

Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii



Paweł Majewski

Numer albumu: 202832

Praca magisterska
na kierunku Chemia w
zakresie Chemii Fizycznej

Synteza, sortowanie i chemiczne
modyfikacje powierzchni magnetycznych
ferrytowych nanocząsteczek

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Pawła Krysińskiego
Pracownia Elektrochemii

Warszawa, czerwiec 2007

Oświadczenie kierującego pracą

Oświadczam, że niniejsza praca została przygotowana pod moim kierunkiem i stwierdzam, że spełnia ona warunki do przedstawienia jej w postępowaniu o nadanie tytułu zawodowego.

Data

Podpis kierującego pracą

Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca dyplomowa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami.

Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem tytułu zawodowego w wyższej uczelni.

Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data

Podpis autora pracy

Streszczenie

Magnetyczne nanokryształki ferrytu niklowo-cynkowego ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) syntetyzowane są na drodze współstrącania kationów metali wodorotlenkiem sodu w podwyższonej temperaturze. Otrzymany osad zawierający skoagulowane cząsteczki wydzielony z mieszaniny poreakcyjnej poddawany jest chemicznym modyfikacjom powierzchni pozwalającym otrzymać stabilny wodny koloid nazywany ferrofluidem. Mieszanina zróżnicowanych pod względem rozmiarów nanocząsteczek jest frakcjonowana za pomocą wirowania. Rezultaty rozdziału są wstępnie oceniane za pomocą elektroforezy w żelach agarozowych. Średni rozmiar nanocząstek jest następnie szacowany na podstawie poszerzenia pików na dyfraktogramach proszkowych (PXRD) oraz analizy niskokątowego rozproszenia promieniowania X (SAXS) przez nanokoloidy. Oprócz badań fizykochemicznych przeprowadzono chemiczne doświadczenia polegające na funkcjonalizacji powierzchni cząstek m.in.: pokrywanie krzemionką i adsorpcja surfaktantów. Modyfikacje te stanowią przyczynek do dalszych badań nad zastosowaniem nanokoloidów jako nośników leków o zlokalizowanym działaniu a także możliwością zastosowania ich superparamagnetycznych własności w zminiaturyzowanych układach elektronicznych o niskich współczynnikach strat mocy.

Słowa kluczowe

magnetyczne nanocząsteczki, ferryty, sortowanie, wirowanie, elektroforeza, ferrofluid, superparamagnetyzm, magnetyczne koloidy

Dziedzina pracy (kody wg programu Sokrates-Erasmus)

13.3 Chemia

Tytuł pracy w języku angielskim

Synthesis, size sorting by centrifugation and chemical modifications of magnetic ferrite nanoparticles

Składam serdeczne podziękowania:

Panu Profesorowi Pawłowi Krysińskiemu za wyrozumiałość oraz wiedzę i cenne wskazówki, jakich udzielił mi w trakcie powstawania tej pracy,
dr Joannie Góreckiej i dr Damianowi Pocieszce za nieocenioną pomoc w wykonaniu i interpretacji pomiarów rentgenograficznych,
Pani Profesor Joannie Kufel z Instytutu Genetyki i Biotechnologii, w której laboratorium przeprowadziłem część doświadczeń,
dr Maciejowi Mazurowi za jego życzliwość i bezinteresowną pomoc.

Serdecznie dziękuję dr Jarosławowi Majewskiemu z Los Alamos National Laboratory za jego zaangażowanie w przebieg mojej edukacji, pomoc w dokonywaniu trudnych wyborów i życzliwą krytykę.

Szczególnie dziękuję Panu Profesorowi Davidowi Clarke'owi i dr Brianowi Naughtonowi z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Santa Barbara, z którymi współpracowałem w trakcie dwóch wakacyjnych wyjazdów. To oni wprowadzili mnie w świat magnetycznych nanocząsteczek i szczerze podzielili się ze mną swoją wiedzą na jego temat.

/A special thanks to Prof. David Clarke and Dr Brian Naughton from University of California at Santa Barbara, with whom I had the honor to collaborate during two summer internships. They introduced me to the world of magnetic nanoparticles and generously shared their knowledge with me./

Pracę dedykuję moim Rodzicom.
Wam wszystko zawdzięczam.

SPIS TREŚCI

	Cele i układ pracy	8
I	CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
I.1	Wstęp: unikalne własności magnetycznych nanocząsteczek	9
I.2	Ferrytowe nanocząsteczki	10
I.2.1	Skład chemiczny i struktura krystaliczna	10
I.2.2	Magnetyczne własności ferrytów niklowo-cynkowych	12
I.3	Metody otrzymywania ferrytowych nanocząsteczek	13
I.3.1	Podejście „top-down”- mielenie	13
I.3.2.	Podejścia „bottom-up”	14
I.4	Technika współstrącania	14
I.4.1	Teoretyczne podstawy metody	14
I.4.2	Przebieg syntezy	15
I.4.3	Kontrola rozmiarów nanoferrytów	16
I.4.4	Sposoby zmniejszenia polidispersji rozmiarów nanocząsteczek	17
I.5	Fracjonowanie metodą wirowania, ferrofluidy	18
I.5.1	Własności ferrofluidu	18
I.5.2	Wirowanie	19
I.6	Weryfikacja efektów wirowania	22
I.6.1	Elektromigracja cząsteczek koloidalnych	22
I.6.1.1	Opis migracji w roztworze o jednorodnej lepkości	23
I.6.1.2	Ruch cząsteczek koloidalnych w żelach	25
I.7	Modyfikacje powierzchni i zastosowania ferrytowych nanocząsteczek	26
II	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	28
II.1	Synteza niklowo-cynkowych ferrytowych nanocząsteczek	28
II.1.1	Odczynniki	28
II.1.2	Przebieg syntezy	28
II.1.3	Oczyszczanie produktu i otrzymanie wodnego ferrofluidu	29
II.1.4	Pomiary stężenia ferrofluidu	30
II.2	Badania krystalograficzne niesortowanych nanocząsteczek	31
II.2.1	Przygotowanie próbek	31

II.2.2	Wyniki	32
II.2.2.1	Próbka zawierająca nanocząsteczki	33
II.2.2.2	Referencyjne próbki ferrytów	35
II.2.2.3	Podsumowanie	36
II.3	Fracjonowanie nanocząsteczek	37
II.3.1	Aparatura	37
II.3.2	Przeprowadzenie rozdzału	38
II.4	Ocena wyników sortowania, pomiary wielkości	39
II.4.1	Jakościowe oszacowanie efektów rozdzału- elektroforeza żelowa	39
II.4.1.2	Technika eksperymentu	39
II.4.1.3	Wyniki	40
II.4.2	Dyfraktometria proszkowa	43
II.4.2.1	Technika eksperymentu	43
II.4.2.2	Wyniki	43
II.4.2.3	Dyskusja wyników	45
II.4.3	Niskokątowe rozpraszanie promieniowania X	45
II.4.3.1	Technika pomiarów	45
II.4.3.2	Wyniki	46
II.4.3.3	Dyskusja wyników	47
II.5	Chemiczne modyfikacje powierzchni nanocząsteczek	49
II.5.2	Pokrywanie krzemionką	49
II.5.2.1	Zmodyfikowana metoda Stöber'a	50
II.5.2.2	Wykonanie	50
II.5.2.3	Analiza widm FTIR	51
II.5.2.4	Podsumowanie	52
II.5.3	Przeniesienie nanocząsteczek do rozpuszczalników niepolarnych	52
II.5.3.1	Adsorpcja kwasu oleinowego na powierzchni nanoferrytów	52
II.5.3.2	Wykonanie	53
II.5.3.3	Analiza widm FTIR	54
II.6	Otrzymywanie dwuwymiarowych monowarstw z nanocząstek	56
II.6.1	Supermolekularne warstwy typu Langmuira-Blodgett	56
II.6.2	Opis eksperymentu	57
II.6.2.1	Izotermy monowarstw wolnego kwasu oleinowego	58
II.6.2.2	Izotermy monowarstw złożonych z nanocząsteczek	58
II.7	Podsumowanie	61
III	BIBLIOGRAFIA	61

Cele i układ pracy

Celem pracy była współstrąceniowa synteza magnetycznych nanocząstek ferrytowych i ich posortowanie pod względem wielkości przy pomocy wirowania. Przedstawiono również dwie modyfikacje powierzchni nanoferrytów stanowiące punkt wyjścia do ich dalszej funkcjonalizacji i zastosowań praktycznych.

Praca została umownie podzielona na dwie części – teoretyczną i eksperymentalną. W rozdziałach pierwszym i drugim części teoretycznej omówiono wybrane fizykochemiczne właściwości ferrytowych nanocząsteczek z uwzględnieniem ich struktury i charakterystyki magnetycznej. W rozdziale trzecim można znaleźć krótki przegląd metod otrzymywania nanoferrytów. W czwartym zawarto szerszy opis metody, która została zastosowana w pracy do uzyskania nanocząsteczek oraz opis morfologii produktu. Rozdział piąty dotyczy techniki wirowania zastosowanej do frakcjonowania nanocząstek, można w nim również znaleźć opis własności magnetycznych koloidów – ferrofluidów. Rozdział szósty opisuje technikę elektroforezy żelowej wykorzystanej do weryfikacji efektów frakcjonowania. W ósmym wymieniono niektóre z modyfikacji powierzchni nanocząsteczek i ich potencjalne zastosowania, w tym dwa - pokrywanie krzemionką i adsorpcję kwasu oleinowego, które zostały przeprowadzone w części eksperymentalnej.

W części eksperymentalnej przedstawiono opis wykonanych doświadczeń. Tematem przewodnim pierwszych czterech rozdziałów tej części jest analiza rozmiarów nanocząstek przed i po przeprowadzeniu frakcjonowania. Rozdział pierwszy zawiera opis syntezy wyjściowej próbki. W rozdziale drugim przedstawione są wyniki badań krystalograficznych weryfikujące tożsamość chemiczną i morfologię otrzymanego produktu. Rozdział trzeci opisuje sposób, w jaki przeprowadzono wirowanie frakcjonujące pierwotną próbkę. W rozdziale czwartym przedstawiona jest analiza wyników rozdziału za pomocą elektroforezy żelowej, dyfraktometrii proszkowej i niskokątowego rozpraszania promieniowania X. Rozdział piąty zawiera opis pokrycia nanocząstek krzemionką i przeniesienia ich do rozpuszczalnika niepolarnego po adsorpcji kwasu oleinowego. Rozdział szósty przedstawia sposób otrzymania monowarstwy złożonej z pokrytych kwasem oleinowym nanocząsteczek. W siódmym zawarte jest posumowanie wyników doświadczeń. Końcowa – III część pracy, zawiera spis pozycji literaturowych, do których odnoszono się w tekście.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Czym jest *nano*?

Szeroko stosowany we współczesnej nauce przedrostek „nano” odnosi się do struktur, których rozmiary mikroskopowe, przynajmniej w jednym z wymiarów, są mniejsze niż 100 nanometrów. Swoją popularność nanomateriały zawdzięczają nowym, unikalnym cechom odróżniającym je od materiałów klasycznych (nazywanych również ze względu na wielkość ziaren objętościowymi, ang. bulk). Zmiana własności fizykochemicznych przy zwiększaniu stopnia rozdrobnienia materii wynika z ograniczania rozciągłości sieci krystalicznych do mikroskopowo skończonych rozmiarów oraz rosnącym udziale atomów powierzchniowych¹. Zjawisko to obserwowane jest zazwyczaj, gdy wielkość obiektów zbliża się do kilkuset nanometrów, stąd wynika istnienie umownej granicy rozmiarów nanoświata.

