_3 . Zgodnie z literaturą powstanie formy ϵ - Fe_2O_3 jest możliwe tylko w przypadku układów typu rdzeń/łuska. Przygotowane nanocząstki pokryte ditlenkiem krzemu poddano działaniu wysokiej temperatury. Wykonano więc pomiary dyfrakcyjne wybranych próbek przed i po działaniu wysokich temperatur. Uzyskane dyfraktogramy umieszczono na rysunku 32, a obliczone na ich podstawie parametry sieci zestawiono w tabeli 22.



Rysunek 32. Dyfraktogramy nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki przed i powyrzewnaniu w 950 °C.

Dyfraktogram referencyjnych warstwowych nanocząstek magnetytu pokrytego warstwą SiO₂ i nie poddanych procesowi wygrzewania składa się tylko z pików typowych dla struktury odwróconego spinelu magnetytu/maghemitu. Średnicę krystalitów w tych cząstkach oszacowano na około 15±1 nm, a wyznaczony rozmiar komórki elementarnej to 8.37±0.02 Å, co jest zgodne z prezentowanymi wcześniej danymi literaturowymi²⁸⁰. W wyniku wygrzewania nanocząstek w powietrzu obserwuje się poszerzenie maksimum dyfrakcyjnych oraz pojawienie się dodatkowych refleksów. Dopasowanie metodą Rietvelda pozwoliło na identyfikację dwóch faz: α-Fe₂O₃ oraz ε-Fe₂O₃, których udział procentowy to 53±1 % (α-Fe₂O₃) oraz 47±1 % (ε-Fe₂O₃), szczegóły w tabeli 22. Wyznaczone parametry sieci to 5.04±0.2 Å oraz 13.72±0.2 Å, co odpowiada danym literaturowym α-Fe₂O₃ (a=5.038 Å, c=13.772)¹⁰⁰. Jak już zostało to opisane w części teoretycznej pracy, ε-Fe₂O₃ krystalizuje w strukturze ortorombowej, w której parametry komórki elementarnej mają wymiary a=5.095Å, b=8.789 Å, c=9.437 Å^{252,297,298}. Zarejestrowanym na dyfraktogramie pikom można przypisać więc indeksy Millera (1 1 2) (0 1 3) (1 2 2) (2 0 1) (0 1 5) (1 1 5) (2 0 5)²⁹⁹⁻³⁰¹ odpowiadające takiej właśnie formie krystalicznej. Nanocząstki wygrzewane w atmosferze argonu mają jeszcze bardziej skomplikowany dyfraktogram, w którym udało się zidentyfikować piki należące do różnych form tlenków żelaza. Refleksów charakterystycznych dla ε-Fe₂O₃ jednak nie uzyskano.

Tabela 22. Parametry fizykochemiczne kryształów nanocząstek z warstwą krzemionki obliczone na podstawie danych dyfrakcyjnych.

Nanocząstki	Rozmiar [nm] ±1	Naprężenie [10 ⁻³] ±0.5	Parametr sieci a [Å]±0.02	Fe ₃ O ₄ [%] ±1	α-Fe ₂ O ₃ [%] ±1	ε-Fe ₂ O ₃ [%] ±1
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ referencyjne	15	2.32	8.37	100	-	-
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ 950°C, O ₂	13(α) 9 (ε)	2.19 (α) 3.18 (ε)	5.04 (α) 5.09 (ε)	-	53	47
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ 950°C, Ar	Mieszanina wielu faz					

Wyniki zaprezentowane na rysunku 32 i w tabeli 22 wyniki świadczą o uzyskaniu ε-Fe₂O₃ na poziomie 47% całości próbki tylko w przypadku wygrzewania w powietrzu. W porównaniu do dostępnych danych literaturowych jest to bardzo dobry wynik, ponieważ faza ε-Fe₂O₃ jest mało stabilna i zwykle uzyskiwano znacznie mniejszy jej udział^{111,302}.

9.2.5 Podsumowanie

Z zaprezentowanych w tym rozdziale danych dyfrakcyjnych wybranych serii nanocząstek oraz obliczonych na ich podstawie parametrów fizykochemicznych uzyskanych nanokrystalitów można sformułować następujące wnioski:

- we wszystkich uzyskanych typach nanocząstek, niezależnie od zastosowanych modyfikacji, parametr sieci jest zbliżony (w granicy błędu) do wartości teoretycznej typowej dla objętościowej struktury magnetytu lub maghemitu, która wynosi odpowiednio 8.39Å i 8.35Å;

- rozmiary powstających krystalitów różnią się w zależności od rodzaju użytego surfaktantu, dodatku metalicznej warstwy powierzchniowej, czy też zastosowania domieszki innego pierwiastka;

- nanocząstki czystego magnetytu ulegają utlenieniu do hematytu w temperaturze powyżej 400 °C, a utworzenie ochronnej warstwy srebra nie zmniejsza dostatecznie tego efektu, co może być spowodowane tym, że utworzona warstwa nie jest dostatecznie szczelna;

- podstawienie części żelaza jonami Mn^{2+} , Co^{2+} lub Ni^{2+} w magnetycie nie zaburza wzrostu struktury krystalicznej odwróconego spinelu. Dodatek w odpowiedniej ilości pierwiastków takich jak mangan lub nikiel pozwala na ograniczenie efektu utleniania do hematytu nawet w 500°C;

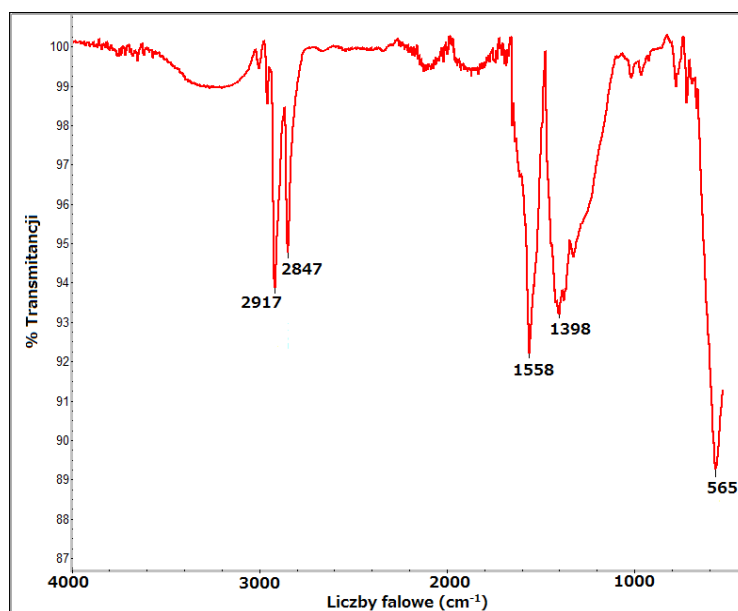
- w efekcie wygrzewania nanocząstek domieszkowanych kobaltem, manganem lub niklem pojawiać się mogą dodatkowe fazy typowe dla tych tlenków (zaobserwowano obecność tlenków NiO oraz MnO_2);

- analiza danych XRD nanocząstek na których próbowano utworzyć warstwy metaliczne na powierzchni rdzenia - magnetytu potwierdzają ich warstwową morfologię. Otrzymane dyfraktogramy składają się z pików typowych dla magnetytu, jak i również użytego metalu (srebra, złota lub miedzi). Szacowany udział poszczególnych faz zbliżony jest do wartości uzyskanych na podstawie danych EDX.

- potwierdzono uzyskanie nanocząstek tlenku ϵ - Fe_2O_3 o rozmiarze około 9 ± 1 nm poprzez wygrzewanie magnetytu otoczonego warstwą krzemionki. Przeprowadzone badania pokazały, że obecność warstwy krzemionkowej jest koniecznym czynnikiem pozwalającym na otrzymanie fazy ϵ , co jest zgodne z literaturą¹⁰⁰.

9.3. Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z technik umożliwiającą analizę modyfikacji powierzchni nanostruktur. Pozwala ona nie tylko na jakościowe stwierdzenie obecności lub braku grup funkcyjnych związanych z konkretnymi związkami chemicznymi, ale również na przeprowadzenie porównawczej analizy ilościowej, w której intensywność danego pasma może odzwierciedlać np. ilość obecnego surfaktantu. Przykładowe analizy IR przedstawiono na rysunkach 33-37. W celu zachowania przejrzystości pracy, widma IR zestawiono jedynie dla wybranych nanocząstek pochodzących z różnych metod ich modyfikacji. Pozostałe uzyskane w trakcie badań widma, są zbieżne lub zgodne z przedstawionymi przykładami. W celu systematycznej obserwacji zmian w widmach IR jako pierwsze zaprezentowano widmo nanocząstek magnetytu uzyskanego w standardowej procedurze rozkładu termicznego acetyloacetonianu żelaza (III) (rysunek 33).

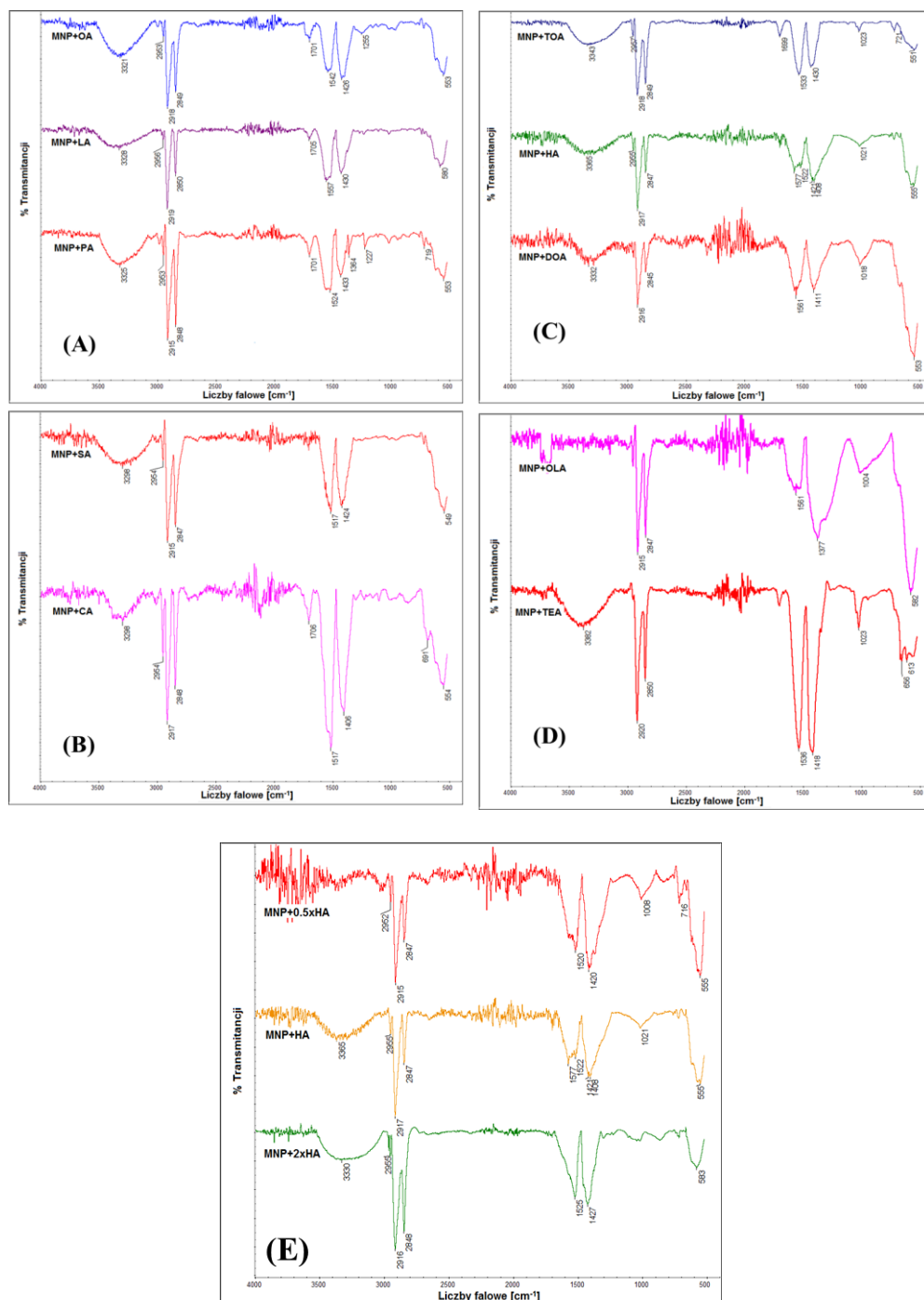


Rysunek 33. Widmo IR nanocząstek magnetytu otrzymanych z rozkładu termicznego acetyloacetonianu żelaza (III).

W widmie zaprezentowanym na rysunku 33, można wyróżnić trzy najistotniejsze pasma. Pierwsze z nich znajduje się przy 565 cm^{-1} i świadczy o obecności wiązań Fe-O w magnetycie¹²⁹. Kolejne dwa intensywne sygnały w okolicach 1398 i 1559 cm^{-1} pochodzą od drgań grup karboksylanowych COO^- w acetyloacetonianie żelaza(III) i kwasu oleinowego. Pasma przy 2847 cm^{-1} i 2917 cm^{-1} związane są z obecnością drgań rozciągających C-H w surfaktantach³⁰³.

9.3.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu

Widma w podczerwieni ATR/FT-IR nanocząstek magnetytu otoczonych różnymi surfaktantami zestawiono w pięciu panelach (A-E) na rysunku 34.

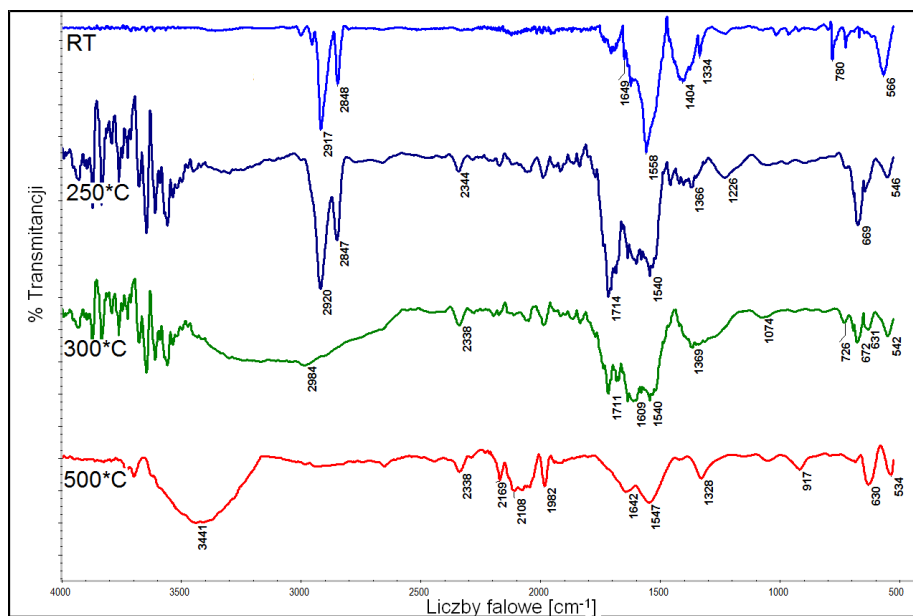


Rysunek 34. Widma IR nanocząstek uzyskanych w syntezach, w których nastąpiła wymiana surfaktatnu.

Wszystkie widma IR zaprezentowane na tym rysunku są typowymi widmami obserwowanymi dla nanocząstek magnetytu otoczonych długołańcuchowymi związkami organicznymi. Intensywne pasma widoczne w zakresie $551\text{-}583\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają wiązaniom Fe-O w magnetycie i maghemicie³⁰⁴. Ponadto, widma te posiadają sygnały pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-H w zakresie $2919\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ oraz anionów karboksylanowych i grup alkilowych w obszarze $1577\text{-}1398\text{ cm}^{-1}$, które związane są z obecnością poszczególnych surfaktantów i pozostałości po prekursorze acetyloacetonianie żelaza(III). W przypadku nanocząstek otoczonych pierwszorzędowymi aminami, pasma typowe dla wiązań rozciągających C-N widoczne są przy liczbach falowych $1020\text{-}1049\text{ cm}^{-1}$ ³⁰³. Widma przedstawione na rysunku 34E pokazują różnicę we względnej intensywności sygnałów powstających w wyniku drgań grup C-H oraz Fe-O zależnej od ilości użytej w syntezie heksyloaminy w stosunku do prekursora rdzenia. Przy relatywnie niskim stężeniu heksyloaminy (MNP+0.5xHA) intensywność wspomnianych sygnałów jest prawie jednakowa, natomiast większy udział surfaktantu (MNP+2xHA) powoduje wzrost udziału ostrych pasm w zakresie $2916\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$, które są bardziej intensywne niż pasma odpowiadające drganiom wiązań Fe-O.

9.3.2 Wpływ temperatury na właściwości nanocząstek ferrytowych

Pomiary IR nanocząstek przed i po procesie wygrzewania uzupełniają analizę powierzchni wykonaną za pomocą innych metod. Na rysunkach 35-38 zestawiono serie wygrzewanych nanocząstek o różnej budowie rdzenia. Znajdują się tu niemodyfikowane nanocząstki magnetytu, rdzenie pokryte srebrem oraz magnetyt domieszkowany w różnym stopniu metalami z grupy 3d: kobaltem, manganem i niklem. Ponieważ w przypadku każdej serii ferrytów z tymi metalami widma są do siebie bardzo podobne, więc na rysunku 37 zaprezentowano jedynie widma IR nanocząstek domieszkowanych manganem.

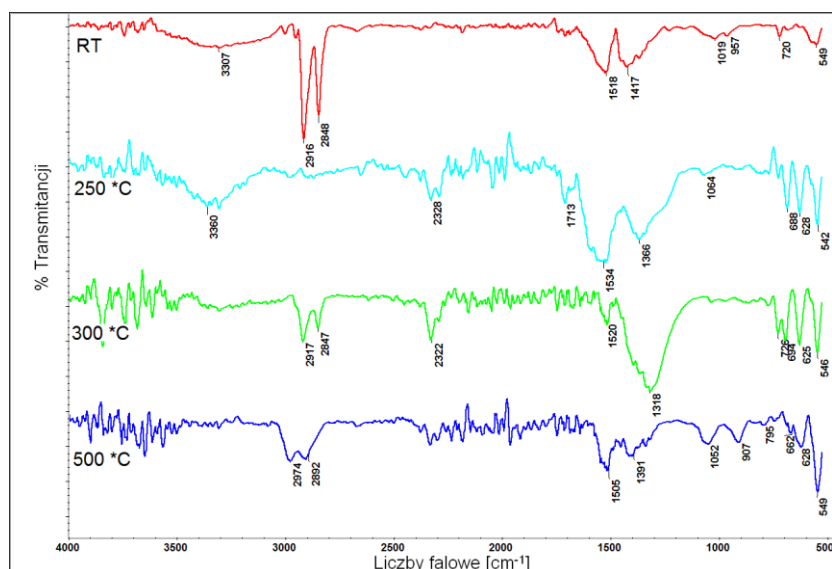


Rysunek 35. Widma w podczerwieni nanocząstek magnetytu w temperaturze pokojowej (RT) i po wygrzewaniu w temperaturach 250, 300 oraz 500 °C.

Na rysunku 35 przedstawiono widma nanocząstek magnetytu otrzymanych w wyniku rozkładu termicznego acetyloacetonianu żelaza(III) przed wygrzewaniem oraz poddanych działaniu wysokiej temperatury 250°C, 300°C oraz 500°C. Porównując dane uzyskane przed i po obróbce termicznej można zauważyć, że w wyniku działania wysokiej temperatury następuje rozpad warstwy organicznej. W próbce przed wygrzewaniem występują dwa intensywne pasma w zakresie długości fal 2910 - 2850 cm⁻¹, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-H w warstwie organicznej oraz pasma od 1330 do 1650 cm⁻¹, będące efektem obecności rozciągających drgań C=O. W widmach nanocząstek wygrzewanych do 250 °C pasma te są zachowane, natomiast w wyższych temperaturach obserwuje się systematyczne zmniejszanie intensywności, co może świadczyć o dekarboksylacji i odparowaniu bądź rozkładzie składników organicznych próbek. Na wszystkich prezentowanych widmach pojawiają się również niewielkie sygnały w zakresie 500-1000 cm⁻¹, które pochodzą przede wszystkim od wiązań Fe-O w różnych tlenkach żelaza innych niż magnetyt. Na zarejestrowanym widmie IR nanocząstek niewygrzewanych obecny jest sygnał przy 566 cm⁻¹ świadczący o obecności magnetytu²⁵⁸. W kolejnym widmie pasmo to przesuwa się w kierunku niższych liczb falowych (546 cm⁻¹), co sugeruje utlenianie do hematytu²⁵⁸. Dodatkowo przy 669 cm⁻¹ pojawia się intensywne pasmo, wynikające z obecności maghemitu. W następnych widmach zarejestrowanych dla nanocząstek wygrzewanych w 300°C i 500°C również widzimy pasma typowe dla maghemitu i hematytu oraz dodatkowe przy 726 cm⁻¹ i 917 cm⁻¹, będące efektem obecności odpowiednio lepidokrokitu oraz getytu³⁰⁴. Ponieważ są to

jedynie analizy powierzchniowe, to ze względu na ich zbyt mały udział procentowy w masie próbki, tlenki te nie są widoczne w żadnych innych pomiarach.

Podobne badania temperaturowe zostały przeprowadzone także dla nanocząstek magnetytu otrzymywanych przez współstrącanie żelaza(II) i (III) w środowisku zasadowym²⁹⁰. W przypadku tej serii nanocząstek po wygrzewaniu, również zaobserwowano podobne zmiany przebiegu widm sugerujące powierzchniowe utlenianie się nanocząstek do innych tlenków żelaza. Z tego też powodu nie zamieszczono ich w niniejszej pracy.