I.1 Wstęp unikalne własności magnetycznych nanocząsteczek

Pojawienie się nowych, nietypowych własności przy zmniejszaniu rozmiarów poniżej krytycznej granicy dotyczy również materiałów magnetycznych. Limit ten jest w przybliżeniu równy wielkości najmniejszych domen, czyli obszarów o jednorodnej magnetyzacji w klasycznych magnetykach. Częsteczki o mniejszych rozmiarach stają się w istocie pojedynczymi dipolami magnetycznymi – monodomenami. Powyżej pewnej, zwykle dość niskiej temperatury, w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego, dipole cząsteczek ułożone są w sposób przypadkowy i materiał nie wykazuje magnetyzacji. Po przyłożeniu pola zaś, dipole cząsteczek ustawiają się równolegle do jego linii wzmacniając je. Własność ta przypomina paramagnetyzm, a ze względu na wielkość dipoli nazywana jest superparamagnetyzmem². Efekt ten wiąże się z zanikiem zjawiska histerezy powyżej pewnej temperatury i praktycznie bezstratnym energetycznie, ultraszybkim reagowaniem na zmiany pola magnetycznego. Cechy te są motorem badań nad zastosowaniem magnetycznych nanocząsteczek w urządzeniach elektronicznych wymagających materiałów indukcyjnych działających w zakresie wysokich częstotliwości³.

Istotną zaletą magnetycznych nanomateriałów jest możliwość wpływania na ich własności przez odpowiednie rozmieszczanie cząsteczek w przestrzeni i tworzenie układów

hybrydowych z substancjami o różnych właściwościach. Wysoka powierzchnia właściwa nanocząsteczek sprawia, że można je efektywnie łączyć z innymi materiałami m.in. przez procesy adsorpcji lub tworzenie wiązań kowalencyjnych⁴. Tego typu fuzje - np. opisywane w pracy pokrycie magnetycznych nanocząsteczek dielektryczną krzemionką pozwalającą kontrolować dystans między dipolami - pozwalają wpływać na fizyczne właściwości otrzymanego materiału³. Podobnie, adsorpcja kwasu oleinowego na powierzchni ferrytów pozwala na uzyskanie stabilnego koloidu magnetycznego w ośrodku o niskiej wartości przenikalności elektrycznej⁵.

Magnetyczne nanocząsteczki są również interesujące pod kątem ich właściwości dynamicznych – organizowania się i ruchu w polu magnetycznym. Ze względu na niewielkie rozmiary można je dość łatwo zdyspergować w roztworach. Przy zastosowaniu odpowiednio silnych pól, powodujących orientowanie się dipoli cząsteczek a nawet ich łączenie się w łańcuchy, zmieniają się parametry magneto-optyczne^{6, 7} a także właściwości reologiczne roztworu⁸. Dodatkowo fakt przyciągania nanocząsteczek przez pole magnetyczne, może być wykorzystany do wprawiania ich w ruch, lokalnego zateżnienia lub szybkiego sedymentowania.

Wymienione cechy magnetycznych nanocząsteczek stanowią jedynie niewielki przegląd ich zróżnicowania i złożoności. Już samo połączenie maleńkich rozmiarów i właściwości magnetycznych jest unikalne i czyni z nich ciekawy obiekt doświadczalny.

I.2. Ferrytowe nanocząsteczki

I.2.1 Skład chemiczny i struktura krystaliczna

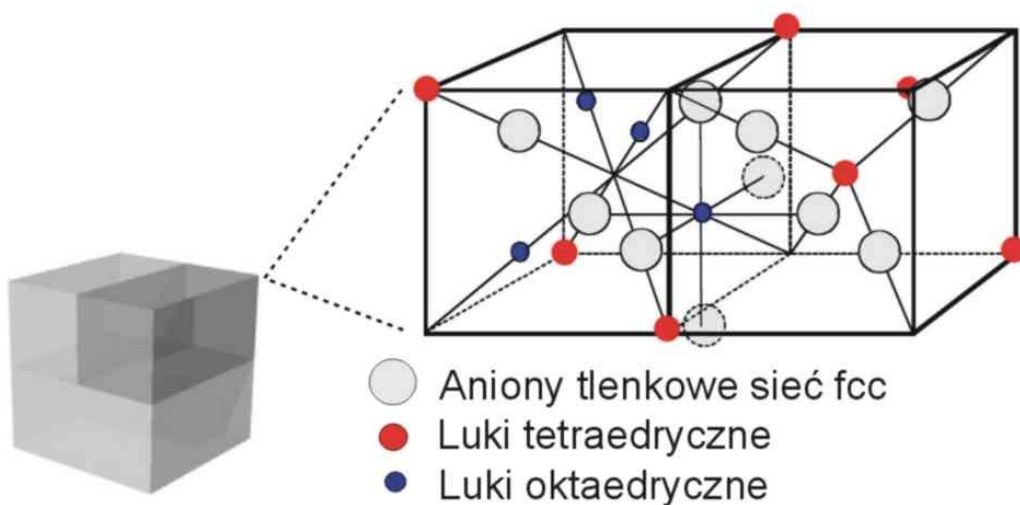
Przedmiotem doświadczeń opisywanych w pracy są nanocząsteczki ferrytu niklowo–cynkowego ($\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Pod względem składu chemicznego i struktury krystalograficznej tego typu związki zaliczane są do szerokiej rodziny mieszanych tlenków nazywanych ferrytami. Wzór ogólny tej grupy związków można zapisać następująco: $\text{M}_{(\text{II})}\text{Fe}_2\text{O}_4$ lub jako $\text{M}_{(\text{II})}\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ unaoczniając mieszany charakter tlenku*. Proste ferryty zawierają dwa atomy żelaza na trzecim stopniu utlenienia oraz pojedynczy dwuwartościowy kation, mogą zawierać mieszaninę dwudodatnich kationów, przy zachowaniu proporcji $(\text{M}_1 + \text{M}_2)/\text{Fe}_{(\text{III})} = 1:2$. Powszechnie znanym ferrytem jest magnetyt – $\text{FeFe}_2\text{O}_4 (\text{Fe}_3\text{O}_4)$ z atomem

* Istnieją związki zaliczane do ferrytów o wzorach nie dających zapisać się w ten sposób np.:

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{CrO}_4$

Fe(II) w roli kationu dwuwartościowego. Pozostałe często spotykane ferryty zawierają jony: Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} i inne. Różnorodność chemiczna opisywanych związków wpływa na zróżnicowanie ich własności fizycznych pozwalając na bardzo szerokie zastosowania ferrytów jako materiałów magnetycznych. Ferryty niklowe, cynkowe i manganowe są powszechnie wykorzystywane w rdzeniach urządzeń indukcyjnych jako miękkie magnetyki. Do zastosowań, w których materiały muszą wykazywać trwałe namagnesowanie (np. elementy pamięci magnetycznej) stosuje się tzw. ferryty twarde. Do tej grupy zalicza się m.in. ferryty barowe, strontowe i magnetyt⁹.

Pod względem budowy krystalicznej ferryty posiadają strukturę spinelu, minerału o wzorze MgAl_2O_4 krystalizującego w układzie regularnym ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$). W związkach tego typu- XY_2O_4 aniony tlenkowe tworzą sieć ściennie centrowaną o najgęstszym upakowaniu atomów, dwuwartościowe kationy X obsadzają luki tetraedryczne a Y oktaedryczne (Rys 1). Na rysunku przedstawiono dla czytelności jedynie dwie z ośmiu jednostek budujących komórkę elementarną spinelu. Pełna komórka elementarna mieści ośmiokrotnie więcej atomów niż wzór sumaryczny: 8 kationów dwuwartościowych, 16 trójwartościowych i 32 aniony tlenkowe.



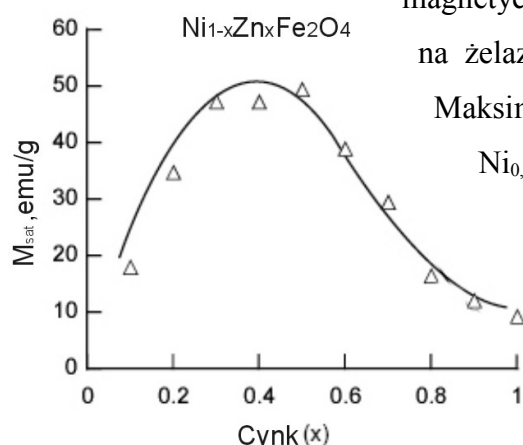
Rys. 1. Fragment sieci krystalicznej spinelu

Rozmieszczenie kationów w lukach tetraedrycznych i oktaedrycznych może być różne w zależności od promieni i preferowanych liczb koordynacyjnych kationów. Wyróżniane są dwa przypadki graniczne, znane jako struktura normalnego i odwróconego spinelu. W pierwszym przypadku kationy dwuwartościowe zapełniają luki tetraedryczne, zaś trójwartościowe - oktaedryczne. W odwróconym spinelu luki oktaedryczne obsadzone są kationami

dwuwartościowymi a kationy trójwartościowe rozmieszczone są równomiernie między oboma typami luk¹⁰.

I.2.2. Magnetyczne własności ferrytów niklowo-cynkowych

Ferryty niklowo-cynkowe ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0 < x < 1$) pod względem uporządkowania momentów magnetycznych sąsiadujących atomów należą do substancji ferrimagnetycznych. Oznacza to, że spiny kationów oddzielonych od siebie anionem tlenkowym przyjmują położenie antyrównoległe, zmniejszając energię układu. Efekt stabilizujący jest najsilniejszy w przypadku oddziaływań między kationem w luce tetraedrycznej i kationem w luce oktaedrycznej¹¹. Oddziaływania między lukami jednego typu są słabsze ze względu na większe odległości i mniej preferowaną orientację kątową metal-tlen-metal. W badanych ferrytach występują trzy rodzaje kationów: żelazowy z pięcioma niesparowanymi elektronami, niklowy z dwoma i cynkowy – diamagnetyczny. Względna ilość kationów dwuwartościowych i sposób ich rozmieszczenia w lukach tetra- i oktaedrycznych decydują o właściwościach magnetycznych materiału¹¹. Ferryt czysto niklowy (NiFe_2O_4) ma strukturę odwróconego spinelu i ma właściwości ferrimagnetyczne ze względu na niepełną kompensację spinów. Wprowadzanie domieszki cynku w miejsce niklu, jonu o większej średnicy i preferowanej liczbie koordynacyjnej 4, powoduje przesunięcie części kationów żelaza do luk oktaedrycznych. Powoduje to wypadkowy wzrost magnetyzacji nasycenia M_{sat} materiału (Rys. 2), będącej miarą maksymalnej gęstości objętościowej momentów



Rys. 2. Zależność magnetyzacji nasycenia od składu nanocząsteczek
Dane: B. Naughton³

magnetycznych danego ciała, ze względu na wymianę niklu na żelazo o większej liczbie niesparowanych elektronów.