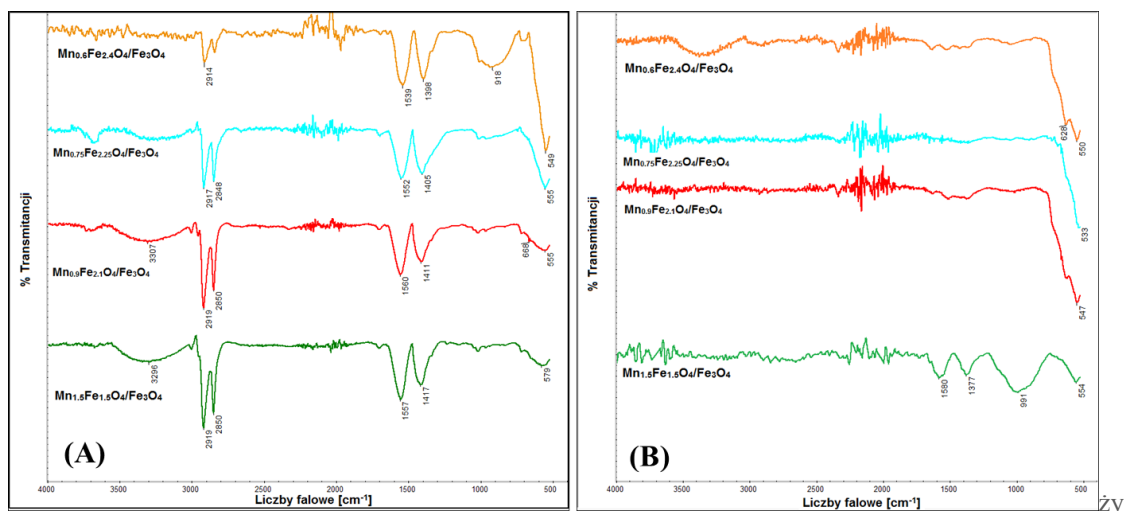


Rysunek 36. Widma IR nanocząstek magnetytu otoczonych srebrem przed i po wygrzewaniu w temperaturach 250, 300 oraz 500 °C.

Rysunek 36 przedstawia widma FT-IR nanocząstek otoczonych warstwą srebra przed oraz po wygrzewaniu w temperaturach 250°C, 300°C oraz 500°C. Również w tej serii zachodzące zmiany widm potwierdzają powolny rozpad warstwy organicznej obecnej na powierzchni nanocząstek, będący efektem działania podwyższonej temperatury. Pasma odpowiadające wiązaniom C-H oraz C=O (zakres 1330 – 1650 cm⁻¹) są jednak wciąż widoczne, nawet po wygrzewaniu w 500 °C. Sygnały odpowiadające wiązaniom Fe-O w różnych tlenkach żelaza są identyfikowane we wszystkich zaprezentowanych widmach. Na podstawie położenia oraz intensywności pasm poniżej 1000 cm⁻¹ można stwierdzić temperaturowe utlenianie się nanocząstek z tej serii do: maghemitu, getytu i lepidokrokitu.

Nanocząstki magentytu domieszkowane manganem, kobaltem lub niklem

Na rysunku 37 zestawiono widma IR zarejestrowane dla nanocząstek magentytu domieszkowanego manganem przed (A) i po wygrzewaniu (B) w powietrzu. Uzyskane widma IR nanocząstek domieszkowanych niklem i kobaltem były analogiczne, zatem w celu zachowania klarowności rysunku zdecydowano nie zamieszczać ich w zestawieniu.



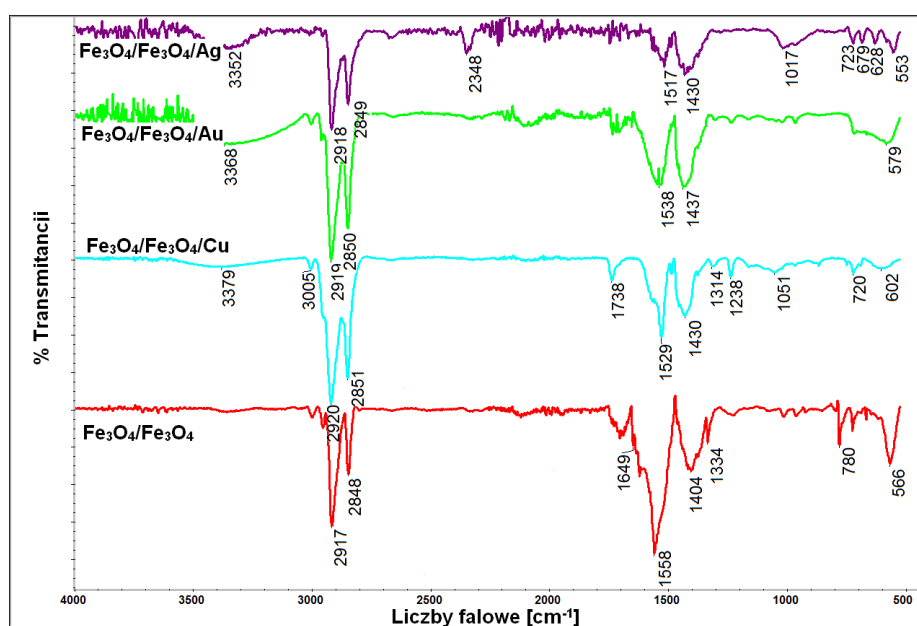
Rysunek 37. Widma IR nanocząstek magentytu domieszkowanych manganem przed (A) i po wygrzewaniu (B).

Wszystkie typy nanocząstek domieszkowanych manganem, niezależnie od stopnia domieszkowania i jego umiejscowienia (w rdzeniu lub warstwie powierzchniowej), przed procesem wygrzewania dają widma typowe dla nanocząstek magentytu wytwarzanego metodą rozkładu termicznego z acetyloacetonianu żelaza(III). Po wygrzewaniu, powierzchniowa warstwa organiczna ulega całkowitej degradacji w każdym przypadku. Pozostają jedynie intensywne pasma w okolicy $533\text{--}554\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od wiązań Fe-O, będące prawdopodobnie mieszaniną drgań pochodzących od wiązań obecnych w magneście i hematycie³⁰⁴. Możliwe jest, że w paśmie tym mają swój udział również wiązania Mn-O z tlenku manganu, gdyż drgania tych wiązań rejestrowane są przy 538 cm^{-1} ³⁰⁵. Jednoznaczne określenie czy pasma z zakresu $533\text{--}554\text{ cm}^{-1}$ pochodzą od drgań Fe-O w magneście czy hematycie jest jednak niejednoznaczne. Pasma odnoszące się do wiązań Fe-O w magneście, pojawiają się przy 570 cm^{-1} , a w hematycie przy 540 cm^{-1} . W przypadku zarejestrowanych widm po wygrzewaniu sygnały są rejestrowane odpowiednio przy $550, 533, 547$ oraz 554 cm^{-1} . W widmach nanocząstek $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ widoczne są ponadto mało intensywne pasma w okolicy 628 cm^{-1} , co może sugerować obecność wiązań Fe-O z maghemitu²⁵⁸. W przypadku tej serii nanocząstek nie zaobserwowano ewidentnej

transformacji do hematytu, jednak widmo nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ posiada intensywne pasmo przy 991 cm^{-1} , które może być wynikiem obecności wiązań O-H w lepidokrokie³⁰⁶.

9.3.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi

Powierzchniową modyfikację nanocząstek z warstwami metalicznymi zbadano również techniką spektroskopii w podczerwieni. Ze względu na bardzo zbliżony układ pasm absorpcyjnych we wszystkich uzyskanych widmach dla przejrzystości pracy zestawiono widma nanocząstek warstwowych, w których metal stanowił warstwę zewnętrzną.



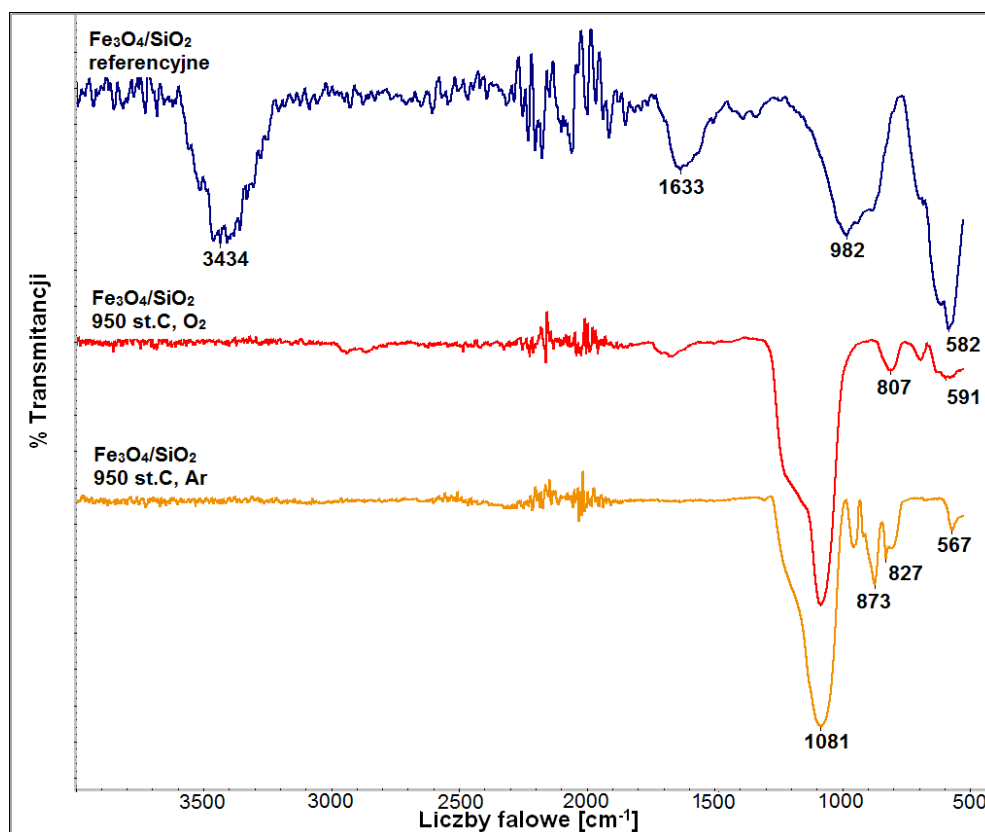
Rysunek 38. Widma IR wybranych nanocząstek warstwowych pokrytych warstwą srebra, złota, lub miedzi.

Rysunek 38 przedstawia wybrane widma FTIR nanocząstek warstwowych z zewnętrznymi warstwami utworzonymi ze srebra, złota, miedzi lub magnetytu. Na wszystkich widmach widoczne są sygnały o różnej intensywności typowe dla wiązań Fe-O pochodzących z tlenków żelaza (tabela 2, rozdział 8.2.3). Widoczne są tu również pasma świadczące o obecności związków organicznych użytych podczas syntezy. Sygnały przy $2920\text{--}2851\text{ cm}^{-1}$ związane są z drganiami rozciągającymi wiązań C-H w łańcuchach alifatycznych kwasu oleinowego oraz aminy oleinowej. Bardzo charakterystyczne pasmo przy $1404\text{--}1564\text{ cm}^{-1}$ wynika z obecności grup acetyloacetonianowych³⁰³, a te przy 3325 cm^{-1} z drgań –O-H zaadsorbowanej wody. Widmo nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ posiada dodatkowo słaby sygnał przy około 630 cm^{-1} , który może sugerować utlenianie magnetytu do maghemitu³⁰⁶. Mało intensywne pasmo widoczne przy 2348 cm^{-1} związane jest z grupami NH^+ obecnymi na

powierzchni nanocząstek. Widma nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ mają dodatkowe pasma w obszarze $1017\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, co może sugerować częściowe utlenianie się powierzchni nanocząstek do lepidokrokitu^{304,306}. Sygnały obecne przy 1238 cm^{-1} (obserwowane w widmie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$) są typowe dla wiązań rozciągających C-O w ugrupowaniu Ar-O-Ar z eteru difenyłowego, a pasmo przy 1738 cm^{-1} może być spowodowane obecnością drgań rozciągających C=O.

9.3.4 Otrzymywanie $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki

Nanocząstki Fe_3O_4 z powierzchniową warstwą SiO_2 w wyniku działania wysokiej temperatury przechodzą transformację do innych form tlenku żelaza. Zarejestrowano więc widma IR przed wygrzewaniem i po tym procesie. Szczegóły przebiegu analizy opisano w rozdziale 8.2.4. Uzyskane widma przedstawiono na rysunku 39.



Rysunek 39. Widma IR nanocząstek otoczonych krzemionką przed i po wygrzewaniu (odpowiednio w tlenie i argonie).

Na przedstawionych widmach, widoczne są pasma potwierdzające obecność wiązań Fe-O w magnetycie ($567\text{-}591\text{ cm}^{-1}$), które są szczególnie intensywne w próbce przed wygrzewaniem. W przypadku nanocząstek referencyjnych pojawia się kolejne pasmo przy 982 cm^{-1} i związane jest ono z obecnością wiązań Si-O-H w krzemionce³⁰⁷. Pasma przy 1633

cm^{-1} oraz 3434 cm^{-1} można przypisać drganiom wiązań O-H w wodzie. Widmo uzyskane dla nanocząstek poddanych procesowi wygrzewania w środowiskach zarówno tlenowym jak i beztlenowym pokazują dodatkowe pasma przy $807\text{-}873 \text{ cm}^{-1}$, które odpowiadają wiązaniom Fe-O oraz O-H w getycie²⁵⁸. Intensywne pasma zarejestrowane przy 1081 cm^{-1} przypisuje się obecności wiązań Si-O-Si w warstwie krzemionki³⁰⁸. Świadczy to o niezmienności tej warstwy nawet podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze. Obserwowana jest jedynie transformacja wiązań Si-O-H do Si-O-Si.

9.3.5 Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych analiz FT-IR wybranych typów nanocząstek można sformułować następujące wnioski:

- możliwe jest określenie nie tylko rodzaju użytego surfaktantu, ale również stopnia utlenienia nieorganicznego rdzenia;
- w wyniku wygrzewania nanocząstek magnetytu do temperatury $500 \text{ }^\circ\text{C}$ warstwa organiczna pełniąca rolę surfaktantu ulega całkowitej degradacji;
- obecność warstwy metalicznej na powierzchni magnetytowego rdzenia nie wpływa istotnie na skład warstwy organicznej.
- widma IR potwierdzają temperaturową transformację magnetytu oraz niezmienną warstwę krzemionki na powierzchni nanocząstek magnetytu. Warstwa ta nie ulega transformacji w wyniku wygrzewania do temperatury $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

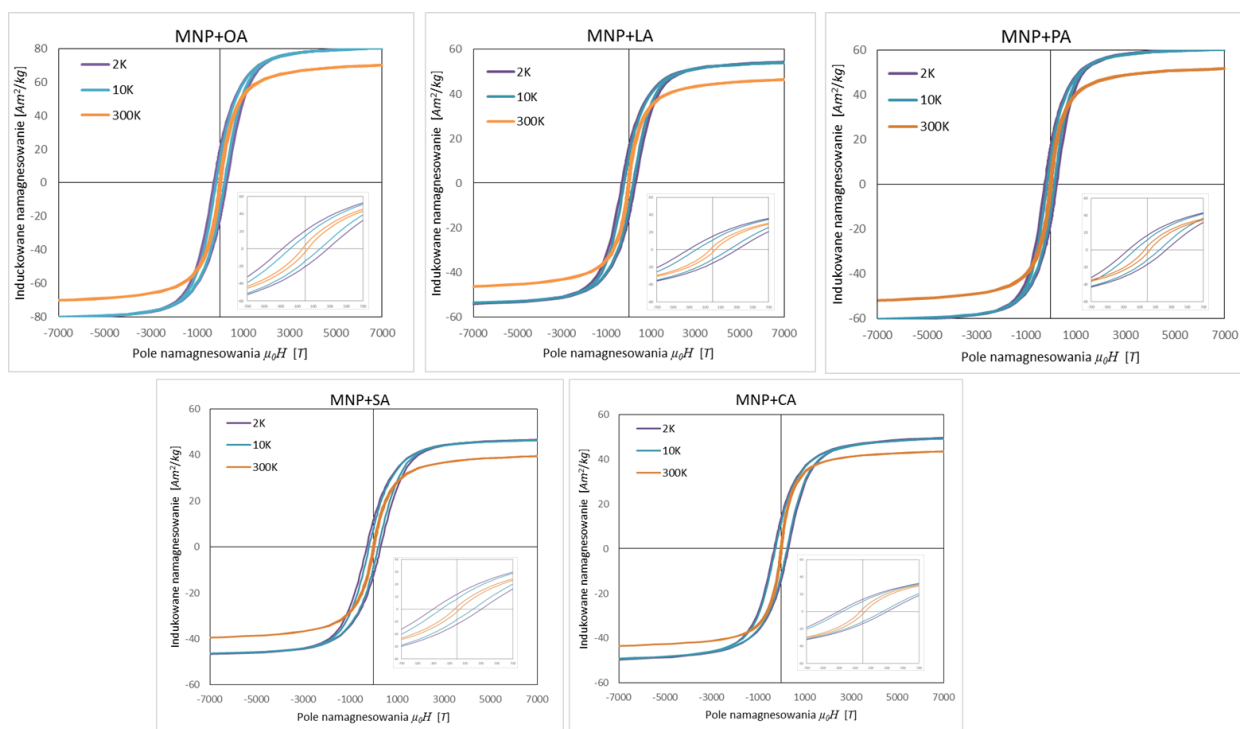
9.4. Pomiary namagnesowania FC/ZFC i krzywe histerezy

Do pełnego opisu cech fizykochemicznych nanocząstek wykazujących właściwości magnetyczne istotne są nie tylko morfologia, rozmiar i struktura krystaliczna, ale również odpowiedź magnetyczna układu na zewnętrzne pole magnetyczne. Wszystkie te parametry podlegają zmianom zależnym od zastosowanego procesu preparatyki oraz czynników zewnętrznych jakim poddawane były nanocząstki. Natomiast stan magnetyczny otrzymanego układu bardzo silnie determinuje jego potencjalne zastosowanie. Właściwości magnetyczne opisywanych serii nanocząstek scharakteryzowano za pomocą dwóch technik: magnetometrii (VSM) oraz spektroskopii Mössbauera (MS). Na podstawie zarejestrowanych krzywych namagnesowania (FC/ZFC) oraz krzywych histerezy wybranych próbek wyznaczono najważniejsze parametry charakteryzujące materiały magnetyczne takie jak: temperatura blokowania superparamagnetycznego (T_B), pozostałość magnetyczna (M_{rs}), nasycenie magnetyczne (M_s) oraz pole koercji (H_c). Wartości liczbowe tych parametrów zebrano i przedstawiono w tabelach 23-25. Pętle histerezy nanocząstek wykonano w trzech

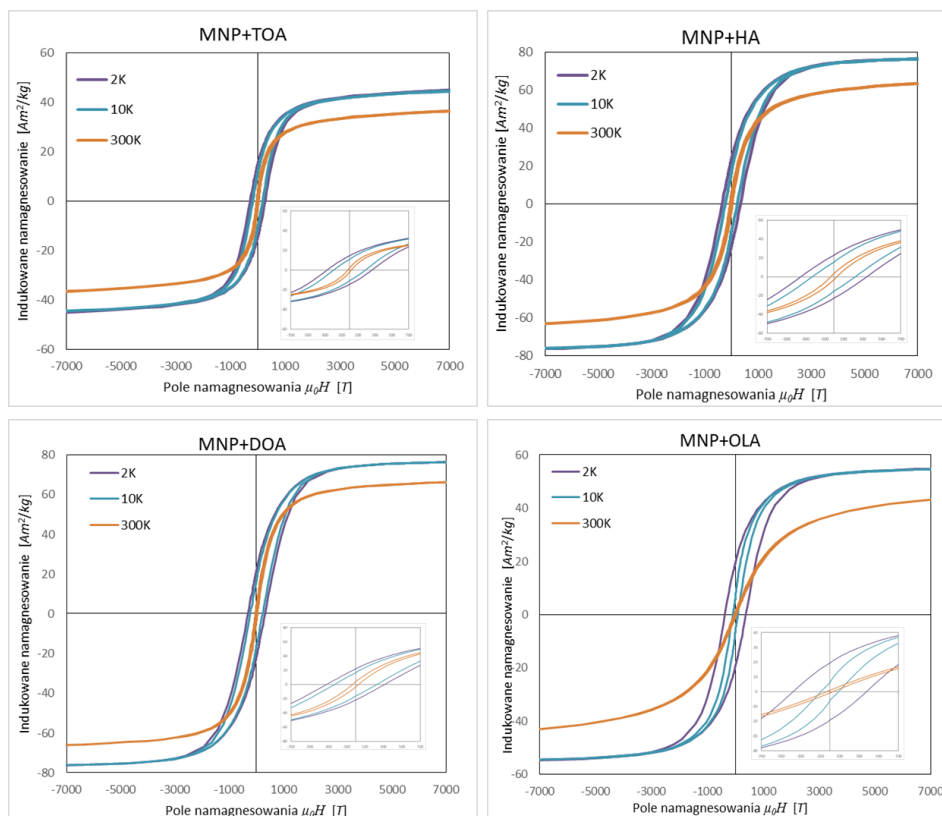
temperaturach: 2, 10, oraz 300K, co umożliwiło pełniejszy opis właściwości magnetycznych zmieniających się wraz z temperaturą. W celu obserwacji nawet bardzo małych różnic w stanie namagnesowania wykonano zbliżenie pętli histerezy w zakresie -700 – 700 mT. Pętle histerezy zarejestrowane dla wybranych – reprezentatywnych próbek zestawiono w seriach na rysunkach 40-42 i 48, a krzywe namagnesowania FC/ZFC przedstawiono na rysunkach 43- 47.