Maksimum magnetyzacji osiągane jest w pobliżu składu

$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ³, kiedy to spiny jonów żelaza w lukach

oktaedrycznych nie są w stanie dłużej utrzymywać antyrównoległego ustawienia względem jonów w

lukach tetraedrycznych. Dalsze wprowadzanie cynku prowadzi do spadku magnetyzacji

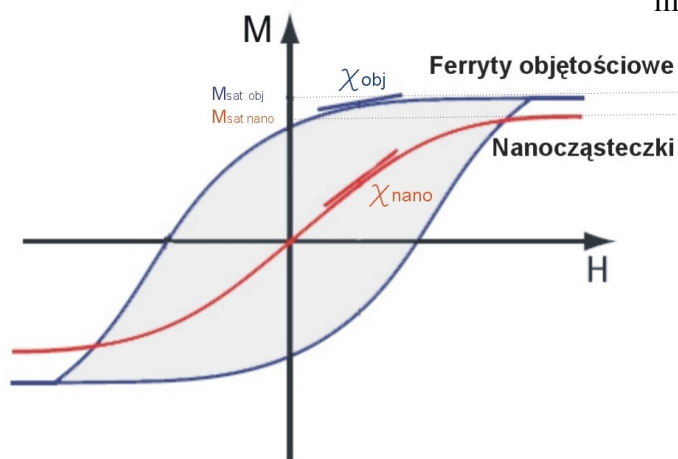
nasycenia i ostatecznie otrzymuje się ferryt czysto cynkowy posiadający strukturę

normalnego spinelu (kationy Zn^{2+} w lukach tetraedrycznych, kationy żelaza w

oktaedrycznych). Ze względu na pełną kompensację identycznych momentów magnetycznych jonów żelaza ferryt cynkowy zachowuje się jak materiał paramagnetyczny.

Skład chemiczny ma również istotny wpływ na inne parametry magnetyczne mieszanych ferrytów. Należą do nich m.in.: temperatura Curie, przenikalność magnetyczna i współczynnik strat mocy przy pracy w wysokich częstotliwościach.

Syntetyzowane w pracy nanocząsteczki ferrytu $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ odróżniają się właściwościami magnetycznymi od materiałów objętościowych o tym samym składzie. Konsekwencją małych rozmiarów (od kilku do kilkunastu nanometrów) ze względu na superparamagnetyzm i łatwość przemagnesowania, jest brak zjawiska histerezy (powyżej temperatury kilku kelwinów). Na Rysunku 3. przedstawiono schematycznie wykres



Rys. 3. Schematyczne porównanie zależności magnetyzacji od natężenia pola dla klasycznych ferrytów i nanocząsteczek

magnetyzacji M od natężenia zewnętrznego

pola magnetycznego H . Powierzchnia pętli histerezy równa jest energii traconej w cyklu przemagnesowania.

Magnetyczne nanocząsteczki mają mniejszą niż klasyczne materiały magnetyzację nasycenia. Parametr ten wynosi dla badanych nanocząsteczek ok. 50 emu/g [3] i jest mniejsza niż ok.

75 emu/g [9] dla materiału objętościowego ze względu na obecność amorficznej, niemagnetycznej warstwy o grubości 1-2 nm na

powierzchni cząsteczek (ang. magnetic dead layer). Wykazują natomiast wyższą niż materiał objętościowy wartość początkowej podatności magnetycznej χ ($\chi = dM/dH$).

I.3. Metody otrzymywania ferrytowych nanocząsteczek

I.3.1 Podejście „top-down” - mielenie

Znanych jest kilka technik syntezy ferrytów nanometrowej wielkości. Wśród nich daje się wyróżnić dwa zasadniczo różne podejścia eksperymentalne, stosowane również w trakcie syntezy innych nanomateriałów. Pierwsze z nich nazywane z ang. „top-down” polega na wytworzeniu klasycznego materiału objętościowego i zmniejszaniu jego uziarnienia przez rozdrabnianie. W przypadku ferrytów proces ten polega na długotrwałym mieleniu

wypalonych w piecu ferrytów w specjalnym młynie kulowym¹². Metoda ta, choć jej zaletą jest możliwość stosowania na dużą skalę, ma dwie poważne wady. Wymaga uprzedniego otrzymania materiału objętościowego (proces czaso- i energochłonny) i nie pozwala precyzyjnie kontrolować rozmiarów i rozkładu wielkości otrzymywanych cząstek.

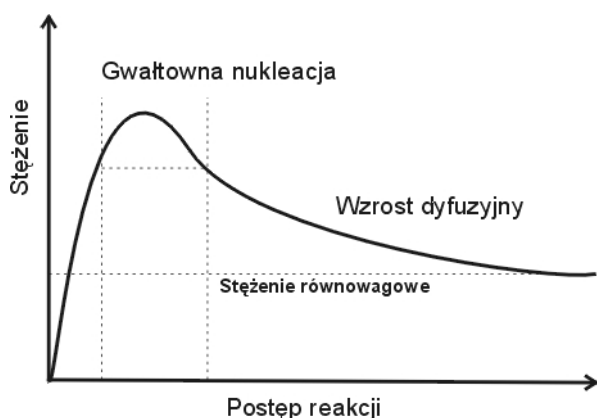
I.3.2 Podejścia „bottom-up”

Drugim i jednocześnie znacznie częściej spotykanym sposobem otrzymywania nanocząsteczek ferrytowych jest ich bezpośrednia synteza z prekursorów. Podejście to, nazywane w terminologii angielskiej „bottom-up”, pozwala otrzymać materiały o nanometrowej morfologii bez konieczności dalszego ich rozdrabniania. Metody „bottom-up” w przypadku ferrytów dzielą się na dwie grupy: współstrącania tlenków z roztworów oraz termiczny rozkład kompleksów metali¹³. Dominującą rolę, ze względu na łatwość wykonania, dostępność reagentów, niskie koszty oraz możliwość zastosowania na dużą skalę, odgrywają techniki współstrącaniowe.

I.4 Technika współstrącania

I.4.1 Teoretyczne podstawy metody

Stosowana w pracy metoda współstrącania nanoferrytów z prekursorowej mieszaniny soli za pomocą zasad została zaproponowana przez Massart’a¹⁴. Teoretyczny model przedstawiony przez LaMer’a¹⁵, tłumaczy tworzenie się kryształków o rozmiarach rzędu nanometrów



chwilowym wysokim przesyceniem roztworu związanym z gwałtownym zmieszaniem roztworów reagentów (Rys. 4). Warunki przesycenia powodują powstawanie bardzo dużej liczby ośrodków nukleacji promujących wytworzenie licznych, lecz bardzo rozdrobnionych kryształków. Następujący po etapie nukleacji proces wzrostu nanocząsteczek

kończy się, gdy osiągnięte zostają stężenia równowagowe reagentów. Na podstawie termodynamicznej analizy modelu LaMer’a można wyprowadzić wzór na minimalny

Rys. 4. Modelowy przebieg procesu
współstrącania

promień, jaki muszą mieć powstające

cząsteczki, aby były stabilne $r = \frac{2\gamma_{LS} \cdot v}{kT \ln S}$,

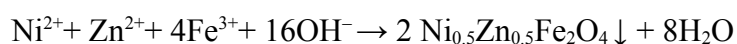
gdzie γ_{LS} to napięcie powierzchniowe na granicy powstających nanocząsteczek i roztworu, v - objętość molowa cząsteczek prekursora, a S to stopień przesycenia roztworu, czyli stosunek chwilowego stężenia reagentów do stężeń równowagowych wynikających z iloczynu rozpuszczalności danej substancji. Z równania wynika, że aby otrzymać jak najmniejsze cząsteczki należy zastosować możliwie duży stopień przesycenia a także zmniejszyć napięcie powierzchniowe na granicy faz.

I.4.2 Przebieg syntezy

W przypadku nanocząsteczek ferrytu niklowo-cynkowego otrzymanych w pracy, synteza polega na zmieszaniu podgrzanego roztworu zawierającego kationy metali z gorącym roztworem wodorotlenku sodu użytym w nadmiarze molowym. W formie cząsteczkowej reakcję opisuje równanie:



Równanie to można zapisać w formie jonowej:



Jest to zapis sumaryczny i nie ilustruje poszczególnych etapów reakcji. Warto jednak zwrócić uwagę, że produkty tego procesu i jego przebieg różnią się znacząco od reakcji strącania kationów w temperaturze pokojowej, gdzie obserwuje się powstawanie osadu niemagnetycznych wodorotlenków żelaza(III) i niklu oraz ewentualne rozpuszczenie amfoterycznego wodorotlenku cynku przy wysokich stężeniach NaOH^{3,16}. Dla tego typu ferrytów konieczne jest podgrzewanie mieszaniny reakcyjnej do co najmniej 80°C, gdyż poniżej tej temperatury nie następuje pełne odwodnienie powstających wodorotlenków i powstawanie stabilnych mieszanych tlenków – ferrytów. W przypadku czysto niklowego ferrytu trzeba zastosować jeszcze wyższą temperaturę – 200°C, a więc i inny rozpuszczalnik, np. glikol etylenowy, gdyż w temperaturach bliskich 100°C nie obserwuje się krystalizacji osadu³. Surowym produktem reakcji strącania jest silnie skoagulowany osad w przybliżeniu

sferycznych nanocząsteczek o rozmiarach, mieszczących się w granicach kilku-kilkunastu nanometrów, zależnych od warunków przeprowadzania reakcji.

I.4.3 Kontrola rozmiarów nanoferrytów

Istnieje co najmniej kilka parametrów wpływających na rozmiary powstających cząsteczek. Należą do nich skład i stężenie roztworu prekursorów zawierającego sole metali, stężenie i nadmiarowa ilość wodorotlenku sodu, a także szybkość i sposób zmieszania reagentów^{17, 3, 18, 29}. Szczegółowa dyskusja wpływu poszczególnych parametrów leży poza zasięgiem tej pracy, jednak w oparciu o obecny stan wiedzy należy stwierdzić, że nie wykazano istnienia jednego, niezależnego od pozostałych parametru posiadającego dominujący wpływ na średni rozmiar cząsteczek o takim samym składzie stechiometrycznym. Wśród ferrytów z szeregu $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $0 < x < 1$ zaobserwowano liniowy wzrost rozmiarów cząsteczek wraz z zawartością niklu od około 4 do 15 nm¹⁹. Efekt ten związany jest prawdopodobnie z różnicami we właściwościach chemicznych obu kationów, wpływającymi na proces wzrostu cząsteczek na wczesnych etapach nukleacji³. Zjawisko to może również tłumaczyć wzrost rozmiarów cząsteczek przy zastosowaniu rosnącego stężenia NaOH w reakcji, powodującego rozpuszczenie części cynku i wzbogacenie nanocząsteczek w nikiel (badania autora).