9.4.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu

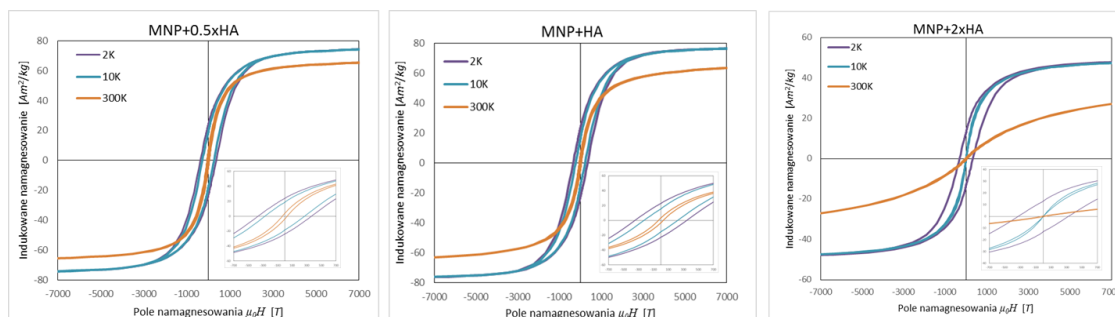
Właściwości magnetyczne nanocząstek magnetytu pokrytych różnymi surfaktantami scharakteryzowano na podstawie krzywych histerezy zarejestrowanych w zewnętrznym polu magnetycznym od -7 do +7 T, a także zależności namagnesowania FC/ZFC w funkcji temperatury. Uzyskane pomiary zestawiono na rysunkach 40-42. Wyznaczone na ich podstawie charakterystyczne wielkości zestawiono natomiast w tabeli 23.



Rysunek 40. Pętle histerezy nanocząstek modyfikowanych kwasami organicznymi w zależności od badanego surfaktatnu. W przypadku każdej z próbek zarejestrowano krzywe w trzech temperaturach 2, 10, oraz 300K. Na każdym rysunku dodatkowo przedstawiono zbliżenie w okolicy 0T.



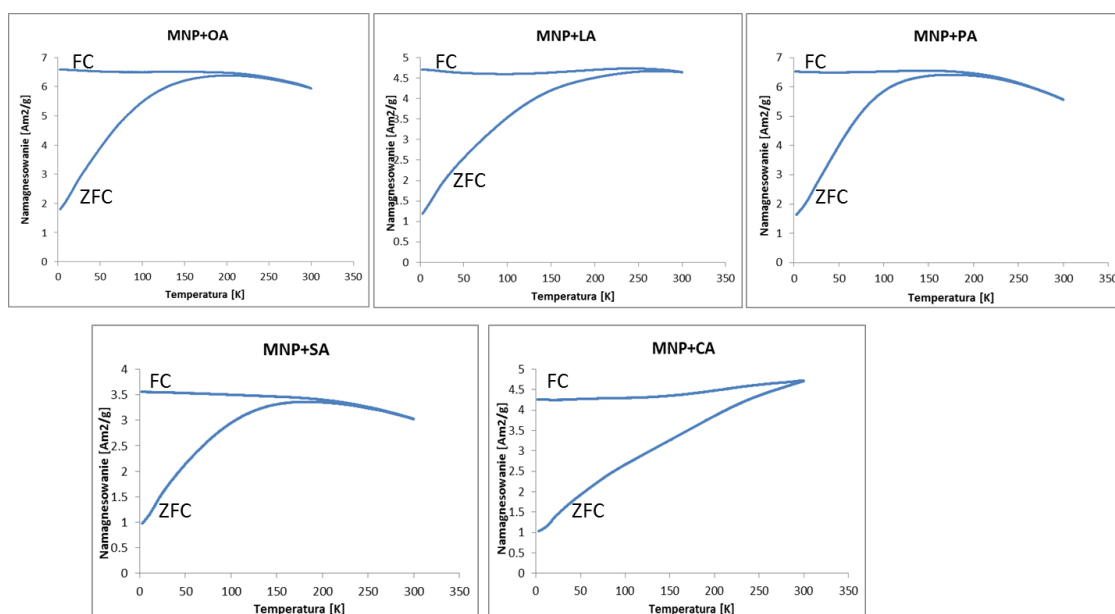
Rysunek 41. Zarejestrowane pętle histerezy dla nanocząstek modyfikowanych aminami (zależność od badanego surfaktantu i temperatury: 2, 10, oraz 300K). Na każdym rysunku dodatkowo zamieszczono zbliżenie w okolicy 0 T.



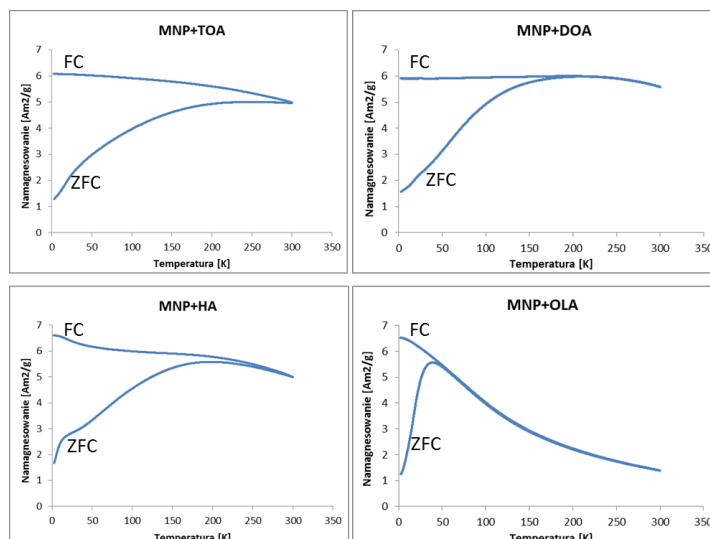
Rysunek 42. Pętle histerezy zarejestrowane dla nanocząstek modyfikowanych heksyloaminą (zależność od stężenia i temperatury: 2, 10, oraz 300K). Na każdym rysunku dodatkowo zamieszczono zbliżenie w okolicy 0 T.

Przedstawione pętle histerezy na rysunkach 40-42 są zbliżone. Można więc stwierdzić, że większość nanocząstek badanych w temperaturze pokojowej (300 K) znajduje się w stanie superparamagnetycznym, ponieważ obserwowane pola koercji są bardzo niewielkie i można przyjąć, że w granicy błędu eksperymentalnego za równe zero. Pole koercji ewidentnie wzrasta

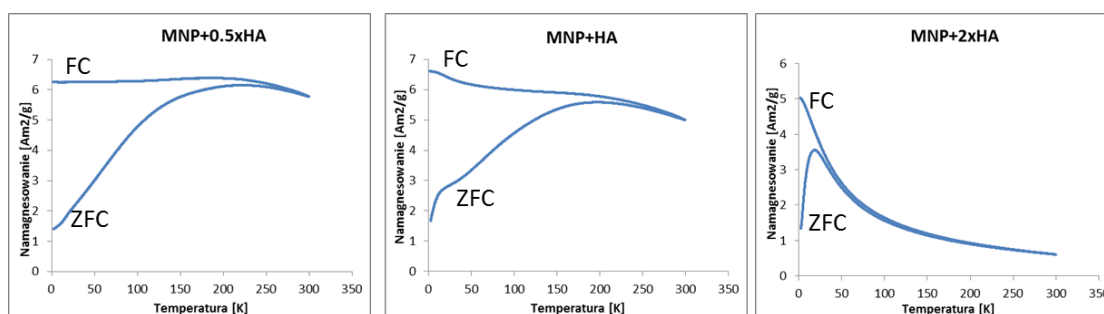
wraz ze spadkiem temperatury, jednak jego wartość nie przekracza 40 mT. Wyznaczona w tej serii wartość nasycenia namagnesowania (tabela 23) zawiera się w granicy od 50 do 83 Am²/kg w zależności od rodzaju użytego surfaktantu. Na tą wartość może mieć wpływ nie tylko rodzaj, ale także ilość substancji organicznej, gdyż badana wartość jest wyznaczana w odniesieniu do masy próbki, a ta składa się z magnetycznego rdzenia oraz środka powierzchniowo czynnego. Obserwowane właściwości magnetyczne nanocząstek zależą więc nie tylko od rodzaju magnetycznego rdzenia, ale także jego wielkości oraz rodzaju i grubości utworzonej na nim organicznej otoczki, co zostało również potwierdzone dla innych surfaktantów w pracy Haracz i wsp.³⁰⁹. Organiczny ligand nie tylko potwierdza swoją obecność w całkowitej masie próbki, ale wpływa też na powierzchnię tlenku żelaza, powodując tym samym zmiany w wartościach M_s oraz H_c.



Rysunek 43. Krzywe FC/ZFC nanocząstek modyfikowanych kwasami organicznymi, w zależności od badanego surfaktantu, zarejestrowane w zakresie temperatur 2 -300K.



Rysunek 44. Krzywe FC/ZFC nanocząstek modyfikowanych aminami, w zależności od badanego surfaktantu, zarejestrowane w zakresie temperatur 2 - 300K.



Rysunek 45. Krzywe FC/ZFC nanocząstek modyfikowanych heksyloaminą, w zależności od jej stężenia, zarejestrowane w zakresie temperatur 2 - 300K.

Na rysunkach 43-45 przedstawione zostały krzywe namagnesowania w funkcji temperatury określane jako FC/ZFC nanocząstek otrzymanych z użyciem różnych surfaktantów. Na podstawie modeli opracowanych przez Hansen'a i Mørup'a²⁶² oraz Micha et.al.²⁶³ wyznaczone zostały temperatury blokowania superparamagnetycznego. Obliczone wartości z obu modeli zestawiono w tabeli 23. Jak można zauważyć, wartości T_B uzyskane dwoma sposobami znacznie różnią się od siebie. Pozwala to wywnioskować, że T_B jest parametrem silnie zależnym od metody jego wyznaczania. Według Micha *et. al.*, rozkład wielkości nanocząstek ma bardzo istotny wpływ na wartość T_B , gdyż tylko w przypadku nanocząstek MNP+2xHA oraz MNP+OLA widoczna jest zbieżność wartości T_B w obu modelach. Mikroskopia TEM wskazywała wysoką jakość i jednorodność (mały rozrzut wielkości) tych

nanocząstek. Ponadto, w zależności od podejścia, w różny sposób definiuje się temperatury blokowania, co również powoduje niejednorodność uzyskanych wyników.

Temperatura blokowania superparamagnetycznego zależy od użytego surfaktantu, co świadczy o zmianach w rozmiarze i morfologii nanocząstek³¹⁰. Dodatkowo z kształtu krzywych FC/ZFC można zorientować się jak duży jest rozrzut wielkości oraz jak dokładnie zdefiniowany jest średni rozmiar cząstek. Na podstawie kształtu krzywych FC/ZFC najmniejszy rozrzut wielkości można przypisać nanocząstkom MNP+OLA oraz MNP+2xHA, co potwierdzają wyniki badań mikroskopowych (rozdział 9.1).

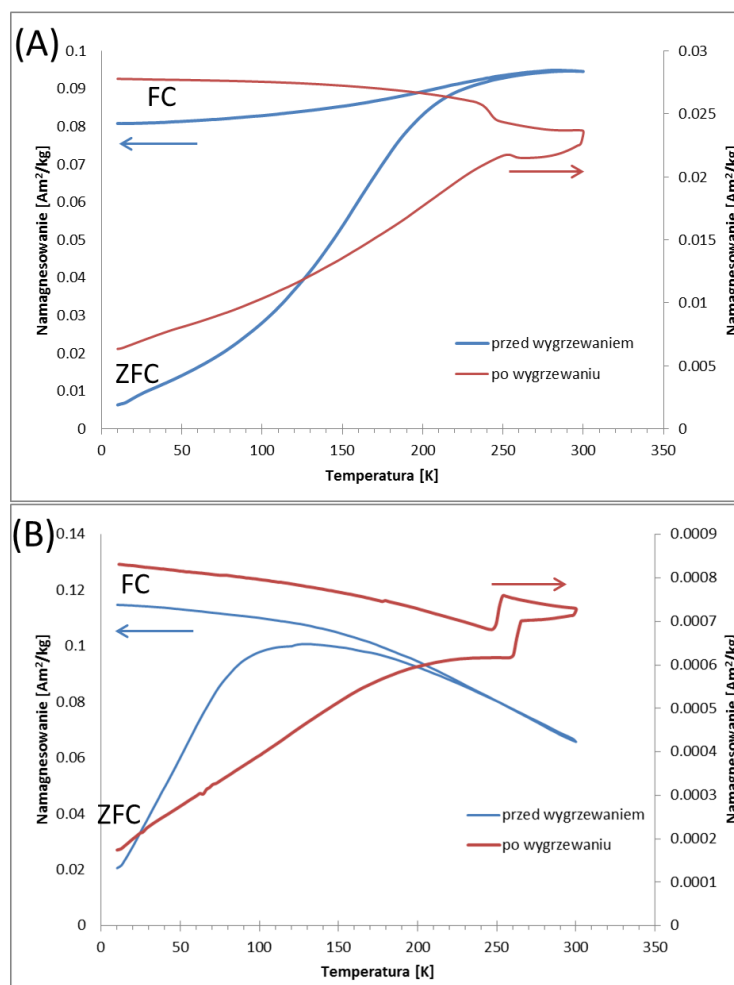
Tabela 23. Wielkości obliczone na podstawie krzywych FC/ZFC oraz pętli histerezy. Kolumna T_B przedstawia temperatury blokowania superparamagnetycznego, wyznaczone na podstawie dwóch modeli: (2) H-M – Hansen & Morup²⁶², (3) M- Micha²⁶³. W kolumnach funkcji temperatury przedstawiono wartości: (4-6) pozostałości magnetycznej (M_{rs}), (7-9) namagnesowanie nasycenia (M_s) oraz (10-12) pole koercji (H_c).

Typ nanocząstek	T_B [K]±0.5		M_{rs} [$A \cdot m^2/kg$] ±0.5			M_s [$A \cdot m^2/kg$] ±0.5			H_c [mT] ±0.5		
	H-M	M	2K	10K	300K	2K	10K	300K	2K	10K	300K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MNP+OA	149.5	18.4	22.7	16.9	0.1	83.4	83.2	74.6	30.7	21.5	0.09
MNP+LA	209.5	18.9	16.8	12.8	0.1	57.2	56.8	50.3	33.5	23.8	0.09
MNP+PA	134.3	21.0	18.8	14.0	0.1	62.9	62.4	54.8	26.9	18.4	0.09
MNP+SA	126.7	18.7	13.2	9.8	0.05	42.0	48.7	42.8	33.5	23.3	0.08
MNP+CA	197.3	17.7	15.3	13.2	0.2	53.7	53.0	46.5	33.9	28.4	0.02
MNP+TOA	148.2	17.3	15.9	12.8	1.0	50.3	49.6	41.5	29.9	22.1	1.03
MNP+0.5xHA	154.1	17.6	25.8	20.9	0.06	76.4	76.2	69.3	39.8	30.4	0.05
MNP+HA	126.2	58	24.9	18.0	0.02	78.3	78.3	69.5	37.9	25.7	0.02
MNP+2xHA	7.6	4.6	14.6	2.8	0.01	49.8	49.8	41.0	35.7	3.2	0.10
MNP+DOA	159.8	59	24.0	19.1	0.15	78.8	78.8	70.2	34.7	26.2	0.13
MNP+OLA	23.5	17.6	20.9	9.4	0.003	55.5	55.5	50.1	40.6	12.3	0.01

Wyznaczone niskie wartości M_{rs} i H_c w temperaturze pokojowej potwierdzają dominujący stan superparamagnetyczny nanocząstek. Wielkości te są bardzo małe nawet w temperaturze 2 K. Namagnesowanie nasycenia w temperaturze pokojowej maksymalnie osiąga $74.6 A \cdot m^2/kg$, a w 2 K odpowiednio $83.4 A \cdot m^2/kg$ dla MNP+OA. Obserwowana zależność temperaturowa jest zbieżna z teoretycznymi wartościami literaturowymi określonymi dla materiałów litych takich jak: magnetyt $92 A \cdot m^2/kg$ w RT i $98 A \cdot m^2/kg$ w 0 K oraz maghemit $78 A \cdot m^2/kg$ w RT oraz $84 A \cdot m^2/kg$ w 0 K²⁷.

9.4.2 Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek ferrytowych

Krzywe namagnesowania FC/ZFC w funkcji temperatury zarejestrowano również w przypadku nanocząstek magnetytu oraz magnetytu z warstwą srebra, przed i po wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze 450 °C. Uzyskane krzywe zestawiono na rysunku 46.



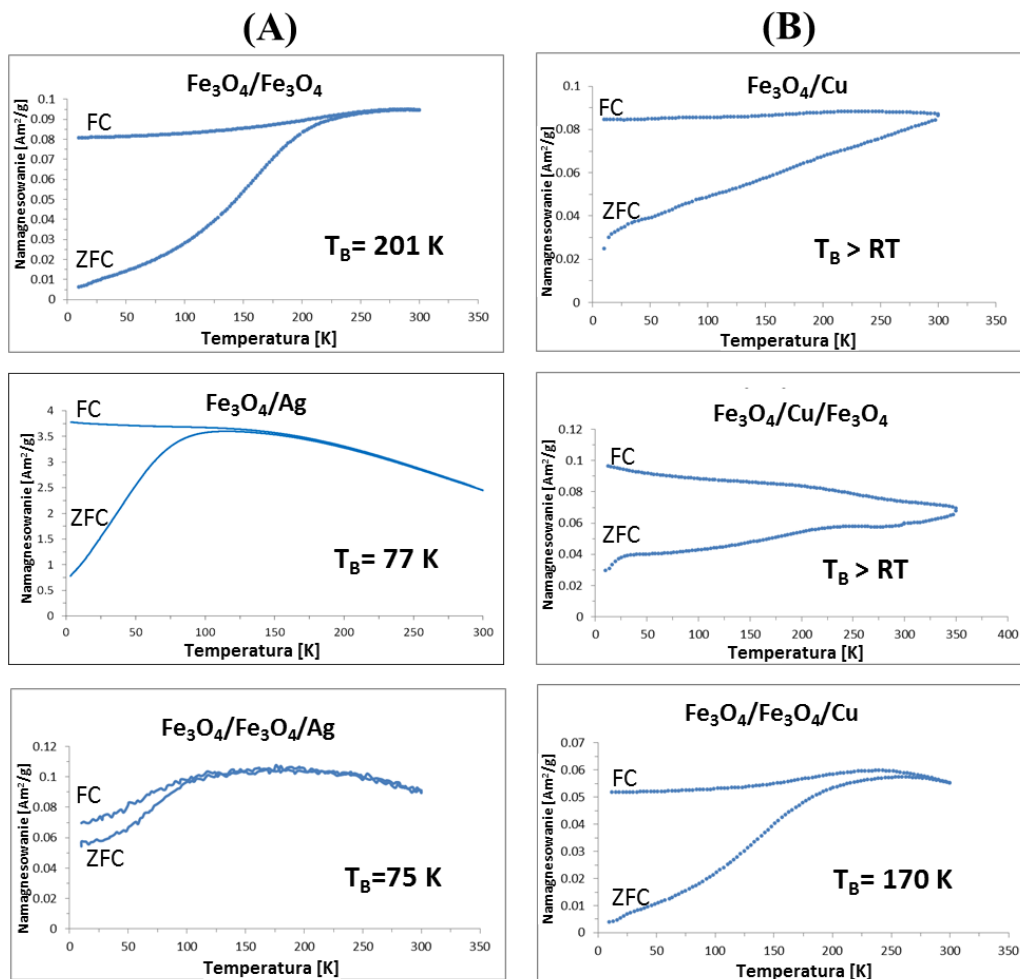
Rysunek 46. Krzywe namagnesowania (A) nanocząstek magnetytu otrzymanego przez rozkład termiczny $\text{Fe}(\text{acac})_3$; (B) nanocząstek magnetytu otoczonych warstwą srebra przed i po wygrzewaniu w temperaturze 450 °C. Strzałkami wskazano do której osi odnosi się dana krzywa.

W celu określenia wpływu temperatury na właściwości magnetyczne nanocząstek, zarejestrowano krzywe namagnesowania FC/ZFC w funkcji temperatury, w zakresie od 10 do 300 K. Badaniu poddano te same nanocząstki przed wygrzewaniem oraz po wygrzewaniu w temperaturze 450 °C. Różnice w zarejestrowanych krzywych świadczą jednoznacznie o transformacji magnetytu do hematytu, zarówno w przypadku jednorodnych nanocząstek magnetytu, jak i nanocząstek z warstwą srebra. Potwierdza to obecność anomalii w przebiegu

krzywej w okolicy 250 K, znanej jako przemiana Morina³¹¹. Dodatkowo wartość namagnesowania wygrzewanych próbek jest prawie trzykrotnie mniejsza (skala po prawej stronie na rysunku 46) w porównaniu do wartości określonych dla próbek przed wygrzewaniem, co jest kolejnym potwierdzeniem przemiany. Temperatura blokowania superparamagnetycznego nanocząstek magnetytu przed wygrzewaniem wyznaczona została na podstawie wzoru opracowanego przez Hansena & Mørupa i wynosi 201 K. Dla nanocząstek z warstwą srebra temperatura ta wynosi około 80 ± 2 K. W obu przypadkach po wygrzewaniu, T_B jest wyższe od temperatury pokojowej.

9.4.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi

Wpływ warstwy metalicznej na wartość namagnesowania w funkcji temperatury (FC/ZFC) wyznaczono również dla nanocząstek warstwowych z różnym rodzajem warstwy metalicznej. Uzyskane przebiegi temperaturowe zestawiono na rysunku 47. Dodatkowo w przypadku nanocząstek z warstwą srebra zarejestrowano również pętle histerezy w zakresie pola magnetycznego od -7 do +7 T i w temperaturach 2, 10 i 300K. Uzyskane krzywe zestawiono na rysunku 46, a wyliczone parametry magnetyczne przedstawiono w tabeli 24.

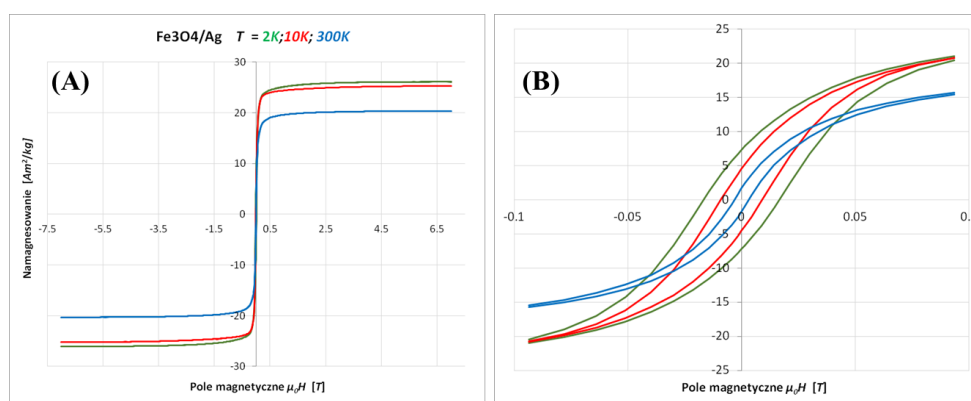


Rysunek 47. Krzywe namagnesowania w funkcji temperatury (FC/ZFC) wybranych nanocząstek warstwowych.

W kolumnie (A) na rysunku 47 zestawiono krzywe $M(T)$ serii nanocząstek warstwowych magnetytu i srebra, a w (B), zebrano przykłady układów zawierających magnetyt i miedź umiejscowione w różnych warstwach. Wyznaczone wartości T_B leżą w większości przypadków poniżej RT i są zależne liczbowo od rodzaju warstwy metalicznej (co zamieszczono na rysunku 45 poniżej krzywych). Nanocząstki, w których miedź jest drugą warstwą (powierzchniową lub środkową), wykazują temperatury blokowania wyższe od 300K. Wartości T_B nanocząstek z warstwami srebra są do siebie bardzo zbliżone, co może być związane z niewielką różnicą w ich rozmiarze (odpowiednio 11 i 13±2nm – tabela 13). Pozwala to stwierdzić, że w efekcie obecności metalicznej warstwy srebra temperatura blokowania superparamagnetycznego maleje. W przypadku miedzi natomiast rejestruje się wzrost tego parametru.

W celu uzupełnienia charakterystyki stanu namagnesowania nanocząstek o budowie warstwowej zmierzono krzywe histerezy w temperaturach poniżej i powyżej T_B , które

odpowiednio wynosiły 2, 10 i 300K. Uzyskane krzywe dla nanocząstek z warstwą srebra przedstawiono na rysunku 48. Pomiar w całym zakresie pola nie pozwala na uwidocznienie zmian zachodzących w okolicy 0T. Dlatego też, na rysunku 46(B) zamieszczono zbliżenie na środkową część wykresu, gdzie można wyraźnie zaobserwować niewielkie wartości pola koercji wzrastające maksymalnie do 14,4 mT w temperaturze 2 K. Wartość namagnesowania nasycenia dla nanocząstek Fe₃O₄/Ag wynosi odpowiednio 26.1 do 20.3 [mA·m²/kg] w temperaturze 2 K i 300 K (Tabela 24). Tak znacznie zredukowana wartość namagnesowania warstwowych nanocząstek związana jest z udziałem srebra w całej masie próbki.



Rysunek 48. Krzywe histerezy nanocząstek o budowie Fe₃O₄/Ag w temperaturach 2K (zielony), 10K (czerwony) oraz 300K (niebieski).

Tabela 24. Wyznaczone z krzywych histerezy (rysunek 46): pozostałość magnetyczna (M_{rs}), namagnesowania nasycenia (M_s) oraz pole koercji (H_c) w zależności od temperatury pomiaru.

Temperatura [K]	M_{rs} [mA·m ² /kg]	M_s [mA·m ² /kg]	H_c [mT]
2	7.3	26.1	14.4
10	4.6	25.2	8.7
300	1.8	20.3	4.4

9.4.4 Podsumowanie

Na podstawie wykonanych pomiarów namagnesowania oraz wyznaczonych wartości liczbowych można sformułować następujące wnioski:

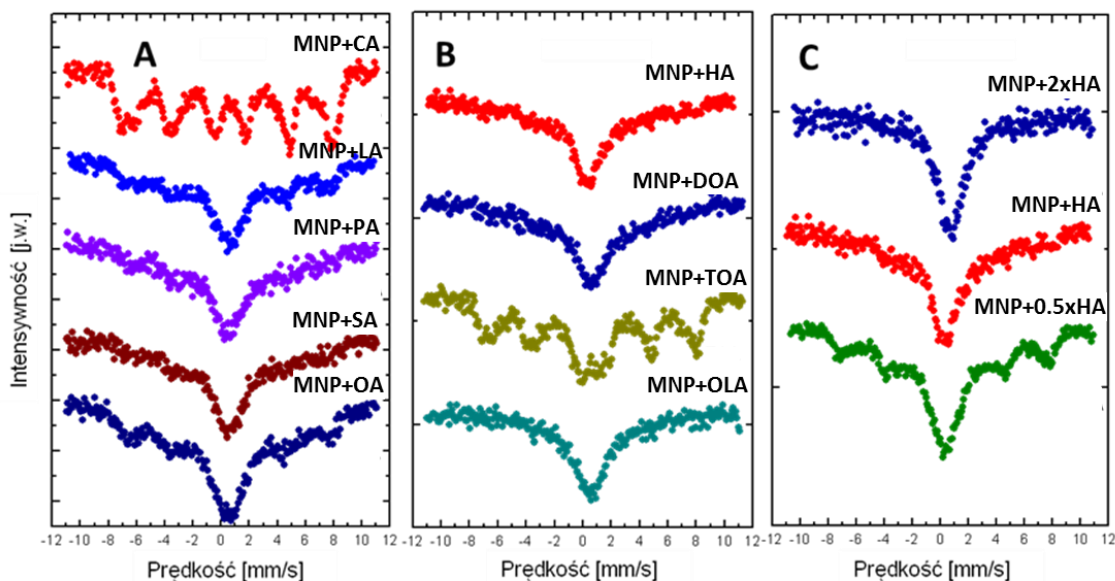
- rodzaj surfaktantu istotnie wpływa na temperaturę blokowania superparamagnetycznego i namagnesowanie nasycenia nanocząstek. Wszystkie nanocząstki w temperaturze pokojowej były blisko stanu superparamagnetycznego. Najwyższą temperaturę blokowania wykazały nanocząstki MNP+LA (209.5K), a najniższą MNP+2xHA (7.6K), co jest zbieżne z korelacją pomiędzy rozmiarem nanocząstek a stanem superparamagnetycznym oraz wynikami TEM;
- w przypadku nanocząstek o szerokim rozrzucie wielkości, temperatura blokowania superparamagnetycznego może różnić się w zależności od modelu jej wyznaczania;
- nanocząstki wygrzewane w temperaturze powyżej 450 °C wykazują ewidentne przejście Morina, typowe dla struktury hematytu;
- metaliczne warstwy na powierzchni magnetytowych rdzeni modyfikują wartość temperatury blokowania superparamagnetycznego. W przypadku nanocząstek z warstwami srebra, temperatura ta maleje, a w przypadku tych z warstwami miedzi wzrasta powyżej temperatury pokojowej;
- średnie namagnesowanie nasycenia znacznie obniża się w przypadku obecności warstw metalicznych w objętości nanocząstek, co jest zbieżne z ich udziałem masowym.

9.5. Spektroskopia mössbauerowska (MS)

W celu monitorowania zmian właściwości magnetycznych nanocząstek omawianych w pracy każda z badanych serii została przebadana za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej. Uzyskane widma zaprezentowano na rysunkach 49-55.

9.5.1 Zmiana warstwy organicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu

Jako pierwsze porównano wyniki spektroskopii mössbauerowskiej dotyczące nanocząstek uzyskanych z zastosowaniem różnych surfaktantów podczas syntezy nanocząstek magnetytu. Widma MS dla różnych surfaktantów zestawiono w trzech panelach na rysunku 49, z podziałem na kwasy organiczne (A), aminy (B) i różne stężenie heksyloaminy (C). Zastosowane na rysunku skróty wyjaśniono w tabeli 3 w rozdziale 8.3.2.



Rysunek 49. Widma mössbauera zarejestrowane w temperaturze pokojowej dla nanocząstek modyfikowanych: (A) kwasami organicznymi, (B) aminami, (C) heksyloaminą o różnym stężeniu.

Z zestawionych na rysunku 49 widm mössbauerowskich, wyróżniają się przede wszystkim te otrzymane dla nanocząstek otoczonych kwasem kaprylowym (CA) (panel A) oraz trioktyloaminą (TOA) (panel B). Tylko w przypadku tych modyfikatorów zmierzone widma mają kształt wyraźnych sekstetów. Można w nich wyróżnić podwidma odpowiadające pozycjom żelaza Fe(A) i Fe(B) w magnetycie (rozdział 2.1.). W widmie nanocząstek z trioktyloaminą, zarysowuje się także niewielki dublet paramagnetyczny w centralnej części widma. Widma MS pozostałych typów nanocząstek zdominowane są przez szeroki singlet, świadczący o zróżnicowanych czasowo superparamagnetycznych fluktuacjach momentów magnetycznych atomów żelaza. Jest to dowodem na to, że w przypadku tych modyfikatorów temperatura blokowania superparamagnetycznego jest niższa niż RT. Należy tu wyjaśnić, że w przypadku spektroskopii Mössbauera temperatura blokowania superparamagnetycznego nie jest tożsama z tą wyznaczoną za pomocą magnetometrii i jest definiowana przez porównanie relatywnej intensywności składowych superparamagnetycznych oraz magnetycznie rozszczepionego sekstetu. Temperatura w której stosunek relatywnej intensywności sekstetu i podwidma superparamagnetycznego wynosi 1 określa się temperaturą blokowania superparamagnetycznego³¹². Mając to na uwadze, można stwierdzić, że w przypadku widm nanocząstek MNP+CA i MNP+TOA, intensywność sekstetu jest wyraźnie większa niż superparamagnetycznego singletu, co oznacza, iż T_B będzie wyższa od temperatury pokojowej, w której wykonywano pomiar. We wszystkich pozostałych przypadkach temperatura blokowania superparamagnetycznego jest niższa niż temperatura pokojowa, przez co otrzymane

widma są typowe dla nanocząstek w stanie superparamagnetycznym z niewielkim udziałem sekstetów w przypadku MNP+O.5xHA, MNP+LA i MNP+OA. Wartości temperatur blokowania superparamagnetycznego otrzymane przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej oraz VSM zamieszczono w tabeli 25 (rozdział 9.4.). Nie są one zbieżne, ponieważ sposób ich definiowania jest inny i zależy od charakterystycznego okna czasowego zastosowanej metody, która w przypadku magnetometrii z wibrującą próbką wynosi kilka sekund, natomiast w spektroskopii Mössbauera jest on rzędu $\sim 10^{-8}$ sekundy^{312,313}.

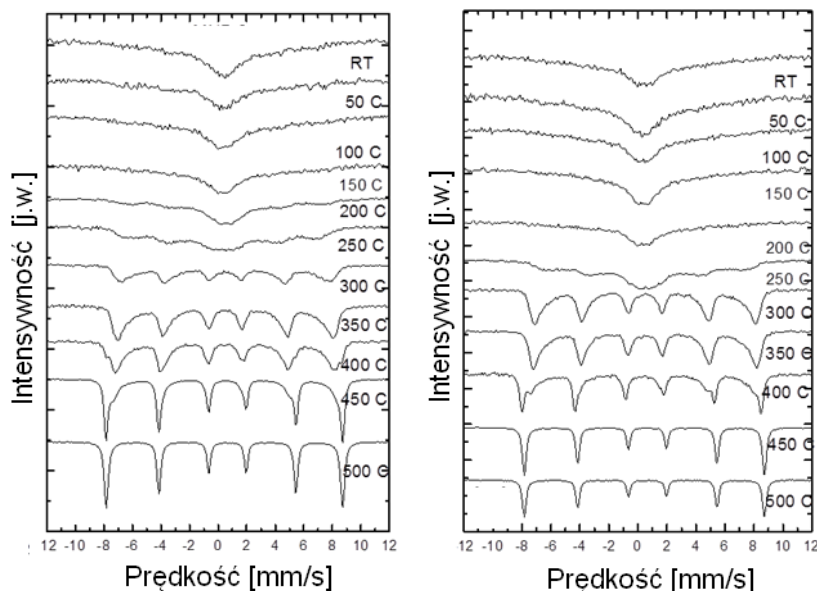
W przypadku nanocząstek MNP+CA zmierzone widmo jest typowym dla nanocząstkowego magnetytu. Wyróżnia się tu dwa podwidma: jedno pochodzące od atomów żelaza zlokalizowanych w pozycjach tetraedrycznych Fe(A) i drugie, w których atomy te znajdują się w pozycjach oktaedrycznych Fe(B)^{23,148}. Nie obserwujemy w tym przypadku superparamagnetycznego dubletu lub singletu. Taki kształt widma świadczy, że temperatura blokowania superparamagnetycznego leży znacznie powyżej temperatury pokojowej. Porównanie wyników z mikroskopii transmisyjnej (rozdział 9.1.) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (rozdział 9.2.), wskazuje, że użycie kwasu kaprylowego jako surfaktantu, najsilniej wpływa na wielkości nanocząstek i odległości między nimi, a zatem na wielkość oddziaływań dipolowych. Nanocząstki, w których jako surfaktant zastosowano trioktyloaminę, charakteryzuje się podobnie rozszczepionym widmem, co świadczy o temperaturze blokowania superparamagnetycznego zbliżonej do temperatury pokojowej. Prócz sekstetów w pełnym opisie widma należy również uwzględnić paramagnetyczny dublet o małej intensywności, jednak udział sekstetów jest dominujący.

Reszta uzyskanych wyników pozwala ustalić wpływ wybranych surfaktantów na magnetyczne właściwości nanocząstek. Zastosowanie związków powierzchniowo czynnych w syntezach wpływa nie tylko na rozmiar nanocząstek, ale także kontroluje ich wzrost i rozkład wielkości. Ponadto, może zwiększać lub zmniejszać odległości pomiędzy obiektami, wpływając na oddziaływania magnetyczne i elektrostatyczne nanocząstek między sobą. Podkreślić należy, że pomimo stałej ilości prekursora, niektóre z użytych surfaktantów takich jak np. kwas laurynowy oraz heksyloamina powodują zmniejszenie rozmiaru nanocząstek. Jest to konsekwencja ograniczenia procesu wzrostu nanocząstek przez surfaktant, a także zależności pomiędzy procesami zachodzącymi w mieszaninie reakcyjnej, zwiększonej o względny udział prekursora nieorganicznego rdzenia i organicznej powierzchni. Z kolei w przypadku aminy oleinowej, dioktyloaminy, czy trioktyloaminy, tempo wzrostu nanocząstek jest do siebie zbliżone. Obecność surfaktantu ogranicza proces agregacji znacznie efektywniej niż w pozostałych próbkach. Analizując dane uzyskane z krzywych histerezy (tabela 25, rozdział 9.4) i spektroskopii mössbauerowskiej, zauważyć można, że warstwa organiczna zmniejsza oddziaływania dipolowe pomiędzy nanocząstkami. Nanocząstki charakteryzują się

tym samym rozmiarem, ale ich odpowiedź magnetyczna jest różna. Z tego powodu, dobór odpowiedniego surfaktantu w syntezie nanocząstek, jest bardzo istotny z punktu widzenia zastosowań i oczekiwanych cech. Przeprowadzone badania wskazują, że nie tylko magnetyczny rdzeń, ale również warstwa organiczna ma decydujący wpływ na funkcjonalność nanocząstek. Biorąc pod uwagę budowę strukturalną użytych kwasów organicznych i amin, najodpowiedniejsze wydają się związki o prostej, nierozgałęzionej budowie, gdyż wspomagają równomierny wzrost kryształów. Rozgałęzione aminy np. trioktyloamina powodują tworzenie bardzo porowatych układów, przez co zwiększają jeszcze bardziej powierzchnię aktywności rosnących nanocząstek.

9.5.2 Wpływ temperatury na stabilność nanocząstek ferrytowych

Jedną z efektywnych metod badania transformacji termicznej nanocząstek tlenków żelaza magnetyt/maghemit/hematyt jest spektroskopia mössbauerowska. Jest ona szczególnie przydatna zwłaszcza do śledzenia transformacji magnetyt/maghemit, ponieważ widma mössbauerowskie wyraźnie się różnią, podczas gdy struktura krystaliczna pozostaje taka sama. Przy użyciu tej metody zostały zbadane nanocząstki magnetytu, magnetytu pokrytego srebrem oraz warstwowe z domieszkami manganu, kobaltu i niklu (przed i po procesie wygrzewania). Uzyskane widma zestawiono w seriach na rysunkach 50-53.



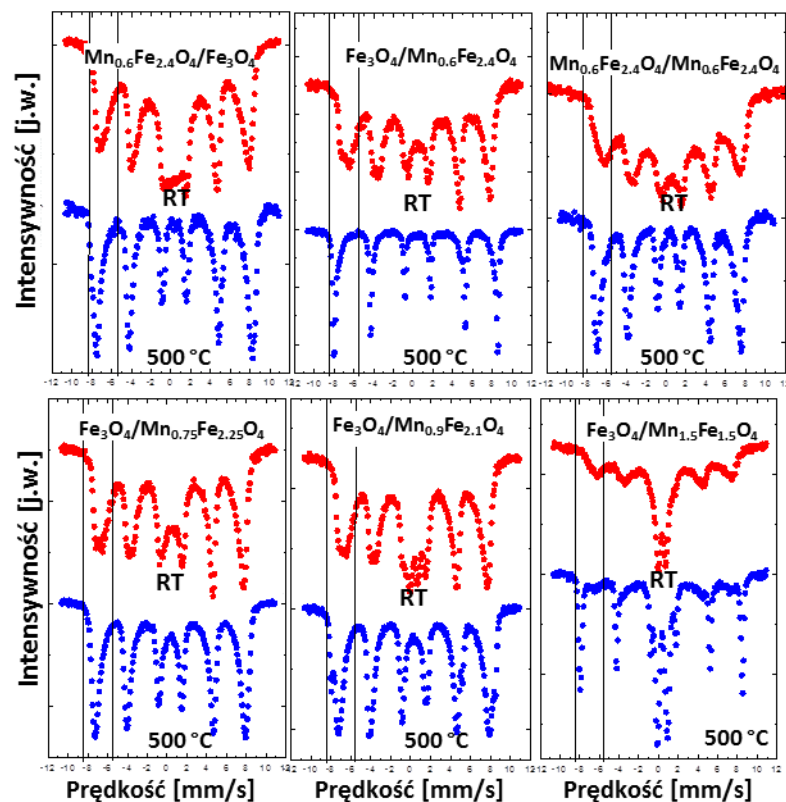
Rysunek 50. Widma Mössbauera zarejestrowane dla: (A) nanocząstek magnetytu otrzymanego przez rozkład termiczny $\text{Fe}(\text{acac})_3$; (B) nanocząstek magnetytu z warstwą srebra przed (RT) i po wygrzewaniu w temperaturach 50 - 500 °C.

Analiza jakościowa i ilościowa serii widm wykonanych techniką spektroskopii mössbauerowskiej potwierdza znaczące zmiany strukturalne badanych nanocząstek, wywołane procesami termicznymi. Nanocząstki przed wygrzewaniem lub wygrzewane w temperaturach niższych niż 150 °C są w stanie superparamagnetycznym, o czym świadczy obecny typowy szeroki singlet superparamagnetyczny. Oznacza to, że temperatura blokowania superparamagnetycznego leży poniżej temperatury pokojowej (co potwierdzają również badania namagnesowania FC/ZFC). Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania singlet poszerza się, a powyżej pewnej temperatury rozszczepia się na sekstet, który ma kształt typowy dla współistniejących faz magnetytu/maghemitu³¹⁴. Transformacja ta ma szybszy przebieg w przypadku cząstek niepokrytych srebrem w porównaniu do tych z powierzchniową warstwą metaliczną. W temperaturze 350 °C widmo całkowicie przekształca się w sekstet. W wyniku dalszego wygrzewania (400 °C) pojawiają się dodatkowe ostre linie typowe dla sekstetu hematytu, które dominują w widmie już w 450 °C. Widmo zarejestrowane po wygrzewaniu nanocząstek w 500 °C posiada sekstet typowy tylko i wyłącznie dla struktury hematytu z następującymi parametrami nadsubtelnymi: pole nadsubtelne ≈ 52.0 T i rozszczepienie kwadropolowe ≈ -0.2 mm/s. Wartości te są zgodne z danymi literaturowymi hematytu w formie litej³¹⁵⁻³¹⁸.