Analizę wpływu warunków reakcji na wielkość nanocząsteczek utrudnia fakt, że mają one dość szeroki rozkład rozmiarów w obrębie pojedynczej próbki. Przyjmuje się, że polidispersję tę można opisać przy pomocy rozkładu logarytmiczno-normalnego⁶, danego wzorem:

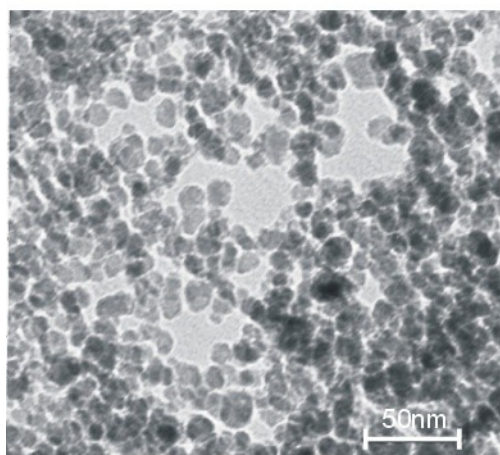
$$p(D) = \frac{1}{D_0 \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{(\ln(D/D_0))^2}{2\sigma^2} \right],$$

gdzie: $p(D)$ jest częstością występowania cząsteczki o średnicy D , D_0 średnim rozmiarem cząsteczek a σ odchyleniem standardowym rozkładu. Na Rysunku 5. przedstawiono zdjęcie TEM jednej z próbek otrzymanych w trakcie pobytu autora pracy na Uniwersytecie Kalifornijskim; po prawej stronie znajduje się histogram rozmiarów cząsteczek sporządzony na podstawie analizy wymiarów 210 cząsteczek ze zdjęcia. Wartość odchylenia standardowego równa 0,3 jest typowa dla nanocząsteczek otrzymywanych tą metodą. Zaznaczono wartość najczęściej spotykanej średnicy – D_{mp} obliczoną ze wzoru:

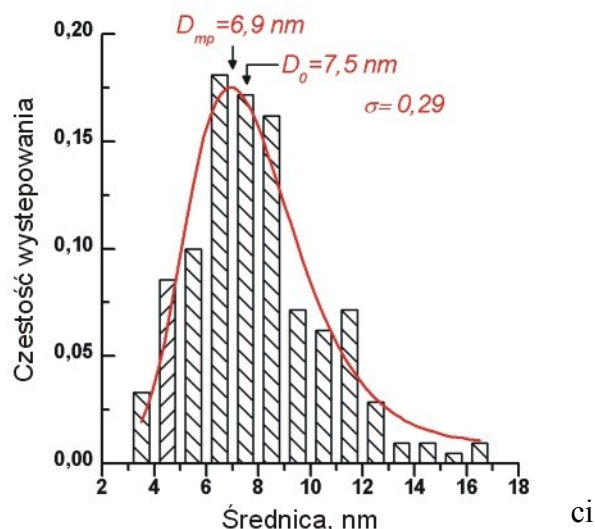
$$D_{mp} = D_0 \exp(-\sigma^2).$$

Na przedstawionym przykładzie widać, że nanocząsteczki otrzymywane metodą współstrącaniową są dosyć niejednorodne. Chociaż przy danej wartości odchylenia

standardowego ponad 60% cząsteczek zawiera się w przedziale ± 2 nm od wartości średniej



Zdjęcie TEM: J. Williams UCSB



równej 7,5 nm, to w całej populacji występują również cząsteczki tak małe jak 3nm i przeszło dwa razy większe niż średnia.

I.4.4 Sposoby zmniejszenia polidispersji rozmiarów nanocząsteczek

Zasadniczą zaletą współstrąceniowej metody otrzymywania nanoferrytów jest łatwość wykonania z wykorzystaniem łatwo dostępnych i tanich odczynników oraz stosunkowo prostej aparatury chemicznej. Perspektywną zaletą techniki jest możliwość przeprowadzenia reakcji na dużą skalę i stosunkowo niska temperatura przebiegu procesu ważna przy kalkulacji opłacalności technologicznej. Jej podstawową wadą jest natomiast znaczna polidispersja rozmiarów otrzymywanych nanocząsteczek, dyskwalifikująca nanocząsteczki do wielu zastosowań praktycznych, a także utrudniająca badanie i zrozumienie wielu z ich nietypowych właściwości. Dla tych przyczyn podejmowane są liczne próby zawężenia rozkładu wielkości produktów tego procesu. Stosowane metody ograniczania polidispersji można zaliczyć do dwóch grup: modyfikacji przebiegu reakcji chemicznej oraz post-syntetycznego sortowania próbek.

W przypadku pierwszego sposobu modyfikacji sposobu syntezy polegają zazwyczaj na wprowadzaniu do mieszaniny reakcyjnej dodatkowych związków mogących adsorbować się na powierzchni i ograniczać niepożądany wzrost nanocząsteczek^{20, 21, 22}. Stosuje się również dodatki elektrolitów zmieniających zasięg oddziaływań elektrostatycznych stabilizujących cząsteczki w roztworze. Reakcję współstrącania przeprowadza się również w środowisku odwróconych miceli fazy wodnej w wysokowrzącym rozpuszczalniku niepolarnym, zakładając ograniczenie wzrostu do fizycznych granic miceli²³. Mimo sukcesów osiągniętych za pomocą tych technik, ich wadą jest większa złożoność niż w przypadku metody

podstawowej a także trudności z usunięciem silnie zaadsorbowanego surfaktantu z powierzchni nanocząsteczek. W przypadku syntezy w odwróconych mielcach problemem jest niska wydajność metody.

Druga grupa metod, czyli sortowanie, korzysta z różnic we właściwościach fizykochemicznych między cząsteczkami większymi a mniejszymi. W przypadku tych metod próbki zostają po syntezie oczyszczone i najczęściej rozproszone w wodzie. Następnie przeprowadza się sortowanie polegające na indukcji przejścia fazowego, w wyniku którego, próbka rozdziela się na dwie lub więcej frakcji różniących się średnim rozmiarem cząsteczek. Najczęściej stosuje się dodatek elektrolitu²⁴, który wytrąca z koloidu największe cząsteczki (proces przypomina wysalanie białek) sedymentujące grawitacyjnie lub w obecności silnego pola magnetycznego. Separuje się wtedy cząsteczki o największej objętości - najsilniejsze dipole magnetyczne^{26, 27}. Umiejętnie przeprowadzone sortowanie przynosi efekt otrzymania frakcji różniących się średnią wielkością, różnice nie są jednak tak duże jak wskazywałaby polidispersja próbek wyjściowych⁵. Wiąże się to z faktem, że dodatek elektrolitu lub zadziałanie dostatecznie silnym polem magnetycznym może wywoływać agregację mniejszych nanocząsteczek, które kolektywnie mogą zachowywać się jak większe cząsteczki i wraz z nimi sedymentować³. Wadą wszystkich technik zmniejszania dyspersji wielkości nanocząsteczek opartych o sortowanie po syntezie jest konieczność użycia dużej ilości próbki początkowej w celu pozyskania większych ilości interesującej nas frakcji.

I.5 Frakcjonowanie metodą wirowania, ferrofluidy

Zaproponowana w pracy technika sortowania ferrytowych nanocząsteczek wykorzystuje różnice w szybkości sedymentacji cząsteczek różniących się rozmiarami poddawanych szybkiemu wirowaniu. Ten typ frakcjonowania przypomina rozdzielanie biologicznych makromolekuł szeroko stosowane w biochemii i biologii molekularnej²⁸. Przeprowadzenie rozdziału za pomocą wirowania jest możliwe dopiero po pełnym i trwałym rozproszeniu nanocząsteczek w roztworze wodnym nazywanym ferrofluidem.

I.5.1 Własności ferrofluidu

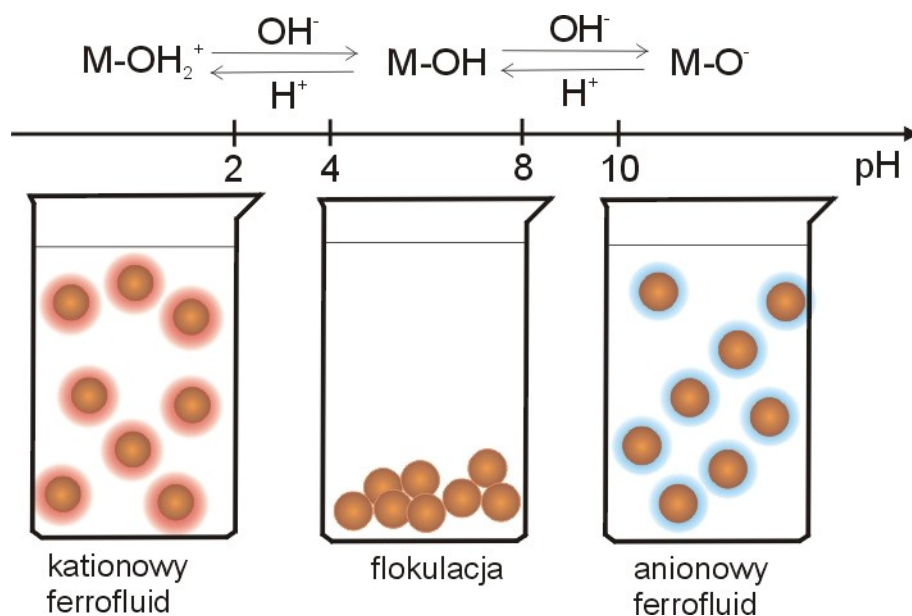
Ferrofluid jest stabilnym wodnym (lub organicznym) koloidem zawierającym nanocząsteczki ferrytów^{19, 29}. W przypadku wysokiej koncentracji nanocząsteczek, mogącej dochodzić do 300 mg/ml, próbki ferrofluidu zachowują się jak magnetyczna ciecz. W ferrofluidach na bazie rozpuszczalników niepolarnych często obserwuje się ciekawe zjawisko

tw. „magnetycznego jeża” powstającego po zbliżeniu do próbki magnezu stałego (Rys. 6). Jest on przejawem subtelnej równowagi między oddziaływaniami magnetycznymi a siłami napięcia powierzchniowego cieczy³⁰. Ferrofluid, ze względu na rozmiary rozproszonych obiektów, pod wieloma względami przypomina roztwór i mimo silnego zabarwienia nie rozprasza w charakterystyczny sposób światła. Ferrofluid jest wyjściowym



Rys. 6. „Magnetyczny jeż”

obiektem do wielu badań fizykochemicznych, frakcjonowania innymi technikami, a także substratem dla reakcji chemicznych, jakim poddawana jest powierzchnia nanocząsteczek. Stabilizacja elektrostatyczna nanocząsteczek w koloidzie polega na zjonizowaniu tlenkowej powierzchni i nadaniu jej ładunku ujemnego przez podniesienie pH ich wodnej zawiesiny. Najczęściej stosuje się w tym celu silne zasady organiczne np. wodorotlenki czteroalkiloamoniowe, ze względu na słabo ekranujące właściwości dużych organicznych kationów⁴. Wodorotlenek czterometyloamoniowy, wykorzystywany w tej pracy, był dodawany do zawiesiny nanocząsteczek po zakończeniu procesu oczyszczania usuwającego elektrolity pozostałe po syntezie. Otrzymany w ten sposób ferrofluid nazywany jest anionowym ze względu na ujemny ładunek nanocząsteczek. Stabilność tego typu koloidu zależy przede wszystkim od pH roztworu a także od obecności elektrolitów, związków adsorbujących się na powierzchni a także wielkości samych cząsteczek^{19, 24}. Ferrofluidy o niskim stopniu zjonizowania mogą być również destabilizowane przez odpowiednio silne pole magnetyczne. Przy obniżaniu pH anionowego ferrofluidu od początkowej wartości 11-12 – przez dodawanie kwasu (mocny kwas o słabych właściwościach flokulacyjnych np. azotowy lub nadchlorowy) obserwuje się stopniową flokulację koloidu w zakresie pH od 10 do 8 związaną ze stopniowym cofnięciem dysocjacji grup wodorotlenowych (Rys.7). Punkt zerowego ładunku (PZC) powierzchni ferrytu niklowo-cynkowego osiągany jest przy pH bliskim 6,5 (miareczkowanie potencjometryczno-konduktometryczne³). Niemożliwe jest więc rozproszenie niezmodyfikowanych nanoferrytów w roztworach, których pH bliskie jest fizjologicznemu. Dalsze dodawanie kwasu powoduje stopniową peptyzację cząsteczek począwszy od pH równego 4. Wzrost rozpuszczalności wynika z protonowania grup hydroksylowych na powierzchni tlenku.