Opisane zmiany rejestrowanych widm pozwalają stwierdzić, że transformacja temperaturowa nanocząstek magnetytu następuje z udziałem maghemitu, a następnie hematytu, co jest zgodne ze schematem literaturowym³¹⁹. Ponadto, warstwa srebra nie wpływa w istotny sposób na ograniczenie stopnia utleniania magnetytowego rdzenia. Proces ten jest prawie tak samo intensywny, jak w przypadku nanocząstek bez dodatkowej warstwy powierzchniowej (widmo A). Pozwala to stwierdzić, że o ile utworzona na powierzchni warstwa srebra zmienia właściwości nanocząstek przez współistnienie cech optycznych lub antybakteryjnych z magnetycznymi, o tyle nie chroni ona dostatecznie przed dostępem tlenu i utlenianiem termicznym.

Domieszkowanie nanocząstek magnetytu manganem

Widma mössbauerowskie nanocząstek przed i po wygrzewaniu w powietrzu zestawiono w sześciu panelach, w zależności od składu rdzenia oraz warstwy. Na rysunku 51 widma czerwone przedstawiają pomiar wykonany przed wygrzewaniem, a widma niebieskie - po procesie wygrzewania.



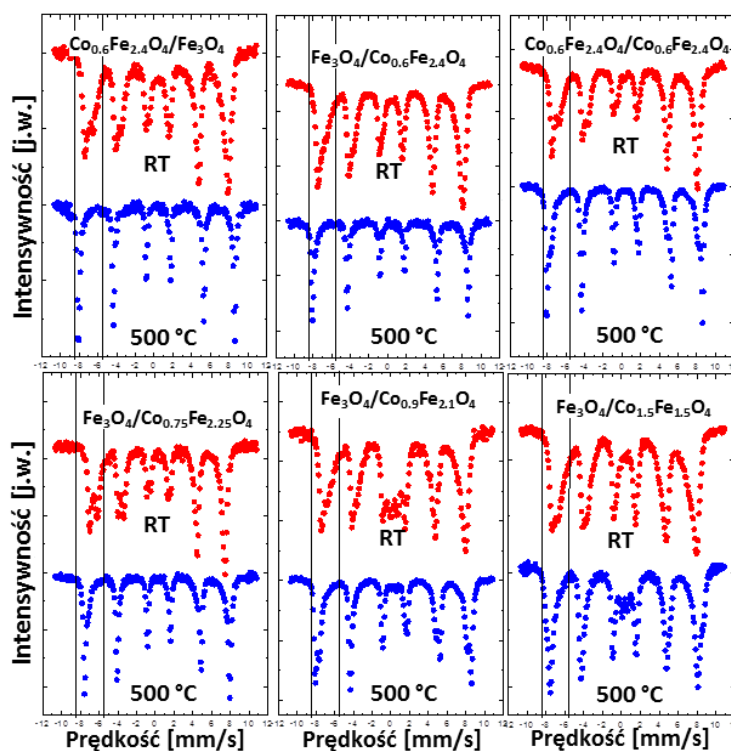
Rysunek 51. Widma mössbauerowskie nanocząstek magnetytu domieszkowanego z różną ilością manganu przed (widma czerwone) i po wygrzewaniu (widma niebieskie).

Na podstawie porównania widm mössbauerowskich przedstawionych na rysunku 51, można zauważyć, że w każdym przypadku, widma przed wygrzewaniem charakteryzują się różnym wzajemnym udziałem części magnetycznej (składowych sekstetu) do dubletu. W większości przypadków widma przed wygrzewaniem zdominowane są przez sekstety złożone z podwidm (dwóch typowych dla magnetytu i jednego odpowiadającego maghemitowi). Dodatkowo w środkowej części widma pojawia się często dublet, który pochodzi najprawdopodobniej od nanocząstek o mniejszej średnicy wykazującej już efekty superparamagnetyczne. W wyniku wygrzewania transformują one w większości do widm typowych dla struktury czystego hematytu lub jego mieszaniny z maghemitem (podobnie jak ma to miejsce w przypadku nanocząstek Fe_3O_4). W przypadku $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ widmo zdominowane jest przez superparamagnetyczny dublet. Po wygrzewaniu następuje częściowe rozszczepienie widma na hematytowy sekstet i dublet. Jedynie w przypadku $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ oraz $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4/\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ po wygrzewaniu sekstet z dwoma podwidmami (charakteryzującymi magnetyt) pozostaje wyraźnie zachowany. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi techniką XRD. Potwierdza ona, że oba rodzaje nanocząstek składają się głównie z magnetytu, o nieznacznie różnym rozmiarze kryształitów i zmniejszonym parametrze sieci odwróconego spinelu, co świadczy o stopniowej transformacji do maghemitu.

Na podstawie tej części badań można zauważyć, że najbardziej stabilne spośród wygrzewanych w temperaturze 500 °C są nanocząstki o budowie warstwowej $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$ oraz $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4/\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$.

Domieszkowanie nanocząstek magnetytu kobaltem

Nanocząstki domieszkowane kobaltem przed i po wygrzewaniu w powietrzu zbadane zostały za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej. Wyniki pomiarów zestawiono w sześciu panelach, w zależności od składu rdzenia oraz warstwy. Na rysunku 52 widma czerwone odpowiadają pomiarom wykonanym przed wygrzewaniem, a widma niebieskie po procesie wygrzewania.



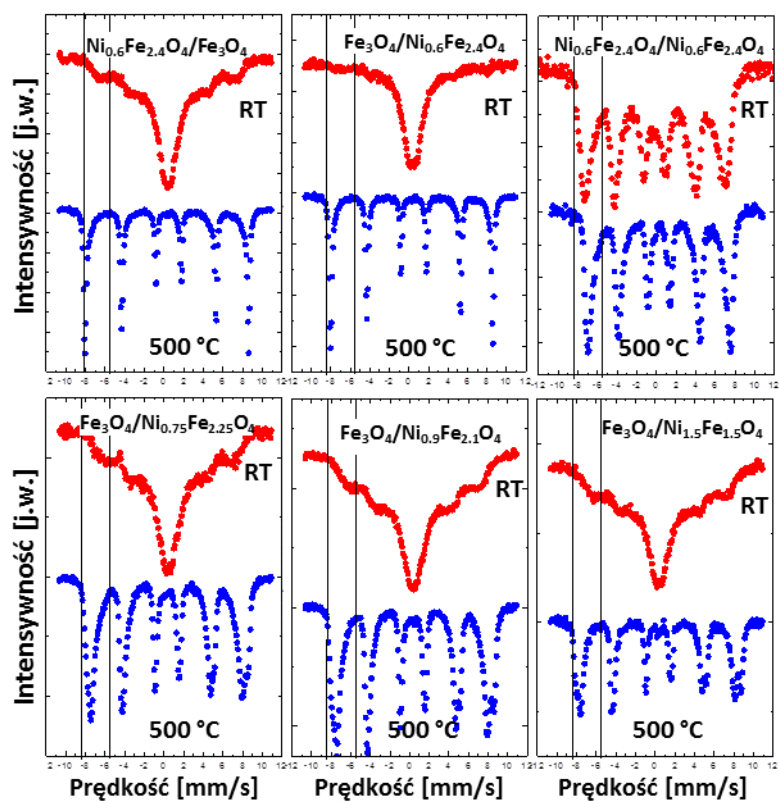
Rysunek 52. Widma Mössbauera nanocząstek magnetytu domieszkowanego różną ilością Co, przed (widma czerwone) i po wygrzewaniu (widma niebieskie).

Zebrane widma mössbauerowskie nanocząstek domieszkowanych kobaltem zarówno przed jak i po wygrzewaniu złożone są głównie z sekstetów. Nanocząstki przed wygrzewaniem można opisać jako superpozycję przynajmniej dwóch podwidm przypisywanych położeniom żelaza Fe(A) i Fe(B) (rozdział 2.1.) występujących w strukturze magnetytu²⁸⁵. Takie widmo obserwowane jest, gdy tłumione są superparamagnetyczne fluktuacje momentów magnetycznych żelaza przez wpływ atomów kobaltu obecnych w sieci krystalicznej. W zarejestrowanych widmach mało intensywny dublet widoczny jest jedynie w przypadku

niewygrzewanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{2,1}\text{O}_4$, oraz wygrzewanych $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_4$. W układach $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ oraz $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ w wyniku wygrzewania złożone widmo transformuje do pojedynczego sekstetu typowego dla hematytu. W pozostałych przypadkach, przemiana nie przebiega całkowicie, co jest zgodne z danymi dyfrakcyjnymi (rozdział 9.2.).

Domieszkowanie nanocząstek magnetytu nikiem

Nanocząstki domieszkowane nikiem przed i po wygrzewaniu w powietrzu zmierzono za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej. Rezultaty badań zestawiono w sześciu panelach, w zależności od składu rdzenia oraz warstwy. Na rysunku 53 widma czerwone przedstawiają pomiary wykonane przed wygrzewaniem, a widma niebieskie po procesie wygrzewania.



Rysunek 53. Widma Mössbauera nanocząstek magnetytu domieszkowanego różną ilością niklu, przed (widma czerwone) i po wygrzewaniu (widma niebieskie).

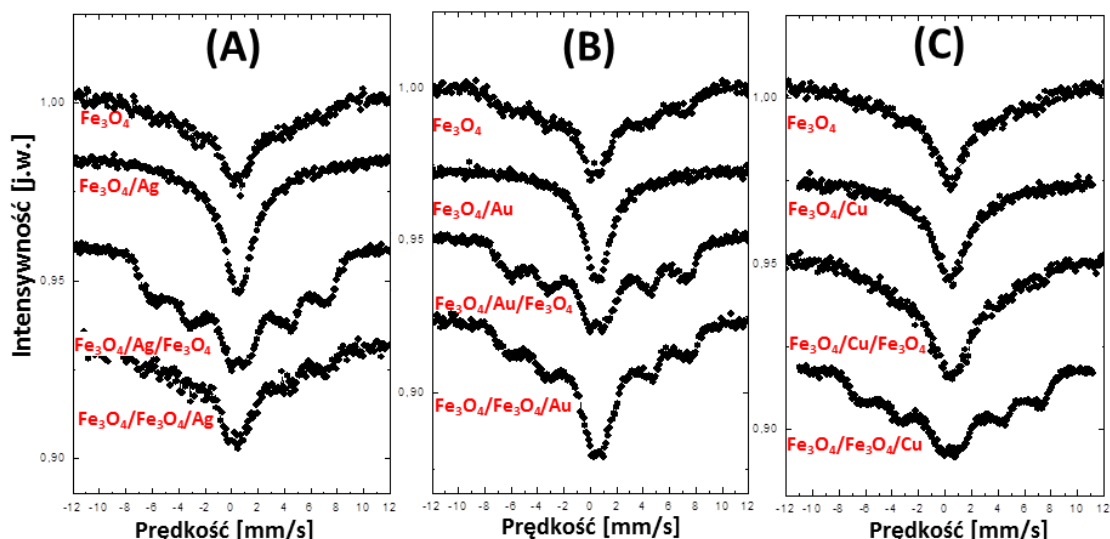
Przedstawione na rysunku 53 widma Mössbauera zarejestrowano w temperaturze pokojowej dla nanocząstek magnetytu domieszkowanego nikiem. Nanocząstki mają budowę warstwową, a nikiel znajduje się w rdzeniu, łusce lub zarówno w rdzeniu, jak i w łusce. Widma wykonane przed wygrzewaniem składają się przede wszystkim z superparamagnetycznego singletu współistniejącego z sekstetem. Oznacza to, że nanocząstki o takim składzie przed

wygrzewaniem, wykazują dominujące właściwości superparamagnetyczne, a temperatura blokowania leży blisko RT. Wyjątkiem są nanocząstki w których w obu warstwach znajduje się nikiel. To widmo jest złożone tylko z dwóch szerokich, nakładających się na siebie sekstetów. Po wygrzewaniu we wszystkich przypadkach widma rozszczepiają się na sekstety zeemanowskie odpowiadające mieszaninie hematytu, magnetytu i maghemitu. W nanocząstkach $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ oraz $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ wysoka temperatura powoduje całkowitą transformację domieszkowanej struktury do typowego widma hematytu. Dane te potwierdzają przedstawione wcześniej wnioski, że większe stężenie niklu w strukturze magnetytu chroni nanocząstki przed utlenianiem do innych, niepożądanych form tlenków żelaza (rozdział 9.2.2.).

Podsumowując zebrane w tej części pracy wyniki, można stwierdzić, że dodatek do struktury magnetytu metalu z bloku 3d układu okresowego pierwiastków istotnie zmienia właściwości fizykochemiczne magnetycznych nanocząstek. Podstawienie niklu w najmniejszej badanej ilości pozwala na zachowanie cech superparamagnetycznych, podczas gdy dodatki pozostałych metali (kobaltu i manganu) spowodowały obniżenie T_B .

9.5.3 Nanocząstki z warstwami srebra, złota lub miedzi

Kolejną serią nanocząstek, którą poddano badaniom metodą spektroskopii mössbauerowskiej w temperaturze pokojowej były układy warstwowe magnetytu z metalami szlachetnymi takimi jak: srebro, złoto i miedź. Na rysunku 54 zestawiono trzy serie widm, w zależności od użytego metalu (panel (A) - srebra, panel (B) - złota, panel (C) - miedzi). W tych seriach umiejscowienie warstwy metalicznej było powierzchniowe lub wewnętrzne.



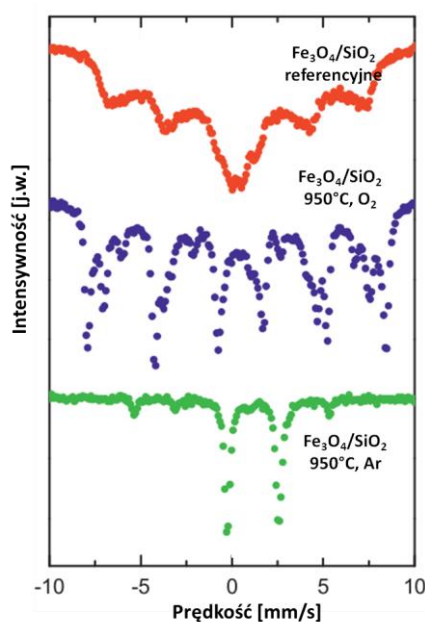
Rysunek 54. Widma Mössbauera nanocząstek z warstwami metalicznymi.

Zaprezentowane na rysunku 53 widma Mössbauera zestawiono w zależności od rodzaju warstwy metalicznej. Taki sposób przedstawienia wyników pozwala na obserwację zmian zachodzących w widmie w zależności od umiejscowienia warstwy metalicznej. W panelu (A) znajdują się widma nanocząstek modyfikowanych warstwą srebra. Jak widać dodanie warstwy metalu szlachetnego na powierzchni ziaren Fe_3O_4 , pozwala na zachowanie kształtu widma, które składa się tylko z superparamagnetycznego singletu. Jest on jednak węższy niż na widmach czystych nanocząstek Fe_3O_4 , co sugeruje, że warstwa srebra utrudnia interakcję między nanocząstkami. Dobudowanie następnej warstwy tlenku żelaza(II, III) (zarówno na powierzchni, jak i w międzywarstwie) powoduje pojawienie się bardziej rozszczerzonego widma. W tym przypadku obok singletu obserwuje się również szeroki sekstet. Oznacza to, że w pojedynczej cząstce jest więcej materiału wykazującego cechy ferrimagnetyczne, a oddziaływania zarówno pomiędzy warstwami w tej samej cząstce, jak i pomiędzy cząstkami, prowadzą do utworzenia się sekstetu. Powyższa obserwacja jest również potwierdzona badaniami namagnesowania (FC/ZFC) oraz wyznaczonymi na ich podstawie temperaturami blokowania superparamagnetycznego. Rozszczepianie widma nanocząstek wielowarstwowych na sekstet jest zgodne ze scenariuszem warstwowego wzrostu. Podobne zmiany zachodzą w układzie ze złotem. W przypadku widm magnetytu zawierających warstwy srebra i złota można stwierdzić, że gdy magnetyt znajduje się na powierzchni, to widma są bardziej rozszczerzone w porównaniu do tych, w których potencjalnie te same nanocząstki są otoczone warstwą metalu. Może to świadczyć o silniejszej, kolektywnej interakcji pomiędzy nanocząstkami. Zewnętrzna warstwa metalu powoduje osłabienie oddziaływania występującego między nanocząstkami. Trochę inaczej ulegają rozszczerzeniu widma nanocząstek pokrytych miedzią (panel C). W tym przypadku, obecna warstwa miedzi w niewielkim stopniu wpływa na

kształt widma w porównaniu do wyjściowego singletu, jednak jego szerokość jest mniejsza. Taka zamiana potwierdza trend obserwowany w przypadku srebra i złota. Dodanie kolejnej warstwy tlenu powoduje wzrost szerokości singletu, ale nie doprowadza do rozszczepiania go na sekstet. Dopiero w ostatnim typie nanocząstek warstwowych ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$) dochodzi do rozszczepienia zeemanowskiego, przez co można stwierdzić, że oddziaływania wewnątrz jednej nanocząstki jest silniejsze od kolektywnych efektów.

9.5.4 Otrzymywanie $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z nanocząstek magnetytu z warstwą krzemionki

W skutek wygrzewania magnetytu otoczonego krzemionką dochodzi do transformacji strukturalnej Fe_3O_4 w $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Widoczne jest to nie tylko w dyfraktogramach rentgenowskich, ale również na krzywych uzyskanych za pomocą spektroskopii Mössbauera. Z tego powodu przebieg transformacji magnetytu do $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz zmianę właściwości magnetycznych układu badano także tą metodą. Widma tej serii zarejestrowane w temperaturze pokojowej, przedstawiono na rysunku 55. Dla porównania dodano również widmo będące efektem wygrzewania nanocząstek referencyjnych w atmosferze argonu.



Rysunek 55. Widma Mössbauera nanocząstek z warstwą krzemionki przed i po wygrzewaniu w 950°C w obecności tlenu lub argonu.

Widmo nanocząstek magnetytu pokrytych krzemionką przed wygrzewaniem złożone jest z szerokiego sekstetu, charakterystycznego dla fluktuacji superparamagnetycznych momentów magnetycznych żelaza w magnetycie, oraz dubletu. Jak wspomniano wcześniej, mössbauerowskie widmo czystego magnetytu posiada dwa sekstety typowe dla atomów żelaza z tetraedrycznych (A) i oktaedrycznych (B) podsięci^{320,321}. W maghemicie natomiast, pola

nadsubtelne atomów żelaza w podsieciach (A) i (B) są praktycznie nierozróżnialne, co w efekcie buduje w widmie mössbauerowskim pojedynczy sekstet. Widoczny w środkowej części widma dublet superparamagnetyczny to około 6% całego spektrum. Utworzona na powierzchni nanocząstek magnetytu warstwa krzemionki powoduje osłabienie oddziaływań pomiędzy nanocząstkami, to zaś prowadzi do fluktuacji superparamagnetycznych momentów magnetycznych żelaza i pojawienia się szerokiego sekstetu. Wygrzewanie magnetytu w 950 °C w powietrzu znacząco zmienia widmo, które staje się bardziej złożone i do jego opisanie konieczna jest superpozycja pięciu sekstetów. Sekstet z największą wartością pola nadsubtelnego pochodzi od atomów żelaza w strukturze hematytu, a pozostałe cztery świadczą o pojawieniu się metastabilnej fazy ϵ -Fe₂O₃. Wygrzewanie nanocząstek w środowisku argonu prowadzi do redukcji magnetytu do krzemianu żelaza Fe₂SiO₄, o czym świadczy obecny na widmie dublet, przy jednoczesnej transformacji około 17% do czystej fazy α -Fe.

Powyższe informacje są zgodne z danymi uzyskanymi na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich i potwierdzają uzyskanie fazy ϵ -Fe₂O₃ poprzez transformację termiczną w atmosferze powietrza magnetytu otoczonego krzemionką.

9.5.5 Podsumowanie

- Podsumowując wyniki badań uzyskane na podstawie widm Mössbauera można stwierdzić, że:
- odpowiednia zmiana surfaktantu pozwala zachować właściwości superparamagnetyczne rdzenia. W zaprezentowanej serii pomiarów rozszczepione widmo zaobserwowano jedynie w przypadku nanocząstek MNP+CA oraz MNP+TOA;
 - w wyniku wygrzewania nanocząstki magnetytu oraz magnetytu pokrytego warstwą srebra stopniowo ulegają transformacji do hematytu, a jej szybkość zależy od składu warstwy powierzchniowej;
 - nanocząstki domieszkowane manganem i kobaltem w temperaturze pokojowej są w większości przypadków w stanie ferrimagnetycznym (wyjątkiem są nanocząstki Fe₃O₄/Mn_{1.5}Fe_{1.5}O₄, dla których obserwowany jest superparamagnetyzm);
 - nanocząstki z domieszką niklu w temperaturze pokojowej są w stanie superparamagnetycznym z temperaturą blokowania w pobliżu temperatury pokojowej (wyjątkiem jest tu Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄/Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄, dla którego fluktuacje superparamagnetyczne są zablokowane);
 - wszystkie domieszkowane nanocząstki po procesie wygrzewania w 500 °C tracą właściwości superparamagnetyczne, a ich widmo staje się typowe dla struktury hematytu;
 - właściwości magnetyczne nanocząstek warstwowych zmieniają się w zależności od umiejscowienia warstwy metalicznej: w środku bądź na powierzchni. Nanocząstki z powierzchniową warstwą metalu najczęściej zachowują swój superparamagnetyczny charakter, natomiast nanocząstki z metaliczną międzywarstwą tracą je na rzecz właściwości

ferrimagnetycznych, prawdopodobnie ze względu na większe rozmiary, jak również pojawienie się oddziaływań dipolowych pomiędzy nanocząstkami;

- wygrzewanie nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ w temperaturze 950°C w atmosferze tlenu pozwala na uzyskanie rzadkiej metastabilnej fazy $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, występującej jedynie w układach nanometrycznych.