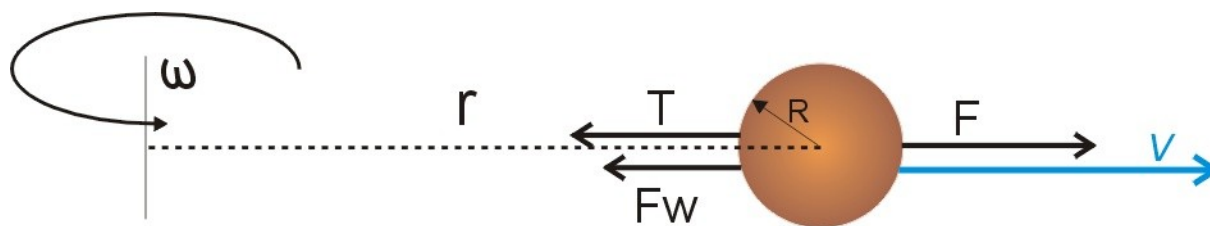
Rys. 7. Podstawowe przejścia fazowe wodnego ferrofluidu indukowane zmianami pH. (W oparciu [3], [19])

Stabilny koloid kationowy otrzymuje przy pH równym 2. Trwałość tego typu koloidów jest jednak ograniczona przez rozpuszczanie się nanocząsteczek w kwasie (proces ten jest jednak zaskakująco powolny, z badań autora wynika, że do pełnego rozтворzenia 20 mg nanocząsteczek w 0,5M HCl potrzeba aż 48h!). Nadmiar mocnego kwasu, podobnie jak zasady może powodować kolejną flokulację nanocząsteczek podnosząc siłę jonową roztworu powyżej wartości krytycznej i ekranując ładunki stabilizujące koloid. Ten sam efekt przynosi dodatek soli. Należy dodać, że w zakresach pH oddzielających pełną peptyzację od całkowitej flokulacji cząsteczek mogą współwystępować ze sobą faza zawierająca cząsteczki częściowo skoagulowane oraz faza zawierająca swobodne cząstki. Tego typu układ nazywana jest równowagą pseudo-gaz–pseudo-ciecz²⁵. Ze względu na różnice w średniej wielkości cząsteczek w obu fazach układy te były podstawą wielu metod frakcjonowania nanoferrytów.

I.5.2 Wirowanie

Zastosowana metoda frakcjonowania ferrofluidu polegała na sekwencyjnym wirowaniu koloidu przy wzrastających prędkościach obrotowych. Zgromadzony po każdym etapie osad oddzielany był przez dekantację a supernatant wzbogacony o mniejsze cząsteczki wirowany był ponownie, przy większej prędkości. Sposób działania zastosowanej metody można opisać przy pomocy modelu teoretycznego²⁸ (Rys. 8).

Rozpatrywana jest w nim cząsteczka koloidalna o promieniu R i gęstości d_c , znajdująca się w roztworze o lepkości η i gęstości d_r , wirowana z prędkością kątową ω . Na cząstkę działa



Rys. 8. Równowaga sił działających na cząsteczkę w trakcie wirowania

pozorna siła odśrodkowa F równa $4/3\pi \cdot R^3 \cdot d_c \cdot \omega^2 r$, gdzie r jest odległością cząsteczki od osi wirówki. Siła ta jest równoważona przez sumę siły tarcia T związanego z ruchem cząsteczki w ośrodku z prędkością v i siły Archimedesesa F_w związanej z wyparciem cieczy przez cząsteczkę. Siłę tarcia można obliczyć ze wzoru Stokes'a przyjmując kulisty kształt

cząsteczki: $T = \frac{v}{6\pi\eta R}$. Siła F_w wynosi zaś: $4/3\pi \cdot R^3 \cdot d_r \cdot \omega^2 r$. Po porównaniu sił w stanie równowagi można wyprowadzić wzór na wypadkową szybkość sedymentacji w zależności od promienia cząsteczki:

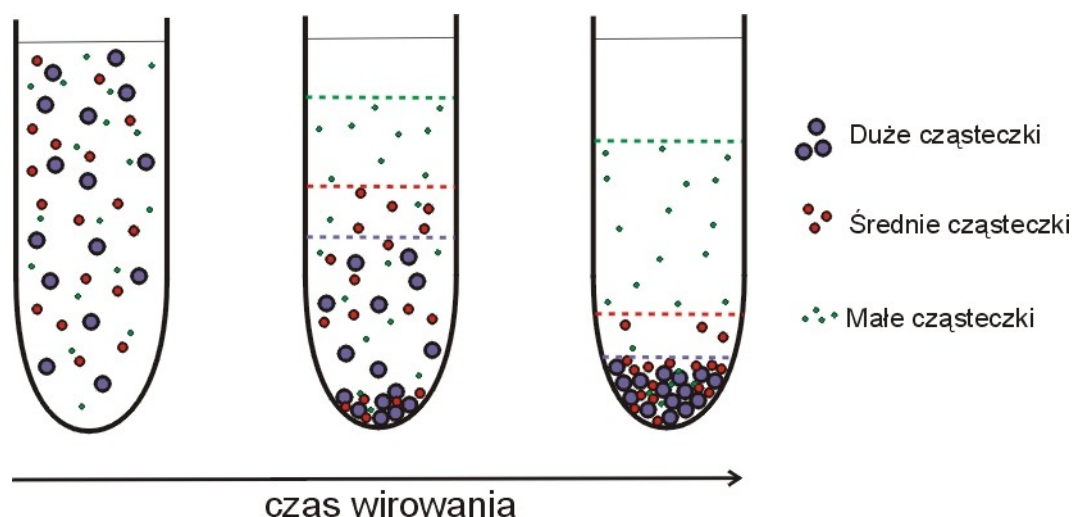
$$v_{(R)} = \frac{2\omega^2 r \cdot R^2 (d_c - d_r)}{9\eta}$$

Według wzoru szybkość sedymentacji rośnie z kwadratem rozmiarów liniowych cząsteczek. Należy również podkreślić, że ze względu na zależność od promienia wirówki, prędkość sedymentacji nie jest dla danej cząsteczki stała w całym obszarze wirowania i rośnie wraz ze zbliżaniem się cząsteczki do ścianek próbówki. Wzór ten, choć uproszczony, ponieważ nie uwzględnia wpływu dyfuzji rozpraszającej cząsteczki poddawanej sedymentacji oraz nie zawiera poprawek na ładunek cząsteczek, dostarcza cennych informacji o możliwości frakcjonowania i parametrach wirowania nanocząsteczek. Dokładne omówienie zjawisk towarzyszących wirowaniu można znaleźć w pozycji [28].

Współczesne stołowe wirówki laboratoryjne pracują w zakresie prędkości obrotowych od zera do kilkunastu obrotów na minutę. W skali przyspieszeń zwyczajowo wyrażonych jako wielokrotność przyspieszenia ziemskiego maksimum tego zakresu odpowiada około 20000 g. (Sposób przeliczania R.P.M. – g przedstawiono w rozdziale II.3). Na podstawie tych wartości i średniej odległości osi rotora katowego – próbka, w stosowanej wirówce obliczono prędkości obrotowe potrzebne największym ($R=8$ nm) i najmniejszym ($R=3$ nm) cząsteczkom (dane z histogramu) do przebycia połowy odległości menisk - ścianka próbówki (około 0,5 cm), w założonym czasie jednego wirowania - około 60 minut. Wartości te wyniosły odpowiednio

2500xg i 18500xg i zostały wykorzystane jako graniczne prędkości najwolniejszego i najszybszego wirowania.

Wirowanie próbki zawierającej cząsteczki o ciągłym rozdziale wielkości zawsze związane jest z arbitralnym wyznaczeniem podziału na poszczególne frakcje. Zjawisko zachodzenia na siebie poszczególnych frakcji występuje nawet przy wirowaniu cząsteczek o dyskretnym rozkładzie rozmiarów, ze względu na jednoczesny ruch małych i dużych cząsteczek z różnych obszarów wirowania. Zjawisko to jest zilustrowane na Rysunku 9.



Rys. 9. Przebieg wirowania próbki zawierającej niejednorodne cząsteczki²⁸.

Przyjęty w pracy sposób rozdzielania ferrofluidu miał z założenia nie prowadzić do otrzymywania frakcji zawierających mniej niż 5% początkowej ilości materiału, ze względu na potrzeby dalszych eksperymentów. Oprócz tego zastosowano liniowy wzrost przyspieszenia w poszczególnych wirowaniach ze względu na łatwość oceny rezultatów eksperymentu.

I.6 Weryfikacja efektów wirowania

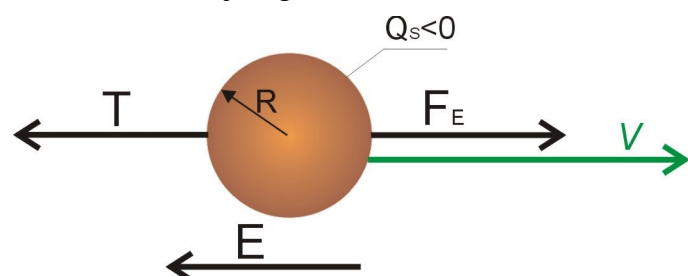
Efekty frakcjonowania zostały zbadane za pomocą trzech technik. Dwie z nich: dyfraktometria proszkowa i niskokątowe rozpraszanie promieniowania X zostały opisane w części eksperymentalnej. Opis trzeciej, ze względu na obszerność materiału teoretycznego umieszczono poniżej.