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W przedstawionej pracy opisano szereg badań dotyczących kilku serii nanocząstek o budowie warstwowej. Zamieszczone wyniki dotyczą syntezy i charakterystyki fizykochemicznej nanocząstek zawierających w swojej budowie tlenki żelaza, które różnią się między sobą typem oraz budową poszczególnych warstw (typu rdzeń-łuska lub wielowarstwowa). Otrzymano nanocząstki warstwowe, które można podzielić na nieorganiczno-organiczne oraz nieorganiczno-nieorganiczne.

W pierwszej części scharakteryzowano nanocząstki magnetytu otrzymywane metodą rozkładu termicznego acetyloacetonianu żelaza(III) w obecności eteru difenyłowego oraz standardowych surfaktantów: kwasu oleinowego i aminy oleinowej. Przedstawiono również modyfikacje tej procedury, polegające na utworzeniu na powierzchni nanocząstek dodatkowej warstwy metalicznej zbudowanej ze srebra, złota lub miedzi.

Kolejny rozdział zawiera szczegółową charakterystykę nanocząstek magnetytu powstałych w procesie rozkładu termicznego acetyloacetonianu żelaza(III). W tym przypadku modyfikowano warunki i użyto kilku typów surfaktantów. Przebadano wpływ takich związków jak: kwas oleinowy, laurynowy, palmitynowy, stearynowy, kaprylowy oraz amin: trioktylowej, heksylowej, dioktylowej, oleinowej oraz trietylowej. Do analizy właściwości fizykochemicznych wykorzystano kilka technik badawczych takich jak: TEM, XRD, DLS, IR, VSM oraz spektroskopię Mössbauera. Wyniki badań pozwoliły ocenić wpływ surfaktantu na budowę, morfologię oraz rozmiar nanocząstek, a także na ich właściwości magnetyczne. Stwierdzono, że typ surfaktantu modyfikuje właściwości magnetyczne oraz istotnie wpływa na wartości temperatur blokowania, co jest zależne od morfologii nanocząstek. Dodatek wybranych surfaktantów wpływa także na dynamikę wzrostu oraz formę nanocząstek.

Dwa kolejne rozdziały poświęcono opisowi roli działania wysokich temperatur na właściwości fizykochemiczne nanocząstek. Do badań wykorzystano: nanocząstki magnetytu, magnetytu otoczonego srebrem oraz 3 rodzaje nanocząstek typu rdzeń-łuska domieszkowanych odpowiednio: manganem, kobaltem, bądź niklem. Pozwoliło to zbadać wpływ sposobu otrzymywania nanocząstek, obecności powierzchniowej warstwy metalicznej dodatku odpowiedniego metalu w zależności od jego umiejscowienia (w rdzeniu, warstwie, bądź obu jednocześnie) oraz ilości w warstwie powierzchniowej. W celu przeprowadzenia testów nanocząstki były wygrzewane w piecu muflowym w temperaturze do 500 °C przez 24 godziny. Efekt temperatury badano za pomocą metod takich jak: TEM, EDX, XRD, IR, VSM oraz spektroskopia Mössbauera. Analiza wyników badań przeprowadzonych przed i po wygrzewaniu pozwoliła stwierdzić, że na proces utleniania nanocząstek bardzo silnie wpływa sposób ich syntezy. Te bez warstwy ochronnej całkowicie transformują do hematytu. Utworzenie warstwy

srebra na powierzchni nanocząstek tylko w niewielkim stopniu spowalnia utlenienie do hematytu.

Interesujące okazały się badania wpływu domieszek manganu, kobaltu lub niklu w strukturze magnetytu na stabilność termiczną nanocząstek. Stosując odpowiedni dodatek w warstwie powierzchniowej możliwe jest prawie całkowite wyeliminowanie procesu utleniania magnetytowego rdzenia. Taki efekt uzyskano w przypadku nanocząstek rdzeń-łuska, w których jako rdzeń wykorzystano magnetyt, a powierzchnia była domieszkowana manganem, kobaltem bądź niklem.

Kolejną część pracy poświęcono charakterystyce nanocząstek typu rdzeń-łuska i warstwowych zawierających srebro, złoto i miedź. Badania te polegały na utworzeniu nanocząstek w których metal znajdował się w międzywarstwie, bądź jako warstwa powierzchniowa. Potwierdziły one możliwość tworzenia nanocząstek warstwowych o określonej budowie i składzie. W zależności od położenia i rodzaju warstwy metalicznej zauważone zostały istotne zmiany w wartościach temperatury blokowania superparamagnetycznego, nasycenia czy pozostałości magnetycznej.

W części końcowej spreparowano nanocząstki magnetytu z powierzchniową warstwą krzemionki, które w kolejnym etapie poddano wygrzewaniu w temperaturze 950 °C przez 4 godziny w środowisku tlenowym bądź beztlenowym. Celem takiego eksperymentu była próba przeprowadzenia transformacji magnetytu do $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. W przypadku wygrzewania nanocząstek w obecności tlenu udało się uzyskać $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, którego udział w próbce sięga aż 50 %.

W prezentowanej pracy zawarto opisy szeregu badań potwierdzających możliwość otrzymania nanocząstek warstwowych charakteryzujących się zmiennym rozmieszczeniem warstw organicznych i nieorganicznych. Przeprowadzone analizy potwierdzają istotny wpływ układu i składu warstw na właściwości magnetyczne rdzenia.

Na podstawie otrzymanych wyników badań oraz analizy danych literaturowych, sformułowano następujące wnioski:

1. Związki powierzchniowo czynne nie tylko zapobiegają procesowi aglomeracji nanocząstek magnetycznych, ale także modyfikują właściwości fizykochemiczne magnetytowego rdzenia, takie jak: kształt, rozmiar oraz temperatura blokowania superparamagnetycznego;
2. Nanocząstki magnetytu, bez względu na sposób wytwarzania, w wysokich temperaturach ulegają utlenieniu do hematytu, co uniemożliwia ich zastosowanie w takich warunkach. Intensywność tego procesu zależy jednak od procedury otrzymywania nanocząstek;
3. Utworzenie warstwy metalicznej na powierzchni nanocząstek magnetytu wpływa na szybkość utleniania rdzenia. Z przeprowadzonych analiz wynika jednak, że nie jest to wystarczająca ochrona przed procesem utleniania do hematytu;

4. Nanocząstki ferrytowe domieszkowane pierwiastkami z bloku 3d wykazują dużo lepszą stabilność termiczną, w porównaniu do nanocząstek magnetytu. Na powierzchni nanocząstek możliwe jest utworzenie odpornej termicznie warstwy o odpowiednim składzie. Taki zabieg, pozwala wyeliminować całkowicie proces utleniania magnetytowego rdzenia do hematytu w temperaturach do 500 °C.
5. Możliwe jest uzyskanie nanocząstek typu rdzeń-łuska oraz warstwowych, w których rdzeń stanowi magnetyt, a warstwą powierzchniową lub międzywarstwową jest srebro, złoto, miedź bądź tlenek żelaza;
6. Dodatek metalicznej warstwy wpływa na właściwości fizykochemiczne rdzenia, zmieniając takie parametry jak kształt i rozmiar nanocząstek, ich stopień aglomeracji, czy temperaturę blokowania superparamagnetycznego;
7. Zastosowanie odpowiednich warunków tlenowych i temperaturowych umożliwia transformację warstwowych nanocząstek magnetytu do $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Zamieszczone w pracy wyniki badań oraz sformułowane na ich podstawie wnioski potwierdzają zasadność zaproponowanego celu i tez pracy. Są one istotnym uzupełnieniem wiedzy w zakresie syntezy oraz charakterystyki nanocząstek ferrytowych o budowie warstwowej. Oprócz walorów poznawczych, praca zawiera również wartości użytkowe, które mogą być wykorzystane w doborze składu projektowanych nanocząstek i nadawaniu im pożądanych cech funkcjonalnych.

11. LITERATURA

1. Nguyen, H. L., Nguyen, H. N., Nguyen, H. H., Luu, M. Q. & Nguyen, M. H. Nanoparticles: synthesis and applications in life science and environmental technology. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 015008 (2015).
2. Markides, H., Rotherham, M. & El Haj, A. J. Biocompatibility and Toxicity of Magnetic Nanoparticles in Regenerative Medicine. *J. Nanomater.* **2012**, 1–11 (2012).
3. Roychowdhury, A., Pati, S. P., Kumar, S. & Das, D. Effects of magnetite nanoparticles on optical properties of zinc sulfide in fluorescent-magnetic Fe₃O₄/ZnS nanocomposites. *Powder Technol.* **254**, 583–590 (2014).
4. Matveev, V. V. *et al.* Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR. *Chem. Phys. Lett.* **422**, 402–405 (2006).
5. Mehta, R. V. Synthesis of magnetic nanoparticles and their dispersions with special reference to application in biomedicine and biotechnology. *Mater. Sci. Eng. C* **79**, 901–916 (2017).
6. Duan, M., Shapter, J. G., Qi, W., Yang, S. & Gao, G. Recent progress in magnetic nanoparticles : synthesis , properties , and applications. *Nanotechnology* **29**, 452001 (2018).
7. Kashanian, F., Habibi-Rezaei, M., Moosavi-Movahedi, A. A., Bagherpour, A. R. & Vatani, M. The ambivalent effect of Fe₃O₄ nanoparticles on the urea-induced unfolding and dilution-based refolding of lysozyme F. *Biomed. Mater.* **13**, 045014 (2018).
8. Berry, C. C. Progress in functionalization of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 224003 (2009).
9. Loos, M. Nanoscience and Nanotechnology. in *Carbon Nanotube Reinforced Composites: CNR Polymer Science and Technology* 1–36 (Elsevier Inc., 2015). doi:10.1016/B978-1-4557-3195-4.00001-1
10. Reibold, M. *et al.* Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* **444**, 286 (2006).
11. Grazia, C. *et al.* Shades of blue: non-invasive spectroscopic investigations of Maya blue pigments. From laboratory mock-ups to Mesoamerican codices. *Herit. Sci.* **8**, 1 (2020).
12. Giersig, M. & Hilgendorff, M. Magnetic nanoparticle superstructures. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3571–3583 (2005).
13. Muscas, G. *et al.* Tuning the Size and Shape of Oxide Nanoparticles by Controlling Oxygen Content in the Reaction Environment: Morphological Analysis by Aspect Maps. *Chem. Mater* **27**, 1982–1990 (2015).
14. Kalska-Szostko, B., Wykowska, U. & Sałuta, D. Magnetic nanowires (Fe, Fe-Co, Fe-Ni) - magnetic moment reorientation in respect of wires composition. *Nukleonika* **60**, 63–67 (2015).
15. Farhanian, D., De Crescenzo, G. & Tavares, J. R. Large-Scale Encapsulation of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles via Syngas Photo-Initiated Chemical Vapor Deposition. *Sci. Rep.* **8**, (2018).
16. Thirumavalavan, M., Settu, K. & Lee, J.-F. A Short Review on Applications of Nanomaterials in Biotechnology and Pharmacology. *Curr. Bionanotechnol.* **2**, 116–121 (2017).
17. Pękała, M. *Eksperymentalne metody magnetochemii.* (Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2014).
18. Mamani, J. B., Costa-Filho, A. J., Cornejo, D. R., Vieira, E. D. & Gamarra, L. F. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. *Mater. Charact.* **81**, 28–36 (2013).
19. Huang, D. J. *et al.* Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite Measured by Resonant Soft X-Ray Scattering. *Physival Rev. Lett.* **96**, 096401 (2006).
20. Bohra, Muratza, Agarwal, N. & Singh, V. A short review on Verwey Transition in nanostructured Fe₃O₄ materials. *J. Nanomater.* **2019**, 1–18 (2019).
21. Doriguetto, A. C. *et al.* Characterization of a natural magnetite. *Phys Chem Miner.* **30**, 249–255 (2003).
22. Fang, M., Ström, V., Olsson, R. T., Belova, L. & Rao, K. V. Particle size and magnetic properties dependence on growth temperature for rapid mixed co-precipitated magnetite nanoparticles. *Nanotechnology* **23**, 145601 (2012).
23. Kalska-Szostko, B. & Kropiewnicka, K. The influence of the transition metal substitution on chemically prepared ferrite nanoparticles - Mossbauer studies. *Curr. Appl. Phys.* **12**, 896–902 (2012).
24. Singhal, S., Singh, J., Barthwal, S. K. & Chandra, K. Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites (Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄). *J. Solid State Chem.* **178**, 3183–3189 (2005).
25. Masala, O. *et al.* Preparation of magnetic spinel ferrite core/shell nanoparticles: Soft ferrites on hard ferrites and vice versa. *Solid State Sci.* **8**, 1015–1022 (2006).
26. Datta, P. Magnetic gels. in *Polymeric Gels* 441–465 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/b978-0-08-102179-8.00017-x
27. Buschow, K. H. J. *Handbook of Magnetic Materials.* (Elsevier B.V., 2016).
28. Okube, M., Yasue, T. & Sasaki, S. Residual-density mapping and site-selective determination of

- anomalous scattering factors to examine the origin of the Fe *K* pre-edge peak of magnetite. *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 759–767 (2012).
29. Cieřla, A. Practical aspects of high gradient magnetic separation using superconducting magnets. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **37**, 169–181 (2003).
 30. Podoyntsyn, S. N., Sorokina, O. N., Kovarski, A. L., Levin, I. I. & Simakin, S. B. High-Gradient Magnetic Separation of Nanoparticles With Ferromagnetic Track-Etched Membrane. *IEEE Trans. Magn.* **54**, 1–8 (2018).
 31. Ge, W., Encinas, A., Araujo, E. & Song, S. Magnetic matrices used in high gradient magnetic separation (HGMS): A review. *Results Phys.* **7**, 4278–4286 (2017).
 32. Moeser, G. D., Roach, K. A., Green, W. H., Alan Hatton, T. & Laibinis, P. E. High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles. *AIChE J.* **50**, 2835–2848 (2004).
 33. Hahn, P. F. *et al.* First clinical trial of a new superparamagnetic iron oxide for use as an oral gastrointestinal contrast agent in MR imaging. *Radiology* **175**, 695–700 (1990).
 34. Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K. & Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36**, R167 (2003).
 35. Prodan, A. M. *et al.* Iron Oxide Magnetic Nanoparticles: Characterization and Toxicity Evaluation by *In Vitro* and *In Vivo* Assays. *J. Nanomater.* **2013**, 1–10 (2013).
 36. Bahadar, H., Maqbool, F., Niaz, K. & Abdollahi, M. Toxicity of Nanoparticles and an Overview of Current Experimental Models. *Iran. Biomed. J.* **20**, 1–11 (2016).
 37. Patil, U. S. *et al.* In Vitro/In Vivo Toxicity Evaluation and Quantification of Iron Oxide Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* **16**, 24417–50 (2015).
 38. Mejías, R. *et al.* Dimercaptosuccinic acid-coated magnetite nanoparticles for magnetically guided in vivo delivery of interferon gamma for cancer immunotherapy. *Biomaterials* **32**, 2938–2952 (2011).
 39. Hedayatnasab, Z., Abnisa, F. & Daud, W. M. A. W. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Mater. Des.* **123**, 174–196 (2017).
 40. Levy, M. *et al.* Correlating Magneto-Structural Properties to Hyperthermia Performance of Highly Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Prepared by a Seeded-Growth Route. *Chem. Mater.* **23**, 4170–4180 (2011).
 41. Hammad, M., Nica, V. & Hempelmann, R. Synthesis and Characterization of Bi-Magnetic Core/Shell Nanoparticles for Hyperthermia Applications. *IEEE Trans. Magn.* **53**, 1–6 (2017).
 42. Hildebrandt, B. *et al.* The cellular and molecular basis of hyperthermia. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **43**, 33–56 (2002).
 43. Múzquiz-Ramos, E. M., Guerrero-Chávez, V., Macías-Martínez, B. I., López-Badillo, C. M. & García-Cerda, L. A. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. *Ceram. Int.* **41**, 397–402 (2015).
 44. Bae, K. H. *et al.* Chitosan Oligosaccharide-Stabilized Ferrimagnetic Iron Oxide Nanocubes for Magnetically Modulated Cancer Hyperthermia. *ACS Nano* **6**, 5266–5273 (2012).
 45. Kline, T. L., Xu, Y. H., Jing, Y. & Wang, J. P. Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization. *J. Magn. Mater.* **321**, 1525–1528 (2009).
 46. Hedayatnasab, Z., Abnisa, F. & Wan Daud, W. M. A. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Mater. Des.* **123**, 174–196 (2017).
 47. Périgo, E. A. *et al.* Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 041302 (2015).
 48. Xu, Y. & Wang, E. Electrochemical biosensors based on magnetic micro/nano particles. *Electrochim. Acta* **84**, 62–73 (2012).
 49. Salihov, S. V. *et al.* Recent advances in the synthesis of Fe₃O₄@AU core/shell nanoparticles. *J. Magn. Mater.* **394**, 173–178 (2015).
 50. Ennen, I., Kappe, D., Rempel, T., Glenske, C. & Hütten, A. Giant Magnetoresistance: Basic Concepts, Microstructure, Magnetic Interactions and Applications. *Sensors (Basel)*. **16**, 904–928 (2016).
 51. Yoon, T. J., Lee, H., Shao, H. & Weissleder, R. Highly magnetic core-shell nanoparticles with a unique magnetization mechanism. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 4663–4666 (2011).
 52. Haun, J. B., Yoon, T. J., Lee, H. & Weissleder, R. Magnetic nanoparticle biosensors. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2**, 291–304 (2010).
 53. Wu, W., Jiang, C. Z. & Roy, V. A. L. Designed synthesis and surface engineering strategies of magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Nanoscale* **8**, 19421–19474 (2016).
 54. Wu, W., He, Q. & Jiang, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.* **3**, 397–415 (2008).
 55. Hakimi, M. *et al.* Characterization and Magnetic Properties of Nickel Ferrite Nanoparticles Prepared by

- Ball Milling Technique. *Chinese Phys. Lett.* **27**, (2010).
56. Hajipour, A. R. & Abolfathi, P. Nickel embedded on triazole-modified magnetic nanoparticles: A novel and sustainable heterogeneous catalyst for Hiyama reaction in fluoride-free condition. *Catal. Commun.* **103**, 92–95 (2018).
 57. Yong, Y. *et al.* Lectin corona enhances enzymatic catalysis on the surface of magnetic nanoparticles. *Biochem. Eng. J.* **129**, 26–32 (2018).
 58. Lin, C.-C. & Ho, J.-M. Structural analysis and catalytic activity of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile co-precipitation method in a rotating packed bed. *Ceram. Int.* **40**, 10275–10282 (2014).
 59. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **407**, 496–499 (2000).
 60. Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **195**, 939–954 (2010).
 61. Purbia, R. & Paria, S. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale* **7**, 19789–19873 (2015).
 62. Shokrollahi, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. *J. Magn. Magn. Mater.* **426**, 74–81 (2017).
 63. Issa, B., Obaidat, I. M., Albiss, B. A. & Haik, Y. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 21266–21305 (2013).
 64. Dunlop, D.J., Ozemir, O. *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*. (Cambridge Univ. Press, 1997).
 65. Goss, C. J. Saturation magnetisation, coercivity and lattice parameter changes in the system Fe₃O₄-gamma-Fe₂O₃, and their relationship to structure. *Phys. Chem. Miner.* **16**, 164–171 (1988).
 66. Chopra, G. S. *et al.* Factors Influencing the Texture and Stability of Maghemite Obtained from the Thermal Decomposition of Lepidocrocite. *Chem. Mater.* **11**, 1128–1137 (1999).
 67. Janot, R. & Guérard, D. One-step synthesis of maghemite nanometric powers by ball milling. *J. Alloys Compd.* **333**, 302–307 (2002).
 68. Wu, W. *et al.* Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (gamma-Fe(2)O(3)) Short-Nanotubes. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1474–1479 (2010).
 69. Gomes, J. D. A. *et al.* Synthesis of Core-Shell Ferrite Nanoparticles for Ferrofluids: Chemical and Magnetic Analysis. *J. Phys. Chem. C* **112**, 6220–6227 (2008).
 70. Zboril, R. *et al.* One-step solid state synthesis of capped γ -Fe₂O₃ nanocrystallites. *Nanotechnology* **19**, 095602 (2008).
 71. Jiang, W. *et al.* Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **222**, 527–533 (2013).
 72. Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M. & Chen, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1415–1420 (2009).
 73. Afkhami, A. & Norooz-Asl, R. Removal, preconcentration and determination of Mo(VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **346**, 52–57 (2009).
 74. Bandhu, A., Sutradhar, S., Mukherjee, S., Greneche, J. M. & Chakrabarti, P. K. Synthesis, characterization and magnetic property of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles and their protective coating with pepsin for bio-functionalization. *Mater. Res. Bull.* **70**, 145–154 (2015).
 75. Ghasemi, E., Mirhabibi, A., Edrissi, M., Aghababazadeh, R. & Brydson, R. M. Study on the Magnetorheological Properties of Maghemite-Kerosene Ferrofluid. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **9**, 4273–4278 (2009).
 76. Özdemir, Ö., Dunlop, D. J. & Berquó, T. S. Morin transition in hematite: Size dependence and thermal hysteresis. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* **9**, (2008).
 77. Xu, S., Habib, A. H., Gee, S. H., Hong, Y. K. & McHenry, M. E. Spin orientation, structure, morphology, and magnetic properties of hematite nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **117**, 17A315 (2015).
 78. Mansour, H. *et al.* Structural, optical, magnetic and electrical properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by two methods: polyol and precipitation. *Appl. Phys. A* **123**, (123AD).
 79. Adler, D. Insulating and Metallic States in Transition Metal Oxides. *Solid State Phys.* **21**, 1–113 (1968).
 80. Mishra, M. & Chun, D.-M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **498**, 126–141 (2015).
 81. Boumaza, S. *et al.* Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite α -Fe₂O₃: Application to photocatalytic oxygen evolution. *Sol. Energy* **84**, 715–721 (2010).
 82. Valenzuela, M. A., Bosch, P., Jiménez-Becerrill, J., Quiroz, O. & Páez, A. I. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **148**, 177–182 (2002).
 83. Dong, H., Zhang, H., Xu, Y. & Zhao, C. Facile synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles on porous human