I.6.1 Elektromigracja cząsteczek koloidalnych

Technika elektroforezy została wykorzystana w pracy do wstępnego zweryfikowania efektów frakcjonowania nanocząsteczek. Idea poddania nanoferrytów działaniu pola elektrycznego w matrycy żelowej zaczerpnięta została z arsenału metod badawczych biologii molekularnej³¹. Poprzedziła ją obserwacja, że wymiary liniowe nanocząsteczek są tego samego rzędu co kilkusetnukleotydowe fragmenty DNA (w formie kłębków statystycznych) rozdzielane w żelach agarozowych. Dodatkowo fragmenty te noszą taki sam co do znaku ładunek powierzchniowy co anionowy ferrofluid, pozwalające na przeprowadzenie eksperymentu w standardowych aparatach, nawet bez konieczności zamiany biegunów elektrod. Dodatkowym bodźcem do wykonania opisywanych doświadczeń jest intensywne zabarwienie ferrytowych nanocząstek pozwalające z łatwością śledzić ich migrację. Z przyczyny braku wspomnianych standardów wielkości, pozwalających określić wielkość nanocząsteczek (problem opisany poniżej), elektroforezę należy traktować jako metodę jakościową lub co najwyżej półilościową, pozwalającą określić jednorodność cząsteczek zawartych w ferrofluidzie lub porównać ruchliwość frakcji po sortowaniu. Metoda ta, oprócz łatwości przeprowadzenia eksperymentu, ma dużą zaletę w porównaniu do dwóch technik dyfrakcyjnych stosowanych do określenia wielkości cząsteczek w tej pracy – pozwala na „globalne” spojrzenie na próbkę i pozwala niemal natychmiast oszacować rozkład wielkości rozdzielanych cząsteczek.

I.6.1.1 Opis migracji w roztworze o jednorodnej lepkości

Elektroforezie, czyli migracji w polu elektrycznym, ulegają wszystkie cząsteczki koloidalne obdarzone ładunkiem. W prostym modelu, dla cząstek sferycznych³², siła elektrostatyczna F_E równa iloczynowi ładunku powierzchniowego Q_s i natężenia pola E jest równoważona przez tarcie T związane z migracją przez ośrodek. Ustalając się równowaga tych dwóch sił prowadzi do migracji z jednostajną prędkością - v . Korzystając z prawa Stokes’a określającego tarcie w czasie ruchu cząsteczki sferycznej o promieniu R w ośrodku



lepkim o lepkości η , można wyprowadzić wyrażenie na szybkość migracji.

$$F_E = Q_s \cdot E$$

$$T = 6\pi \eta R \cdot v$$

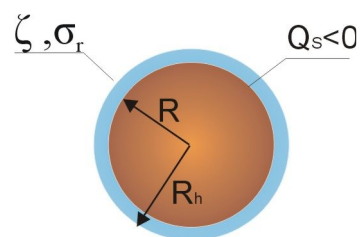
$$T = F_E \Rightarrow v = \frac{Q_s \cdot E}{6\pi \eta R}$$

Rys. 10. Naładowana cząsteczka koloidalna migrująca w polu elektrycznym

Wadą tego prostego wyprowadzenia jest to, że nie zawsze jesteśmy w stanie bezpośrednio określić ładunek powierzchniowy cząsteczki i nie zawsze ma on rzeczywisty wpływ na przebieg elektroforezy. W ścisłym opisie zjawisk elektrokinetycznych należy rozróżnić powierzchniowy ładunek cząsteczki Q_s i związany z nim potencjał powierzchniowy, od potencjału elektrokinetycznego ζ (dzeta), który obserwujemy na zewnątrz warstewki jonów i molekuł rozpuszczalnika związanych z powierzchnią cząsteczki - (tzw. elektryczna warstwa podwójna)³². Odległość obszaru o potencjale dzeta od środka cząsteczki (dla cząstek sferycznych) jest tożsama z jej promieniem hydrodynamicznym R_h i rozdziela nieruchomą otoczkę hydratacyjną od otoczenia (Rys. 11). To właśnie potencjał dzeta decyduje o mierzonym efektywnym ładunku cząsteczki, może się bowiem zdarzyć, że mimo niezerowego ładunku powierzchniowego zaadsorbowane jony o przeciwnym ładunku ekranują go i $\zeta=0$ (punkt izoelektryczny). Zależność między gęstością ładunku w odległości równej promieniowi hydrodynamicznemu cząsteczki σ_r a potencjałem ζ opisuje równanie Grahame'a zaniedbujące krzywiznę cząsteczki³³:

$$\sigma_r = \varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \lambda_D$$

gdzie ε i ε_0 to odpowiednio przenikalności elektryczne próżni i ośrodka, zaś λ_D to tzw. odległość Debye'a – wielkość mówiąca o stopniu ekranowania ładunków powierzchniowych przez warstwę jonów w roztworze (ściśle jest to odległość od powierzchni cząsteczki, w której potencjał wynosi 1/e potencjału powierzchniowego; dla jednowartościowych soli o stężeniu c : $\lambda_D = 0,304\sqrt{c}$, nm).



Rys. 11. Potencjał dzeta cząstki koloidalnej

Korzystając z zależności gęstości ładunku od potencjału można wyznaczyć ładunek na powierzchni warstwy podwójnej mnożąc gęstość ładunku przez pole kuli o promieniu R_h . Otrzymana zależność $Q = 4\pi R_h^2 \varepsilon \varepsilon_0 \zeta / \lambda_D$, jest jednak słuszna jedynie dla cząstek wystarczająco dużych by zaniedbać promień krzywizny w porównaniu z odległością Debye'a. Dla cząsteczek o wielkości kilku nanometrów lepiej stosować teorię Debye'a–Hückel'a^{32, 33},

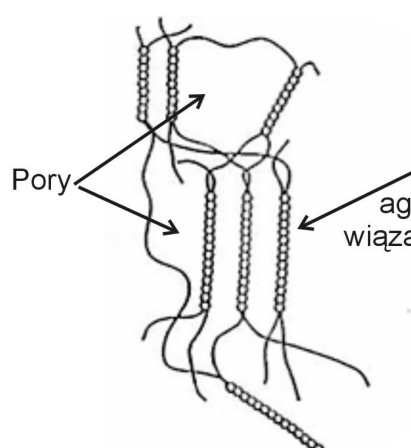
według której: $Q = 4\pi R \varepsilon \varepsilon_0 \zeta \left(1 + \frac{R_h}{\lambda_D} \right)$. Podstawienie tej wielkości do wzoru na prędkość przemieszczania się cząsteczek daje:

$$v = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi \cdot E}{3\eta} \left(1 + \frac{R_h}{\lambda_D} \right)$$

Wzór ten po uwzględnieniu poprawek związanych z dodatkowym oporem ruchu powodowanym przez ruch przeciwnionów daje dobrą zgodność pomiarami prędkości cząsteczek w roztworach.

I.6.1.2 Ruch cząsteczek koloidalnych w żelach

Opisane powyżej wyprowadzenie jest kluczowe w zrozumieniu przyczyn migracji cząsteczek w polu elektrycznym jednak liniowa zależność szybkości migracji od promienia hydrodynamicznego cząsteczki stoi w sprzeczności z obserwacjami ruchu koloidów w żelach. Wiąże się to z faktem, że matryce żelowe nie są ośrodkami mikroskopowo jednorodnymi. Typowe dla zastosowań biologii molekularnej żele agarozowe lub poliakryloamidowe tworzą trójwymiarowe porowate struktury, w których łańcuchy polimerów organicznych usieciowane



Rys. 12. Mikrostruktura żelu agarozowego, średnica porów ok. 100 nm

są wzajemnie wiązaniami wodorowymi (agarozą) lub kowalencyjnymi (poliakryloamid). Wielkość porów może być kontrolowana za pomocą ilości substancji żelującej lub, jak w przypadku poliakryloamidu, dodatkowo przez dodatek związku sieciującego (bisakryloamid)³¹. Mechanizm

ruch elektroforetycznego w tego typu matrycach nie może być wyjaśniony na gruncie opisanej wyżej teorii ze względu na nieciągłość ośrodka lepkiego. Ruch cząsteczki wewnątrz poru żelu jest swobodny, natomiast w pobliżu ściany przypomina przeciskanie się przez

kanal lub szczelinę. Modele opisujące proces pokonywania ścianki poru zakładają jego aktywacyjny charakter i ruch biopolimerów w matrycach żeli nazywają pełzaniem^{31, 34}(ang. reptation). Doświadczalnym dowodem istnienia energii aktywacji potrzebnej cząstce do przebicia się przez wąski kanalik jest znana w praktyce biologii molekularnej liniowa zależność między logarytmem dziesiętnym masy molowej cząsteczek polimeru a szybkością migracji w żelu. Związek ten jest mocno przybliżony, a na szybkość migracji mają również wpływ takie czynniki jak siła jonowa roztworu, konformacja łańcucha, stężenie a nawet stopień oczyszczenia środka żelującego (agarozą). W związku z tym standardowo stosuje się

wewnętrzną kalibrację procesu w postaci tzw. standardów długości – oczyszczonych fragmentów DNA lub białek o określonej długości lub masie molowej.

I.7 Modyfikacje powierzchni i zastosowania ferrytowych nanocząsteczek:

Funkcjonalizacja chemiczna powierzchni nanocząsteczek jest niezbędna do wielu praktycznych zastosowań. Problem wykorzystania niemodyfikowanych nanocząsteczek ferrytowych wiąże się z niestabilnością wodnego koloidu- ferrofluidu w zakresie fizjologicznych wartości pH (powierzchnia tlenkowa nie jest wystarczająco zjonizowana) i stężenia soli (efekt ekranowania ładunków powierzchniowych). Podobnie, istotną trudnością jest niestabilność koloidów zawierających nanocząsteczki w większości rozpuszczalników organicznych. Stosunkowo prostym rozwiązaniem tych problemów jest pokrycie nanocząstek cienkimi warstwami modyfikującymi fizykochemiczne właściwości ich powierzchni. W pracy przedstawione są dwie metody funkcjonalizacji nanocząsteczek - pokrywanie krzemionką pozwalające na dalsze dołączanie pochodnych alkoksykrzemowych i stabilizację zolu w zakresie pH bliskim obojętnemu oraz opłaszczanie kwasem oleinowym, gwarantujące rozpuszczalność w rozpuszczalnikach niepolarnych.

Te dwie stosunkowo proste reakcje nie wyczerpują puli możliwych modyfikacji i zastosowań magnetycznych nanocząsteczek. Poniżej przedstawiono listę przykładowych praktycznych funkcji nanoferrytów.

Technika

- Rdzenie elementów indukcyjnych transformatorów prądu stałego pracujące przy wysokich częstotliwościach
- Niektóre typy głośników, gdzie ferrofluid otaczający ruchomą cewkę poprawia parametry pracy, tłumi niepożądane drgania i odprowadza ciepło pozwalając zwiększyć moc urządzenia.
- Hermetyczne uszczelnienia połączeń ruchomych w urządzeniach pracujących w warunkach wysokiej czystości, m.in. twarde dyski komputerów. Zastosowanie

ferrofluidu na bazie olejów zapewnia ścisły kontakt z powierzchnią metalu i lepsze smarowanie uszczelnianych części.

- Amortyzatory w samochodach wysokiej klasy posiadające zmienną charakterystykę tłumienia modulowaną trakcie jazdy za pomocą cewek elektromagnetycznych orientujących nanocząsteczki i zmieniających własności reologiczne ferrofluidu wypełniającego amortyzator.

Biologia molekularna

- Oczyszczanie frakcji DNA lub RNA z roztworu za pomocą wiązania się z biopolimerami o sekwencji komplementarnej przyłączonymi do powierzchni nanocząstek. Nanoferryty można wydzielić z roztworu za pomocą pola magnetycznego.
- Bez kolumnowa chromatografia powinowactwa stosowana do izolowania białek z wykorzystaniem nanocząstek z przyłączonym przeciwciałem wiążącym dane białko.