- hair-derived carbon as improved anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **300**, 104–111 (2015).
84. Huang, J. *et al.* Hematite solid and hollow spindles: Selective synthesis and application in gas sensor and photocatalysis. *Mater. Res. Bull.* **46**, 1211–1218 (2011).
 85. Hang, B. T. & Thang, D. H. Electrochemical properties of Fe₂O₃ microparticles and their application in Fe/air battery anodes. *J. Alloys Compd.* **655**, 44–49 (2016).
 86. Long, N. V. *et al.* Controlled synthesis and characterization of iron oxide micro-particles for Fe-air battery electrode material. *Colloid Polym. Sci.* **293**, 49–63 (2015).
 87. Chen, J., Xu, L., Li, W. & Gou, X. Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. *Adv. Mater.* **17**, 582–586 (2005).
 88. Lindgren, T. *et al.* Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **71**, 231–243 (2002).
 89. Parkinson, G. S. Iron oxide surfaces. *Surface Science Reports* **71**, 272–365 (2016).
 90. Asoufi, H. M., Al-Antary, T. M. & Awwad, A. M. Green route for synthesis hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles: Toxicity effect on the green peach aphid, *Myzus persicae* (Sulzer). *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **9**, 107–111 (2018).
 91. Kefeni, K. K., Msagati, T. A. M., Nkambule, T. T. I. & Mamba, B. B. Synthesis and application of hematite nanoparticles for acid mine drainage treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **6**, 1865–1874 (2018).
 92. Zhu, M., Wang, Y., Meng, D., Qin, X. & Diao, G. Hydrothermal synthesis of hematite nanoparticles and their electrochemical properties. *J. Phys. Chem. C* **116**, 16276–16285 (2012).
 93. Mohammadkish, M. Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of ellipsoid shape α -Fe₂O₃ nanocrystals. *Ceram. Int.* **40**, 1351–1358 (2014).
 94. Wang, F. *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 802–806 (2013).
 95. Basavegowda, N., Mishra, K. & Lee, Y. R. Synthesis, characterization, and catalytic applications of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles as reusable nanocatalyst. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 025017 (2017).
 96. Gee, S.-H. *et al.* Spin Orientation of Hematite α -Fe₂O₃ Nanoparticles During the Morin Transition. *IEEE Trans. Magn.* **40**, 2691–2693 (2004).
 97. Mohan Kumar, K., Mandal, B. K., Siva Kumar, K., Sreedhara Reddy, P. & Sreedhar, B. Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **102**, 128–133 (2013).
 98. Vujtek, M., Zboril, R., Kubinek, R. & Mashlan, M. Ultrafine Particles of Iron(III) Oxides by View of AFM – Novel Route for Study of Polymorphism in Nano-world.
 99. Campos, E. A., Stockler Pinto, D. V. B., Sampaio de Oliveira, J. I., da Costa Mattos, E. & de Cassia Lazzarini Dutra, R. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxides Nanoparticles - A Short Review. *J. Aerosp. Technol. Manag.* **7**, 267–276 (2015).
 100. Klekotka, U., Satula, D. & Kalska-Szostko, B. ϵ -Phase of iron oxide out of thermally treated magnetite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, (2020).
 101. McClean, R. G. *et al.* Botanical iron minerals: correlation between nanocrystal structure and modes of biological self-assembly. *Eur. J. Mineral.* **13**, 1235–1242 (2001).
 102. El Mendili, Y., Bardeau, J. F., Randrianantoandro, N., Greneche, J. M. & Grasset, F. Structural behavior of laser-irradiated γ -Fe₂O₃ nanocrystals dispersed in porous silica matrix : γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ phase transition and formation of ϵ -Fe₂O₃. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 597–609 (2016).
 103. Tuček, J., Zbořil, R., Namai, A. & Ohkoshi, S. ϵ -Fe₂O₃ : An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetoelectric Coupling. *Chem. Mater.* **22**, 6483–6505 (2010).
 104. Sans, J. A. *et al.* Stability and nature of the volume collapse of ϵ -Fe₂O₃ under extreme conditions. *Nat. Commun.* **9**, 4554 (2018).
 105. Tadic, M. *et al.* Synthesis of metastable hard-magnetic ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles from silica-coated akaganeite nanorods. *Nanoscale* **9**, 10579–10584 (2017).
 106. Sakurai, S., Namai, A., Hashimoto, K. & Ohkoshi, S. First Observation of Phase Transformation of All Four Fe₂O₃ Phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase). *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18299–18303 (2009).
 107. MacHala, L., Tuček, J. & Zbořil, R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chemistry of Materials* **23**, 3255–3272 (2011).
 108. Nikolić, V. N., Milić, M. M., Zdravković, J. D. & Spasojević, V. Origin of the Intrinsic Coercivity Field Variations of ϵ -Fe₂O₃. *Russ. J. Phys. Chem. A* **93**, 377–383 (2019).
 109. Barick, K. C., Varaprasad, B. S. D. C. S. & Bahadur, D. Structural and magnetic properties of γ - and ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles dispersed in silica matrix. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 153–159 (2010).

110. Namai, A. *et al.* The synthesis of rhodium substituted 3-iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance. *J. Mater. Chem. C* **1**, 5200 (2013).
111. Nikolić, V. N. *et al.* Influence of annealing treatment on magnetic properties of Fe₂O₃/SiO₂ and formation of ε-Fe₂O₃ phase. *Ceram. Int.* **43**, 3147–3155 (2017).
112. Sivkov, A., Naiden, E., Ivashutenko, A. & Shanenkov, I. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ε-Fe₂O₃. *J. Magn. Magn. Mater.* **405**, 158–168 (2016).
113. Smit, J. & Wijn, H. P. J. *Ferrites: physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications.* (Wiley, 1959).
114. Dereń, J., Haber, J. & Pampuch, R. *Chemia Ciała Stałego.* (Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1975).
115. Lisjak, D. & Mertelj, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. *Prog. Mater. Sci.* **95**, 286–328 (2018).
116. Durga Prasad, P. & Hemalatha, J. Enhanced magnetic properties of highly crystalline cobalt ferrite fibers and their application as gas sensors. *J. Magn. Magn. Mater.* **484**, 225–233 (2019).
117. Karaagac, O., Yildiz, B. B. & Köçkar, H. The influence of synthesis parameters on one-step synthesized superparamagnetic cobalt ferrite nanoparticles with high saturation magnetization. *J. Magn. Magn. Mater.* **473**, 262–267 (2019).
118. Psimadas, D. *et al.* Comparison of the magnetic, radiolabeling, hyperthermic and biodistribution properties of hybrid nanoparticles bearing CoFe₂O₄ and Fe₃O₄ metal cores. *Nanotechnology* **25**, 025101 (2014).
119. Hernández-Gómez, P., Muñoz, J. M., Graça, M. P. F. & Valente, M. A. Magnetic after-effects in Ni ferrite nanoparticles. *Mater. Lett.* **225**, 62–64 (2018).
120. Krishnan, K. M. *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials.* (Oxford University Press, 2016). doi:10.1093/acprof:oso/9780199570447.001.0001
121. Misra, R. D. K., Gubbala, S., Kale, A. & Egelhoff, W. F. A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique. *Mater. Sci. Eng. B* **111**, 164–174 (2004).
122. Hou, Y. H. *et al.* Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe₂O₄: a first-principles study. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 445003 (2010).
123. Dong, Y. *et al.* Mechanical characteristics of FeAl₂O₄ and AlFe₂O₄ spinel phases in coatings – A study combining experimental evaluation and first-principles calculations. *Ceram. Int.* **43**, 16094–16100 (2017).
124. Robert W. Kelsall, Ian W. Hamley, M. G. *Nanotechnologie.* (PWN, 2008).
125. Wu, Z., Yang, S. & Wu, W. Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale* **8**, 1237–1259 (2016).
126. Amendola, V. *et al.* Laser generation of iron-doped silver nanotruffles with magnetic and plasmonic properties. doi:10.1007/s12274-015-0903-y
127. Amendola, V., Scaramuzza, S., Agnoli, S., Polizzi, S. & Meneghetti, M. Strong dependence of surface plasmon resonance and surface enhanced Raman scattering on the composition of Au-Fe nanoalloys. *Nanoscale* **6**, 1423–1433 (2014).
128. Li, F. S. *et al.* Site preference of Fe in nanoparticles of ZnFe₂O₄. *J. Magn. Magn. Mater.* **268**, 332–339 (2004).
129. Khalil, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arab. J. Chem.* **8**, 279–284 (2015).
130. Regazzoni, A. E., Urrutia, G. A., Blesa, M. A. & Maroto, A. J. G. Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1489–1493 (1981).
131. Ardizzone, S. & Formaro, L. Temperature induced phase transformation of metastable Fe(OH)₃ in the presence of ferrous ions. *Mater. Chem. Phys.* **8**, 125–133 (1983).
132. Blesa, M. A. & Maroto, J. G. Dissolution of metal oxides. *J. Chim. Phys.* **83**, 757–764 (1986).
133. Booy, M., Thomas, A. N. D. & Swaddle, W. *Hydrothermal preparation of magnetite from iron chelates.*
134. Pinheiro, E. A., Pereira de Abreu Filho, P., Galembeck, F., Correa da Silva, E. & Vargas, H. Magnetite crystal formation from iron(III) hydride acetate. An ESR study. *Langmuir* **3**, 445–448 (1987).
135. Kominami, H., Onoue, S., Matsuo, K. & Kera, Y. Synthesis of Microcrystalline Hematite and Magnetite in Organic Solvents and Effect of a Small Amount of Water in the Solvents. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1937–1940 (1999).
136. Kalska-Szostko, B., Wykowska, U., Piekut, K. & Satuła, D. Stability of Fe₃O₄ nanoparticles in various model solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **450**, 15–24 (2014).

137. Xu, P. *et al.* Synthesis of iron oxide nanoparticles and their application in *Phanerochaete chrysosporium* immobilization for Pb(II) removal. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **419**, 147–155 (2013).
138. Ghandoor, H. El, Zidan, H. M., Khalil, M. M. H. & Ismail, M. I. M. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci* **7**, 5734–5745 (2012).
139. Sun, S. H. & Zeng, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8204–8205 (2002).
140. Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y. & Na, H. B. Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanoystallites without a Size- Selection Process. *J. American Chem. Soc.* **123**, 12789–12801 (2001).
141. Zhang, S., Liu, X., Zhou, L. & Peng, W. Magnetite nanostructures: One-pot synthesis, superparamagnetic property and application in magnetic resonance imaging. *Mater. Lett.* **68**, 243–246 (2012).
142. Frey, N. A., Peng, S., Cheng, K. & Sun, S. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2532–42 (2009).
143. Mascolo, M. C., Pei, Y. & Ring, T. A. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials (Basel)*. **6**, 5549–5567 (2013).
144. Klekotka, U., Satula, D., Nordblad, P. & Kalska-Szostko, B. Layered magnetite nanoparticles modification – synthesis, structure, and magnetic characterization. *Arab. J. Chem.* **13**, 1323–1334 (2020).
145. Klekotka, U., Satula, D., Spassov, S. & Kalska-Szostko, B. Surfactant dependence on physicochemical properties of magnetite nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **537**, (2018).
146. Zhang, L., He, R. & Gu, H. C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 2611–2617 (2006).
147. Kalska-Szostko, B., Wykowska, U., Satula, D. & Zambrzycka, E. Stability of core-shell magnetite nanoparticles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **113**, 295–301 (2014).
148. Kalska-Szostko, B., Zubowska, M. & Satula, D. Studies of the magnetite nanoparticles by means of Mössbauer spectroscopy. *Acta Phys. Pol. A* **109**, 365–369 (2006).
149. Sun, Y. K., Ma, M., Zhang, Y. & Gu, N. Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **245**, 15–19 (2004).
150. Wilczewska, A. Z. & Markiewicz, K. H. Surface-initiated RAFT/MADIX polymerization on xanthate-coated iron oxide nanoparticles. *Macromol. Chem. Phys.* **215**, 190–197 (2014).
151. Harris, L. A. *et al.* Magnetite nanoparticle dispersions stabilized with triblock copolymers. *Chem. Mater.* **15**, 1367–1377 (2003).
152. Szekeres, M. *et al.* Hemocompatibility and Biomedical Potential of Poly(Gallic Acid) Coated Iron Oxide Nanoparticles for Theranostic Use. *J. Nanomed. Nanotechnol.* **06**, 252 (2015).
153. Xiong, Z. *et al.* Layer-by-layer assembly of multilayer polysaccharide coated magnetic nanoparticles for the selective enrichment of glycopeptides. *Chem. Commun.* **49**, 9284–9286 (2013).
154. Serna, C. J. *et al.* Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 224002 (2009).
155. Tóth, I. Y., Illés, E., Szekeres, M. & Tombácz, E. Preparation and characterization of chondroitin-sulfate-A-coated magnetite nanoparticles for biomedical applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **380**, 168–174 (2015).
156. Abou-Hassan, A., Sandre, O. & V., C. Microfluidics for the synthesis of iron oxide nanoparticles. Title. in *Microfluidic Devices in Nanotechnology: Applications* (ed. C. S. S. R. Kumar) 323–360 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2010).
157. Wang, Y., Nkurikiyimfura, I. & Pan, Z. Sonochemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles. *Chem. Eng. Commun.* **202**, 616–621 (2015).
158. Komarneni, S., Fregeau, E., Breval, E. & Roy, R. Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and Their Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, C-26-C-28 (1988).
159. Cabuil, V., Dupuis, V., Talbot, D. & Neveu, S. Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1238–1241 (2011).
160. Xuan, S. *et al.* Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals through hydrothermal approach. *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 210–213 (2007).
161. Horner, O., Neveu, S., de Montredon, S., Siaugue, J.-M. & Cabuil, V. Hydrothermal synthesis of large maghemite nanoparticles: influence of the pH on the particle size. *J. Nanoparticle Res.* **11**, 1247–1250 (2009).
162. Daou, T. J. *et al.* Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. *Chem. Mater* **18**, 4399–4404 (2006).

163. Kalele, S., Narain, R. & Krishnan, K. M. Probing temperature-sensitive behavior of pNIPAAm-coated iron oxide nanoparticles using frequency-dependent magnetic measurements. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1377–1380 (2009).
164. Bomati Miguel, O., Morales, M. P., Serna, C. J. & Veintemillas-Verdaguer, S. Magnetic nanoparticles prepared by laser pyrolysis. *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2616–2618 (2002).
165. Chang, W. ., Deng, M. ., Tsepin, T. . & Chin, T. High coercivity maghemite films by spray-pyrolysis. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1343–1346 (1992).
166. Yu, W. & Xie, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *J. Nanomater.* **2012**, 1–17 (2012).
167. Ionov, M. *et al.* Interaction of cationic phosphorus dendrimers (CPD) with charged and neutral lipid membranes. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **82**, 8–12 (2011).
168. Zieliński, R. *Surfaktanty. Budowa - właściwości - zastosowania.* (Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 2017).
169. Chen, L., Xie, H., Li, Y. & Yu, W. Nanofluids containing carbon nanotubes treated by mechanochemical reaction. *Thermochim. Acta* **477**, 21–24 (2008).
170. Soares, P. I. P. *et al.* Effects of surfactants on the magnetic properties of iron oxide colloids. *J. Colloid Interface Sci.* **419**, 46–51 (2014).
171. Rao, C. N. R., Ramakrishna Matte, H. S. S., Voggu, R. & Govindaraj, A. Recent progress in the synthesis of inorganic nanoparticles. *Dalt. Trans.* **41**, 5089 (2012).
172. Levy, M. *et al.* Correlating Magneto-Structural Properties to Hyperthermia Performance of Highly Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Prepared by a Seeded-Growth Route. *Chem. Mater.* **23**, 4170–4180 (2011).
173. Tartaj, P., Morales, M. P., González-Carreño, T., Veintemillas-Verdaguer, S. & Serna, C. J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 28–34 (2005).
174. Salas, G. *et al.* Controlled synthesis of uniform magnetite nanocrystals with high-quality properties for biomedical applications. *J. Mater. Chem.* **22**, 21065 (2012).
175. Ghosh Chaudhuri, R. & Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **112**, 2373–2433 (2012).
176. Erathodiyil, N. & Ying, J. Y. Functionalization of inorganic nanoparticles for bioimaging applications. *Accounts of Chemical Research* **44**, 925–935 (2011).
177. Adair, J. H., Suvaci, E. & Sindel, J. Surface and Colloid Chemistry. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 1–10 (2001). doi:10.1016/B0-08-043152-6/01622-3
178. Patitsa, M. *et al.* Magnetic nanoparticles coated with polyarabic acid demonstrate enhanced drug delivery and imaging properties for cancer theranostic applications. *Sci. Rep.* **7**, 775 (2017).
179. Wotschadlo, J. *et al.* Magnetic nanoparticles coated with carboxymethylated polysaccharide shells—Interaction with human cells. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1469–1473 (2009).
180. Uthaman, S., Lee, S. J., Cherukula, K., Cho, C.-S. & Park, I.-K. Polysaccharide-Coated Magnetic Nanoparticles for Imaging and Gene Therapy. *Biomed Res. Int.* **2015**, 959175 (2015).
181. Covaliu, C. I. *et al.* Magnetic nanoparticles coated with polysaccharide polymers for potential biomedical applications. *J. Nanoparticle Res.* **13**, 6169–6180 (2011).
182. Xu, C. *et al.* Dopamine as A Robust Anchor to Immobilize Functional Molecules on the Iron Oxide Shell of Magnetic Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9938–9939 (2004).
183. Hang, J., Shi, L., Feng, X. & Xiao, L. Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles. *Powder Technol.* **192**, 166–170 (2009).
184. Hierrezuelo, J., Sadeghpour, A., Szilagy, I., Vaccaro, A. & Borkovec, M. Electrostatic stabilization of charged colloidal particles with adsorbed polyelectrolytes of opposite charge. *Langmuir* **26**, 15109–15111 (2010).
185. Popa, I., Gillies, G., Papastavrou, G. & Borkovec, M. Attractive and repulsive electrostatic forces between positively charged latex particles in the presence of anionic linear polyelectrolytes. *J. Phys. Chem. B* **114**, 3170–3177 (2010).
186. Heinz, H. *et al.* Nature of Molecular Interactions of Peptides with Gold, Palladium, and Pd–Au Bimetal Surfaces in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9704–9714 (2009).
187. Feng, J. *et al.* Adsorption mechanism of single amino acid and surfactant molecules to Au {111} surfaces in aqueous solution: design rules for metal-binding molecules. *Soft Matter* **7**, 2113 (2011).
188. Llop, J. *et al.* Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications. *Surf. Sci. Rep.* **72**, 1–58 (2017).
189. Hoener, C. F. *et al.* Demonstration of a shell-core structure in layered cadmium selenide-zinc selenide small particles by x-ray photoelectron and Auger spectroscopies. *J. Phys. Chem.* **96**, 3812–3817 (1992).
190. Qi, L., Ma, J., Cheng, H. & Zhao, Z. Synthesis and characterization of mixed CdS/ZnS nanoparticles in