Medycyna

- Podnoszenie kontrastu w obrazowaniu za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego (MRI – ang. Magnetic Resonance Imaging).
- Ukierunkowane dostarczanie leków za pomocą nanocząstek z zaadsorbowanymi molekułami leku koncentrowanymi w chorobowo zmienionej tkance za pomocą pola magnetycznego.
- Hipertermiczna metoda uśmiercania komórek nowotworowych za pomocą nanocząstek selektywnie wchłanianych przez komórki rakowe. Po podaniu preparatu chory poddawany jest działaniu zmiennego pola magnetycznego wprawiającego ferryty w drgania lokalnie zwiększające temperaturę wewnątrz komórek rakowych i powodujące ich śmierć.

II CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

II.1 Synteza niklowo-cynkowych ferrytowych nanocząsteczek

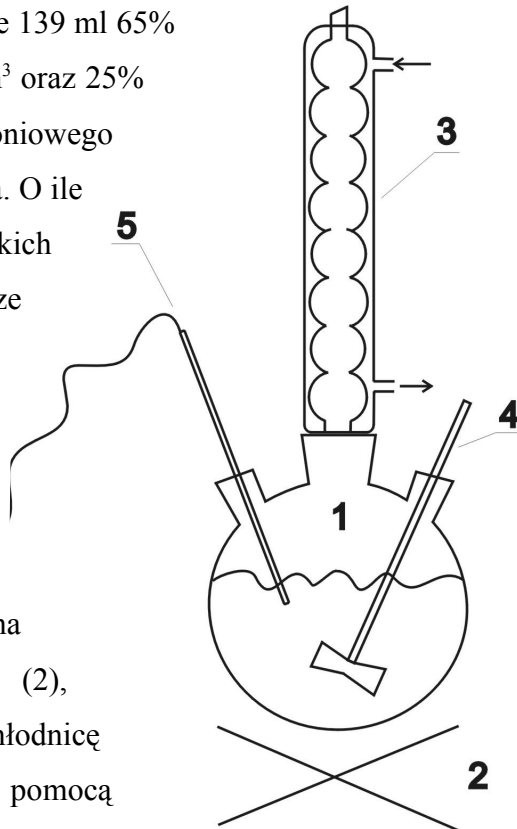
II.1.1 Odczynniki

Skład roztworu soli metali, nazywanego dalej roztworem prekursorów, odpowiadał molowym proporcjom kationów występujących w ferrycie niklowo-cynkowym $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ i zawierał: $0,6667 \text{ mol/dm}^3 \text{ Fe}^{3+}$, $0,1667 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ni}^{2+}$ oraz $0,1667 \text{ mol/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$. Roztwór prekursorów o objętości 1 dm^3 sporządzono przez rozpuszczenie naważek $269,35 \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (cz.d.a., Sigma), $48,48 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cz.d.a., POCH) oraz $49,59 \text{ g Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cz.d.a., POCH) w wodzie miliporowej- miliQ. Roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 3 mol/dm^3 sporządzono rozpuszczając 120 g NaOH (cz.d.a., POCH) w wodzie w kolbie o objętości 1 dm^3 . W dalszych etapach doświadczenia stosowano 2 mol/dm^3 roztwór HNO_3 (cz.d.a., POCH) otrzymany przez rozcieńczenie 139 ml 65% handlowego roztworu kwasu wodą do objętości 1 dm^3 oraz 25% wodny roztwór wodorotlenku czterometyloamoniowego (TMAH, Sigma, cz.d.a.) stosowany bez rozcieńczania. O ile nie zaznaczono inaczej, wodą używaną na wszystkich etapach była woda miliporowa miliQ o oporze właściwym większym niż $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$.

II.1.2 Przebieg syntezy

Reakcja syntezy przeprowadzana była w jednolitrowej, okrągłodennej kolbie trój szyjnej (1 na Rys. 13), umieszczonej w płaszczu grzeijnym (2), zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne (4) i chłodnicę zwrotną (3). Temperaturę kontrolowano za pomocą umieszczonej w kolbie termopary (5) połączonej z miernikiem.

Ponieważ na przebieg reakcji i wielkość powstających nanocząsteczek mają wpływ czynniki



takie jak: stężenia reagentów przed zmieszaniem i po zmieszaniu oraz temperatura procesu, reakcje przeprowadzano w sposób powtarzalny, w raz ustalonych warunkach. Do kolby nalewano 40 ml roztworu prekursorów zakwaszonego 8 ml 2 mol/dm³ HNO₃ oraz 152 ml wody, całość podgrzewano do 95°C stale mieszając. Rola kwasu azotowego polegała na ograniczeniu procesu hydrolizy Fe(III) w trakcie ogrzewania roztworu. W osobnym naczyniu podgrzewano do 95°C roztwór wodorotlenku sodu otrzymany przez rozcieńczenie 100 ml 3 mol/dm³ NaOH 300 ml wody. Ilość użytego NaOH dobrana była tak, by po strąceniu ferrytów i zobojętnieniu kwasu azotowego zachować nadmiar reagenta dający stężenie 0,3 mol/dm³. Końcowe stężenie NaOH jest ważnym parametrem wpływającym na rozmiary powstających cząsteczek, zwiększając to stężenie można w pewnych granicach zwiększać ich wielkość³. Granicą jest jednak wartość około 1 mol/dm³, przy którym powstaje amorficzny osad nie posiadający własności magnetycznych. Podgrzany roztwór NaOH wlewano szybko do kolby intensywnie mieszając. Powstający natychmiastowo grudkowaty osad miał ciemnobrunatne zabarwienie. Zawartość kolby była podgrzewana przez kolejne 12-16 godzin, by osad dojrzał. W praktyce nie obserwuje się większych zmian w stopniu krystaliczności produktu po czasie dłuższym niż kilka godzin po zmieszaniu reagentów. Po upływie czasu syntezy i ochłodzeniu zawartości kolby, nanocząsteczki osiadały na dnie kolby sedimentując w polu silnego magnesu stałego a klarowny roztwór był dekantowany. Otrzymane w ten sposób skoagulowane cząsteczki stanowiły surowy produkt i poddawane były oczyszczaniu.

Rys. 13. Aparatura

II.1.3 Oczyszczanie produktu i otrzymanie wodnego ferrofluidu

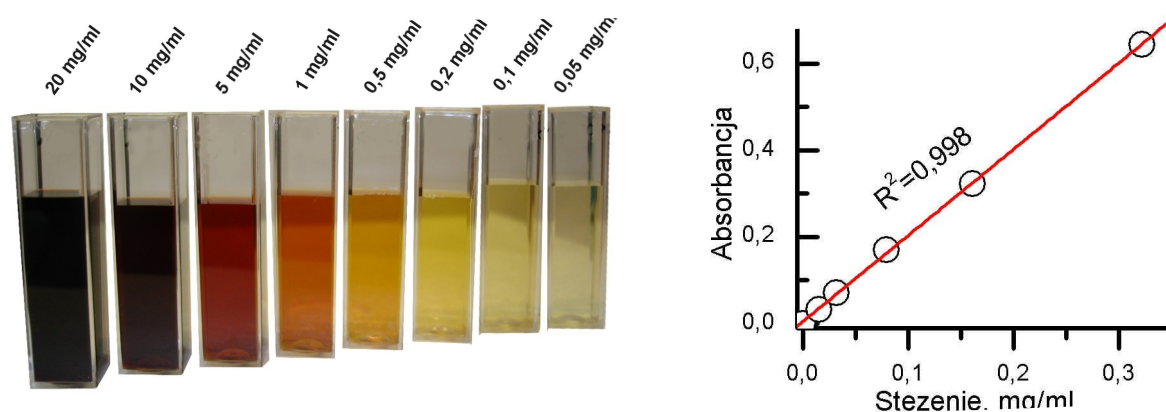
Celem procesu oczyszczania jest uzyskanie stabilnego wodnego koloidu nanocząsteczek–ferrofluidu. Po etapie syntezy cząsteczki znajdują się w silnie alkalicznym roztworze i grupy wodorotlenowe na ich powierzchni są zjonizowane, jednak wobec wysokiego stężenia elektrolitów występuje silne ekranowanie ich powierzchniowych ładunków, drastycznie zmniejszające zasięg stabilizującego koloid międzycząsteczkowego elektrostatycznego oddziaływania odpychającego. Istotna dla aglomeracji jest obecność kationów sodu wiązanych na powierzchni koloidu i ekranujących ładunki powierzchniowe. Ideą procesu oczyszczania jest peptyzacja zolu cząsteczek przez możliwie duże obniżenie siły jonowej mieszaniny i nadanie im ujemnego ładunku w obecności słabo ekranujących przeciwjonów – kationów czterometyloamoniowych.

Wykonanie

Z kolby, w której przeprowadzano syntezę, osad nanocząsteczek przenoszony był do zlewki, w której płukano go trzykrotnie 200 ml wody. Każde płukanie polegało na dokładnym zawieszeniu osadu w nowej porcji wody za pomocą mieszania. Po rozproszeniu osad był ponownie magnetycznie sedymentowany, supernatant zaś dekantowano. Przy trzecim płukaniu, jeśli nie następowała szybka sedymentacja cząsteczek, obniżano pH do wartości 6-7 przez dodanie niewielkiej ilości rozcieńczonego kwasu azotowego. Całkowitą desorpcję ekranujących kationów sodu uzyskuje się przez krótkotrwałe (3 min.) zawieszenie zolu w 100 ml 2 M HNO_3 i mieszanie. Stężenie kwasu azotowego jest na tyle wysokie, by skoagulować cząsteczki i z łatwością wydzielić je za pomocą magnesu. Supernatant odrzucono, osad zaś płukano dwukrotnie 100 ml wody powtarzając magnetyczną sedymentację. W trakcie drugiego płukania powstawał zazwyczaj trudny do sedymentacji kationowy ferrofluid, który koagulowano podnosząc pH do 6.5–7.5 przez dodanie małymi porcjami roztworu TMAH. W tym zakresie pH cząsteczki płukano trzema 200ml porcjami wody rozpraszając w łaźni ultradźwiękowej. Po ostatniej dekantacji klarownego supernatantu do brązowego osadu dodawano 0,5 ml 25% TMAH i mieszano z osadem, który przybierał postać ciemnobrunatnej, gęstej cieczy przyciąganej przez magnes bez wydzielenia z niej osadu. Uzyskiwano w ten sposób około 20 ml anionowego ferrofluidu o pH około 12,5 i stężeniu rzędu 200 mg ferrytu na mililitr, mierzonym za pomocą pomiarów absorbancji. Całkowita wydajność procesu jest bliska jedności i końcowa ilość produktu jest bliska wartości stechiometrycznej.