- reverse micelles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **111**, 195–202 (1996).
191. De, M., Ghosh, P. S. & Rotello, V. M. Applications of Nanoparticles in Biology. *Adv. Mater.* **20**, 4225–4241 (2008).
 192. Phadtare, S. *et al.* Direct Assembly of Gold Nanoparticle “Shells” on Polyurethane Microsphere “Cores” and Their Application as Enzyme Immobilization Templates. *Chem. Mater* **15**, 1944–1949 (2003).
 193. Scodeller, P. *et al.* Wired-Enzyme Core–Shell Au Nanoparticle Biosensor. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12690–12697 (2008).
 194. Liang, Z., Susha, A. & Caruso, F. Gold nanoparticle-based core-shell and hollow spheres and ordered assemblies thereof. *Chem. Mater.* **15**, 3176–3183 (2003).
 195. Khalafi-Nezhad, A., Nourisefat, M. & Panahi, F. L-cysteine functionalized magnetic nanoparticles (LCMNP): a novel magnetically separable organocatalyst for one-pot synthesis of 2-amino-4H-chromene-3-carbonitriles in water. *Org. Biomol. Chem.* **13**, 7772–9 (2015).
 196. Lu, X., Liang, G., Sun, Z. & Zhang, W. Ferromagnetic Co/SiO₂ core/shell structured nanoparticles prepared by a novel aqueous solution method. *Mater. Sci. Eng. B* **117**, 147–152 (2005).
 197. Qi, Y., Chen, M., Liang, S., Yang, W. & Zhao, J. Micro-patterns of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles formed by electrostatic interactions. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1684–1690 (2008).
 198. L. Sánchez-Muñoz, O., Salgado, J., Martínez-Pastor, J. & Jiménez-Villar, E. Physical Stability of Novel Au-Ag@SiO₂ Alloy Nanoparticles. *Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 22–29 (2012).
 199. Mazaleyrat, F. *et al.* Silica coated nanoparticles: Synthesis, magnetic properties and spin structure. *J. Alloys Compd.* **483**, 473–478 (2009).
 200. Ye, J. *et al.* Surface morphology changes on silica-coated gold colloids. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **322**, 225–233 (2008).
 201. Kalska-Szostko, B., Rogowska, M., Dubis, A. & Szymański, K. Enzymes immobilization on Fe₃O₄ gold nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 2783–2787 (2012).
 202. Kalska-Szostko, B., Rogowska, M., Dubis, A. & Basa, A. Enzymes Immobilization on Fe₃O₄-Silver Nanoparticles. *J. Surfaces Interfaces Mater.* **2**, 69–73 (2014).
 203. Fu, W. *et al.* Preparation and characteristics of core–shell structure nickel/silica nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **262**, 71–75 (2005).
 204. Zhang, X. F. *et al.* Synthesis, structure and magnetic properties of SiO₂-coated Fe nanocapsules. *Mater. Sci. Eng. A* **454–455**, 211–215 (2007).
 205. Xu, Z., Hou, Y. & Sun, S. Magnetic Core/Shell Fe₃O₄/Au and Fe₃O₄/Au/Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8698–8699 (2007).
 206. Carroll, K. J. *et al.* One-pot aqueous synthesis of Fe and Ag core/shell nanoparticles. *Chem. Mater.* **22**, 6291–6296 (2010).
 207. Mandal, M. *et al.* Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell. *J. Colloid Interface Sci.* **286**, 187–194 (2005).
 208. Spasova, M. *et al.* Magnetic and optical tunable microspheres with a magnetite/gold nanoparticle shell. *J. Mater. Chem.* **15**, 2095 (2005).
 209. Jian-Feng Li *et al.* Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Using Gold-Core Platinum-Shell Nanoparticle Film Electrodes: Toward a Versatile Vibrational Strategy for Electrochemical Interfaces†. *Langmuir* **22**, 10372–10379 (2006).
 210. Hu, J.-W. *et al.* Palladium-Coated Gold Nanoparticles with a Controlled Shell Thickness Used as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1105–1112 (2006).
 211. Gawande, M. B. *et al.* Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7540–7590 (2015).
 212. Zhang, N. & Xu, Y.-J. Aggregation- and Leaching-Resistant, Reusable, and Multifunctional Pd@CeO₂ as a Robust Nanocatalyst Achieved by a Hollow Core–Shell Strategy. *Chem. Mater.* **25**, 1979–1988 (2013).
 213. Li, Z. *et al.* General Synthesis of Homogeneous Hollow Core–Shell Ferrite Microspheres. *J. Phys. Chem. C* **113**, 2792–2797 (2009).
 214. Cao, S.-W., Zhu, Y.-J., Cheng, G.-F. & Huang, Y.-H. Preparation and photocatalytic property of α-Fe₂O₃ hollow core/shell hierarchical nanostructures. *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 1680–1683 (2010).
 215. Wei, J., Du, A., Jin, F., Wang, Z. & Liu, X. The preparation and high-frequency electromagnetic properties of ferrimagnetic bisphthalonitrile–Fe₃O₄ core–shell hollow microspheres. *J. Magn. Magn. Mater.* **340**, 70–75 (2013).
 216. Karunakaran, C. & Senthilvelan, S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochem. commun.* **8**, 95–101 (2006).
 217. Bakardjieva, S., Stengl, V., Subrt, J., Houskova, V. & Kalenda, P. Photocatalytic efficiency of iron oxides: Degradation of 4-chlorophenol. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 721–724 (2007).

218. Zhang, J. *et al.* Construction of versatile multilayered composite nanoparticles from a customized nanogel template. *Bioact. Mater.* **3**, 87–96 (2018).
219. Bulavinets, T., Yaremchuk, I. & Bobitski, Y. Modeling Optical Characteristics of Multilayer Nanoparticles of Different Sizes for Applications in Biomedicine. in *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications* 101–115 (Springer, 2016). doi:10.1007/978-3-319-30737-4_9
220. Ediriwickrema, A., Zhou, J., Deng, Y. & Saltzman, W. M. Multi-layered nanoparticles for combination gene and drug delivery to tumors. *Biomaterials* **35**, 9343–54 (2014).
221. Euliss, L. E. *et al.* Cooperative Assembly of Magnetic Nanoparticles and Block Copolypeptides in Aqueous Media. *Nano Lett.* **3**, 1489–1493 (2003).
222. Jun, Y. *et al.* Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5732–5733 (2005).
223. Zhu, N. *et al.* Surface modification of magnetic iron oxide nanoparticles. *Nanomaterials* **8**, 810 (2018).
224. Huang, X. *et al.* Magnetic nanoparticles with functional silanes: evolution of well-defined shells from anhydride containing silane. *J. Mater. Chem.* **19**, 4231 (2009).
225. Lingyan Wang, L. W. *et al.* Monodispersed Core–Shell Fe₃O₄@Au Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 21593–21601 (2005).
226. Narain, R., Gonzales, M., Hoffman, A. S., Stayton, P. S. & Krishnan, K. M. Synthesis of Monodisperse Biotinylated p(NIPAAm)-Coated Iron Oxide Magnetic Nanoparticles and their Bioconjugation to Streptavidin. *Langmuir* **23**, 6299–6304 (2007).
227. Markiewicz, K. H. *et al.* Advantages of poly(vinyl phosphonic acid)-based double hydrophilic block copolymers for the stabilization of iron oxide nanoparticles. *Polym. Chem.* **7**, 6391–6399 (2016).
228. Misztalewska, I. *et al.* New acetylacetone-polymer modified nanoparticles as magnetically separable complexing agents. *RSC Adv.* **5**, 100281–100289 (2015).
229. Laurent, S. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chem. Rev.* **108**, 2064–2110 (2008).
230. Niemirowicz, K., Markiewicz, K. H., Wilczewska, A. Z. & Car, H. Magnetic nanoparticles as new diagnostic tools in medicine. *Advances in Medical Sciences* **57**, 196–207 (2012).
231. Min-Jung Kim, Yong-Ho Choa, Dong Ho Kim & Ki Hyeon Kim. Magnetic Behaviors of Surface Modified Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles. *IEEE Trans. Magn.* **45**, 2446–2449 (2009).
232. Jin Luo *et al.* Monodispersed Core–Shell Fe₃O₄@Au Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 21593–21601 (2005).
233. Li, J., Zeng, H., Sun, S., Liu, J. P. & Wang, Z. L. Analyzing the structure of CoFe-Fe₃O₄ core-shell nanoparticles by electron imaging and diffraction. *J. Phys. Chem. B* **108**, 14005–14008 (2004).
234. Zhang, J. *et al.* Laser-assisted synthesis of superparamagnetic Fe@Au core-shell nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7122–7128 (2006).
235. Zeng, H., Li, J., Wang, Z. L., Liu, J. P. & Sun, S. Bimagnetic Core/Shell FePt/Fe₃O₄ Nanoparticles. *Nano Lett.* **4**, 187–190 (2004).
236. Tadic, M. *et al.* Magnetic properties of hematite nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution. *J. fo Electr. Eng.* **70**, 71–76 (2019).
237. Chesnel, K. *et al.* Particle size effects on the magnetic behaviour of 5 to 11 nm Fe₃O₄ nanoparticles coated with oleic acid. *J. Phys. Conf. Ser.* **521**, 012004 (2014).
238. Perez-Gonzalez, T., Rodriguez-Navarro, A. & Jimenez-Lopez, C. Inorganic magnetite precipitation at 25C: A low-cost inorganic coprecipitation method. *J. Supercond. Nov. Magn.* **24**, 549–557 (2011).
239. Wang, L. *et al.* Three-Dimensional Microstructure of ε-Fe₂O₃ Crystals in Ancient Chinese Sauce Glaze Porcelain Revealed by Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy. *Anal. Chem.* **91**, 13054–13061 (2019).
240. Ma, J., Wang, Y. & Chen, K. Refining single-crystalline epsilon iron oxide nanorods via low-temperature aging. *Adv. Powder Technol.* **30**, 3021–3027 (2019).
241. Brabazon, D. & Raffer, A. Advanced characterization techniques for nanostructures. in *Emerging Nanotechnologies for Manufacturing* 53–85 (Elsevier Science, 2014). doi:10.1016/B978-0-323-28990-0.00003-8
242. Wang, Z. L., Poncharal, P. & De Heer, W. A. Measuring physical and mechanical properties of individual carbon nanotubes by in situ TEM. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1025–1030 (2000).
243. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy. A textbook for Materials Science.* (Springer, 2009).
244. Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. in *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding* 39–75 (Elsevier, 2014). doi:10.1016/b978-0-323-26435-8.00004-6
245. Scimeca, M., Bischetti, S., Lamsira, H. K., Bonfiglio, R. & Bonanno, E. Energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *Eur. J. Histochem.* **62**, 89–99

- (2018).
246. Mote, V., Purushotham, Y. & Dole, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *J. Theor. Appl. Phys.* **6**, 6 (2012).
247. Nath, D., Singh, F. & Das, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Mater. Chem. Phys.* **239**, 122021 (2020).
248. Theivasanthi, T. & Alagar, M. X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder. *Physics (College Park. Md)*. **1**, 6 (2010).
249. Weibel, A., Bouchet, R., Boule'h, F. & Knauth, P. The big problem of small particles: A comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. *Chem. Mater.* **17**, 2378–2385 (2005).
250. Gonçalves, N. S., Carvalho, J. A., Lima, Z. M. & Sasaki, J. M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. *Mater. Lett.* **72**, 36–38 (2012).
251. Zak, A. K., Majid, W. H. A., Abrishami, M. E. & Yousefi, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State S* **13**, 251–256 (2011).
252. Kibasomba, P. M. *et al.* Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. *Results Phys.* **9**, 628–635 (2018).
253. Sardela, Mauro R., Soares, J. A. N. T., Haasch, R. T., Baker, J. E. & Wen, J. G. *Practical Materials Characterization*. (Springer, 2014). doi:10.1007/978-1-4614-9281-8
254. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71 (1969).
255. Tomaszewski, P. E. The uncertainty in the grain size calculation from X-ray diffraction data. *Phase transitions* **86**, 260–266 (2013).
256. Tomaszewski, P. E. Wzór Scherrera - Stulecie błędnych praktyk. *Wiadomości Chem.* **67**, 9–10 (2013).
257. Borchert, H. *et al.* Determination of nanocrystal sizes: A comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles. *Langmuir* **21**, 1931–1936 (2005).
258. Namduri, H. & Nasrazadani, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. *Corros. Sci.* **50**, 2493–2497 (2008).
259. Oleś, A. *Metody eksperymentalne fizyki ciała stałego*. (Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1983).
260. Pękała, M. A. (1949-). *Eksperymentalne metody magnetochemii*. (Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2013).
261. Clarke, J. & Braginski, A. I. *The SQUID Handbook. The SQUID Handbook* **1**, (2005).
262. Hansen, M. F. & Mørup, S. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves. *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 214–216 (1999).
263. Micha, J. S., Dieny, B., Régnard, J. R., Jacquot, J. F. & Sort, J. Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO₂ discontinuous multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, E967–E968 (2004).
264. Jaworski, B. & Dietlaf, A. *Kurs Fizyki, tom 3*. (Państwowe Wydawnictwo Naukowe, PWN, 1984).
265. Hrynkiwicz, A. Z. & Rokita, E. *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998).
266. Ustinov, V. V. *et al.* Mössbauer spectroscopy of interphase boundaries of Co/CoO bilayers. *Phys. Met. Metallogr.* **101**, 17–26 (2006).
267. Grosu, Y., Faik, A., Ortega-Fernández, I. & D'Aguanno, B. Natural Magnetite for thermal energy storage: Excellent thermophysical properties, reversible latent heat transition and controlled thermal conductivity. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **161**, 170–176 (2017).
268. Guisbiers, G., Abudukelimu, G. & Hourlier, D. Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 396 (2011).
269. Li, X. G., Chiba, A., Takahashi, S. & Sato, M. Oxidation characteristics and magnetic properties of iron ultrafine particles. *J. Appl. Phys.* **83**, 3871–3875 (1998).
270. Lu, L. *et al.* Fe@Ag core-shell nanoparticles with both sensitive plasmonic properties and tunable magnetism. *Mater. Lett.* **64**, 1732–1734 (2010).
271. Robinson, I., Tung, L. D., Maenosono, S., Wälti, C. & Thanh, N. T. K. Synthesis of core-shell gold coated magnetic nanoparticles and their interaction with thiolated DNA. *Nanoscale* **2**, 2624–2630 (2010).
272. Subramanian, N. D., Moreno, J., Spivey, J. J. & Kumar, C. S. S. R. Copper core-porous manganese oxide shell nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14500–14506 (2011).
273. Bee, A., Massart, R. & Neveu, S. Synthesis of very fine maghemite particles. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 6–9 (1995).
274. Rahman, I. A. & Padavettan, V. Synthesis of Silica nanoparticles by Sol-Gel: Size-dependent properties,

- surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites a review. *Journal of Nanomaterials* **2012**, 132424 (2012).
275. Park, S. K., Kim, K. Do & Kim, H. T. Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **197**, 7–17 (2002).
276. Zhuravlev, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **173**, 1–38 (2000).
277. Hilgendorff, M. & Giersig, M. Synthesis of Colloidal Magnetic Nanoparticles. in *Low-Dimensional Systems: Theory, Preparation, and Some Applications* 151–161 (Springer Netherlands, 2003). doi:10.1007/978-94-010-0143-4_13
278. Kharisov, B. A Review for Synthesis of Nanoflowers. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2**, 190–200 (2008).
279. Heli, H. & Rahi, A. Synthesis and Applications of Nanoflowers. *Recent Pat. Nanotechnol.* **10**, 86–115 (2016).
280. Blaney, L. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. *Leigh Rev.* **15**, 32–81 (2007).
281. Coey, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials*. (Cambridge University Press, 2010).
282. Su, Y. K. *et al.* The dependence of Co nanoparticle sizes on the ratio of surfactants and the influence of different crystal sizes on magnetic properties. *Appl. Phys. A* **81**, 569–572 (2004).
283. Singh Bakshi, M. How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. *Cryst. Growth Des.* **16**, 1104–1133 (2016).
284. Souza, F. L., Lopes, K. P., Nascente, P. A. P. & Leite, E. R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 362–368 (2009).
285. Kalska-Szostko, B., Satuła, D. & Olszewski, W. Mössbauer spectroscopy studies of the magnetic properties of ferrite nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* **15**, 226–231 (2015).
286. Wiśniewski, A. & Zaręba, M. *Tablice fizyczne*. (Agencia MZ, 2004).
287. Sinha, A. & Sharma, B. P. Preparation of silver powder through glycerol process. *Bull. Mater. Sci.* **28**, 213–217 (2005).
288. Mahadevan, S., Gnanaprakash, G., Philip, J., Rao, B. P. C. & Jayakumar, T. X-ray diffraction-based characterization of magnetite nanoparticles in presence of goethite and correlation with magnetic properties. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **39**, 20–25 (2007).
289. Sorensen, B. *et al.* Phase compositions of manganese ores and their change in the process of calcination. *Int. J. Miner. Process.* **94**, 101–110 (2010).
290. Kalska-Szostko, B., Wykowska, U., Satuła, D. & Nordblad, P. Thermal treatment of magnetite nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1385–1396 (2015).
291. Shaaban, E. R., Kaid, M. A. & Ali, M. G. S. X-ray analysis and optical properties of nickel oxide thin films. *J. Alloys Compd.* **613**, 324–329 (2014).
292. Riahi, R., Derbali, L., Ouertani, B. & Ezzaouia, H. Temperature dependence of nickel oxide effect on the optoelectronic properties of porous silicon. *Appl. Surf. Sci.* **404**, 34–39 (2017).
293. Zhang, K., Alexandrov, I. V., Valiev, R. Z. & Lu, K. Structural characterization of nanocrystalline copper by means of x ray diffraction. *J. Appl. Phys.* **80**, 5617–5624 (1996).
294. Batchelder, D. N. & Simmons, R. O. X Ray Lattice Constants of Crystals by a Rotating Camera Method: Al, Ar, Au, CaF₂, Cu, Ge, Ne, Si. *J. Appl. Phys.* **36**, 2864–2868 (1965).
295. Novgorodova, M. I., Gorshkov, A. I. & Mokhov, A. V. Native silver and its new structural modifications. *Int. Geol. Rev.* **23**, 485–494 (1981).
296. Tomaszewski, P. E. Scherrer Formula – the Century of Erroneous Practis. 9–10 (2013).
297. Tronc, E., Chanéac, C. & Jolivet, J. P. Structural and Magnetic Characterization of ε-Fe₂O₃. *J. Solid State Chem.* **139**, 93–104 (1998).
298. López-Sánchez, J. *et al.* Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of ε-Fe₂O₃ micro- and nanoparticles. *Chem. Mater.* **28**, 511–518 (2016).
299. Kelm, K. & Mader, W. Synthesis and Structural Analysis of ε-Fe₂O₃. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **631**, 2383–2389 (2005).
300. Tucek, J., Zboril, R., Namai, A. & Ohkoshi, S.-I. ε-Fe₂O₃: An Advanced Nanomaterial Exhibiting Giant Coercive Field, Millimeter-Wave Ferromagnetic Resonance, and Magnetoelectric Coupling. *Chem. Mater.* **22**, 6483–6505 (2010).
301. Brázda, P., Kohout, J., Bezdicka, P. & Kmječ, T. α-Fe₂O₃ versus β-Fe₂O₃: Controlling the phase of the transformation product of ε-Fe₂O₃ in the Fe₂O₃/SiO₂ system. *Cryst. Growth Des.* (2014). doi:10.1021/cg4015114
302. Taboada, E., Gich, M. & Roig, A. Nanospheres of silica with an ε-Fe₂O₃ single crystal nucleus. *ACS Nano* **3**, 3377–3382 (2009).

303. Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd., 2000). doi:DOI: 10.1002/9780470027318
304. Balasubramaniam, R. & Ramesh Kumar, A. V. Characterization of Delhi iron pillar rust by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Mossbauer spectroscopy. *Corros. Sci.* **42**, 2085–2101 (2000).
305. Mylarappa, M., Lakshmi, V. V., Mahesh, K. R. V., Nagaswarupa, H. P. & Raghavendra, N. A facile hydrothermal recovery of nano sealed MnO₂ particle from waste batteries: An advanced material for electrochemical and environmental applications. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **149**, (2016).
306. Kalska-Szostko, B., Wykowska, U., Piekut, K. & Zambrzycka, E. Stability of iron (Fe) nanowires. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **416**, 66–72 (2013).
307. Feifel, S. C. & Lisdat, F. Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. *J. Nanobiotechnology* **9**, 59 (2011).
308. Yan, F., Jiang, J., Chen, X., Tian, S. & Li, K. Synthesis and characterization of silica nanoparticles preparing by low-temperature vapor-phase hydrolysis of SiCl₄. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 11884–11890 (2014).
309. Haracz, S., Hilgendorff, M., Rybka, J. D. & Giersig, M. Effect of surfactant for magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **364**, 120–126 (2015).
310. Filippousi, M. *et al.* Surfactant Effects on the Structural and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **118**, 16209–16217 (2014).
311. Goya, G. F., Veith, M., Rapalavicuite, R., Shen, H. & Mathur, S. Thermal hysteresis of spin reorientation at Morin transition in alkoxide derived hematite nanoparticles. *Appl. Phys. A* **80**, 1523–1526 (2005).
312. Concas, G., Congiu, F., Muscas, G. & Peddis, D. Determination of Blocking Temperature in Magnetization and Mössbauer Time Scale: A Functional Form Approach. *J. Phys. Chem. C* **121**, 16541–16548 (2017).
313. Tronc, E. *et al.* *Magnetic behaviour of T-Fe₂O₃ nanoparticles by Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements.* *Hyperfine Interactions* **95**, (1995).
314. Satula, D., Kalska-Szostko, B., Szymanski, K., Dobrzanski, L. & Kozubowski, J. Microstructure and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles Prepared by Wet Chemical Method. *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1615–1621 (2008).
315. Van Cromphaut, C., de Resende, V. G., De Grave, E. & Vandenberghe, R. E. Temperature dependence of the hyperfine parameters of the iron bearing phases in the Mössbauer spectra collected by the Mars Exploration Rover Spirit. *Hyperfine Interact.* **190**, 143–148 (2009).
316. André-Filho, J., León-Félix, L., Coaquira, J. A. H., Garg, V. K. & Oliveira, A. C. Size dependence of the magnetic and hyperfine properties of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃) powders prepared by the ball milling technique. *Hyperfine Interact.* **224**, 189–196 (2014).
317. Bødker, F. & Mørup, S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles. *Europhys. Lett.* **52**, 217–223 (2000).
318. Häggström, L. *et al.* Mössbauer and magnetization studies of iron oxide nanocrystals. *Hyperfine Interact.* **183**, 49–53 (2008).
319. Li, Z. *et al.* Mechanism and kinetics of magnetite oxidation under hydrothermal conditions. (2019). doi:10.1039/c9ra03234g
320. Kalska-Szostko, B., Cydzik, M., Satula, D. & Giersig, M. Mössbauer Studies of Core-Shell Nanoparticles. *Acta Phys. Pol. A* **119**, 3–5 (2011).
321. Topsoe, H., Dumesic, J. & Boudart, M. Mossbauer spectra of stoichiometric and nonstoichiometric Fe₃O₄ microcrystals. *J. Phys. Colloq.* **35**, 411–413 (1974).