II.1.4 Pomiary stężenia ferrofluidu

Stężenie ferrytów w ferrofluidzie oznaczano korzystając ze spektrofotometru UV-VIS. Przed pomiarami sporządzono krzywą wzorcową odzwierciedlającą zależność absorbancji



przy długości fali 500 nm od stężenia nanocząsteczek (Rys.14). Stężenia roztworów

Rys. 14. Wzorcowe roztwory ferrofluidu i sporządzony na podstawie pomiaru ich widma UV-VIS wykres absorbancji w funkcji stężenia ferrytów

wyjściowych, których użyto do przygotowania próbek o różnych rozcieńczeniach, zmierzono odparowując i susząc przez 24h w 90°C znane objętości ferrofluidu w naczynkach wagowych. Doświadczenie wykonano dla dwóch różnych syntez w trzech powtórzeniach i uzyskano liniową zależność absorbancji od stężenia spełniającą dobrze prawo Lambert'a-Beer'a. Zależność ta pozwala szybko i wygodnie oznaczać stężenie ferrytów pod warunkiem dobrej peptyzacji ferrofluidu.

II.2 Badania krystalograficzne niesortowanych nanocząsteczek

Pomiary krystalograficzne wykonane zostały na dyfraktometrze proszkowym D8 Discover firmy Bruker w Laboratorium Badań Strukturalnych Uniwersytetu Warszawskiego. Celem badań było potwierdzenie tożsamości chemicznej zsyntetyzowanych próbek, a także określenie przybliżonego rozmiaru zawartych w nich nanocząstek. Przy analizowaniu składu chemicznego dyfraktogramy nanocząsteczek porównywano z bazą danych struktur krystalograficznych, a także z próbkami ferrytów uzyskanymi metodą piecowego wypalania mieszanin prekursorowych soli.

II.2.1 Przygotowanie próbek

Stałą próbkę zawierającą nanocząsteczki otrzymano koagulując porcję ferrofluidu zawierającą 1 g ferrytów acetonem. Osad płukano kilkakrotnie tym samym rozpuszczalnikiem i suszono przez 24h w 95°C. Na koniec próbkę sproszkowano w moździerzu agatowym. Kolejną próbkę przygotowano podobnie jak pierwszą, ale po wysuszeniu wypalono ją przez 2h w temperaturze 1100°C.

Próbki referencyjne o składzie:

- I- NiFe_2O_4 ,
- II- $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
- III- $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
- IV- $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$,
- V- ZnFe_2O_4

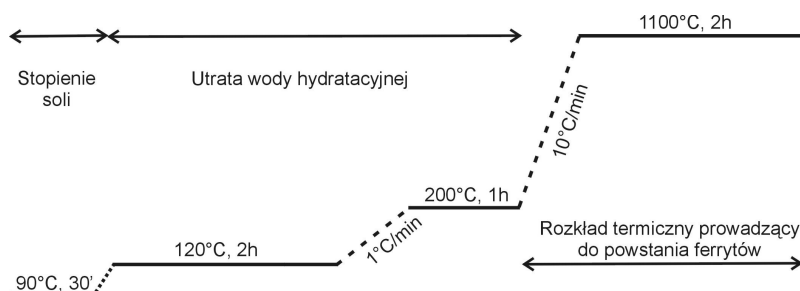
przygotowano przez termiczny rozkład mieszanin azotanów metali w proporcjach odpowiadających stechiometrii odpowiednich ferrytów. Dane dotyczące ilości użytych

azotanów zawarte są w tabeli na Rysunku 15.

Skład ferrytu: $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$	I ($x=1$)	II ($x=0,75$)	III ($x=0,50$)	IV ($x=0,25$)	V ($x=0$)
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, g	3,447	3,375	3,399	3,423	3,352
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, g	1,241	0,304	0,612	0,924	0,000
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, g	0,000	0,932	0,626	0,315	1,234

Rys. 15. Tabela z ilościami soli użytych do przygotowania poszczególnych próbek

Naważki umieszczono w tyglach porcelanowych i po ogrzaniu do 90°C dokładnie zmieszano stopione mieszaniny soli. Następnie próbki umieszczono w piecu zaprogramowanym według schematu z Rysunku 16.



Rys. 16. Schemat wysokotemperaturowego otrzymywania ferrytów

Po zakończeniu ogrzewania i ostygnięciu próbki zostały utarte na drobny proszek w moździerzu agatowym. Próbkę nr VI będącą mieszaniną ferrytu niklowego i cynkowego przygotowano przez dokładne wymieszanie i utarcie równych ilości próbek I i V. Ferrytowe proszki zostały zamknięte w cienkościennych kapilarach szklanych o średnicy 0,3mm. Te z kolei w obrotowej główce goniometrycznej, wycelowano i umieszczono w dyfraktometrze. W trakcie pomiaru próbki wirowały w osi obrotu detektora, źródło promieniowania pozostawało zaś w stałej pozycji. Obrazy dyfrakcyjne rejestrowano w zakresie kątów 2θ od 25° do 65° przy prędkości skanowania $1^\circ/\text{min}$ i kroku $0,012^\circ$.

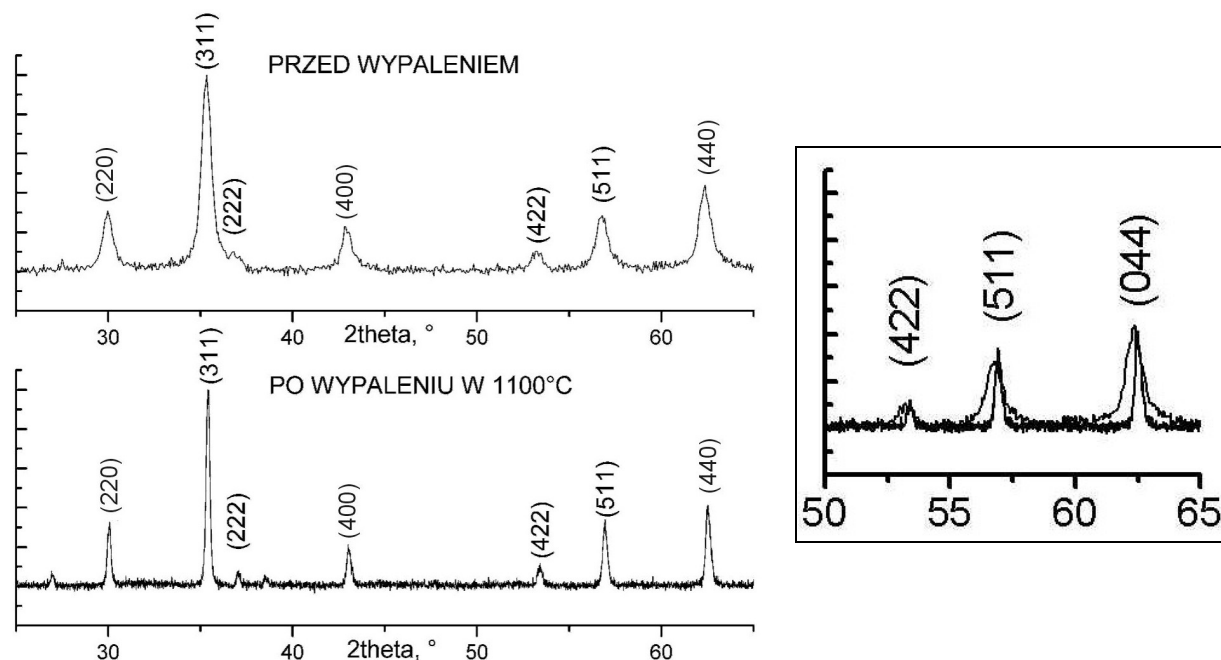
II.2.2 Wyniki

Zarejestrowane dyfraktogramy zanalizowano przy pomocy programu Topas. Porównanie wyników doświadczalnych z bazą danych ICDD³⁹ potwierdziło zgodność badanej struktury z ferrytem niklowo-cynkowym krystalizującym w układzie regularnym. Układ ten reprezentuje grupa przestrzenna $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ o numerze 227. Aniony tlenkowe tworzą sieć kubiczną ściennie centrowaną, kationy wypełniają zaś luki tetra i oktaedryczne. Do wyników eksperymentalnych dopasowano krzywe teoretyczne stosując gotowy algorytm programu.

Parametrami optymalizowanymi w trakcie dopasowywania były: rozmiar komórki elementarnej, współczynniki wielomianu drugiego stopnia opisującego tło, parametry kształtu pików opisanych funkcjami typu pseudo Voigth'a oraz poprawka na przesunięcie się próbki względem wiązki. W oparciu o wyniki obliczeń zindeksowano refleksy pochodzące od poszczególnych płaszczyzn sieciowych, określono wielkość komórki elementarnej oraz oszacowano rozmiar krystalitów.

II.2.2.1 Próbka zawierająca nanocząsteczki

Porównanie dyfraktogramów próbki ferrofluidu przed i po wypaleniu (Rys. 17) wykazało istotne zmniejszenie się szerokości sygnałów po ogrzaniu. Związane jest to z rekrytalizacją próbki w wysokiej temperaturze i wzrostem większych krystalitów kosztem mniejszych. Obliczona na podstawie poszerzenia pików średnia wielkość nanocząsteczek to 14 nm



Rys. 17. Dyfraktogramy próbki zawierających nanocząsteczki przed i po wypaleniu w piecu

(szczegóły metody obliczeń w rozdziale II.4). W trakcie procesu zachowany jest skład chemiczny próbki i nie powstają nowe fazy. Na rysunkach przypisano refleksom indeksy hkl. Dwa niezidentyfikowane sygnały pochodzą prawdopodobnie od zanieczyszczeń tej próbki, gdyż nie obserwowano ich w innych dyfraktogramach zarówno nanocząstek jak i ferrytów wytworzonych przez termiczny rozkład soli. Obliczona długość komórki elementarnej a na

podstawie wzoru $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, gdzie $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$ dla wypalanej w piecu próbki

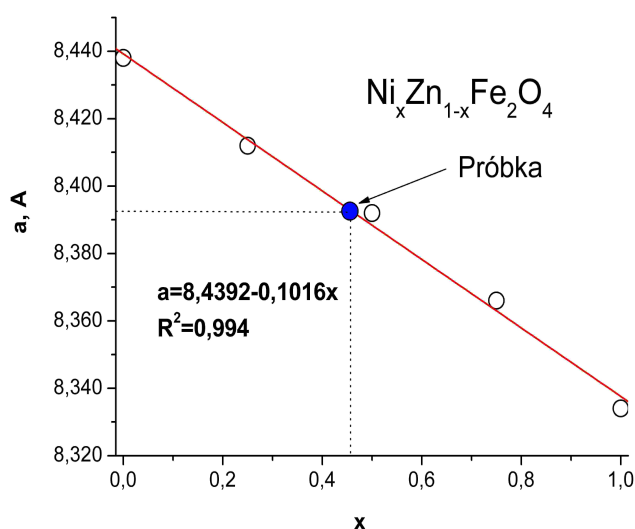
wyniosła $8,392 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Dla próbki zawierającej nanocząsteczki długość ta była większa – $8,428 \pm 0,003 \text{ \AA}$, zgodnie z obserwacją, że refleksy na dyfraktogramie są przesunięte w stronę

niższych kątów (powiększenie na Rys. 17). Długość komórki elementarnej, która mieści ośmiokrotnie więcej atomów niż liczba we wzorze sumarycznym pozwoliła obliczyć gęstość badanych próbek: 5,34 g/cm³ dla materiału wygrzewanego w piecu i 5,27 g/cm³ dla nanocząsteczek.

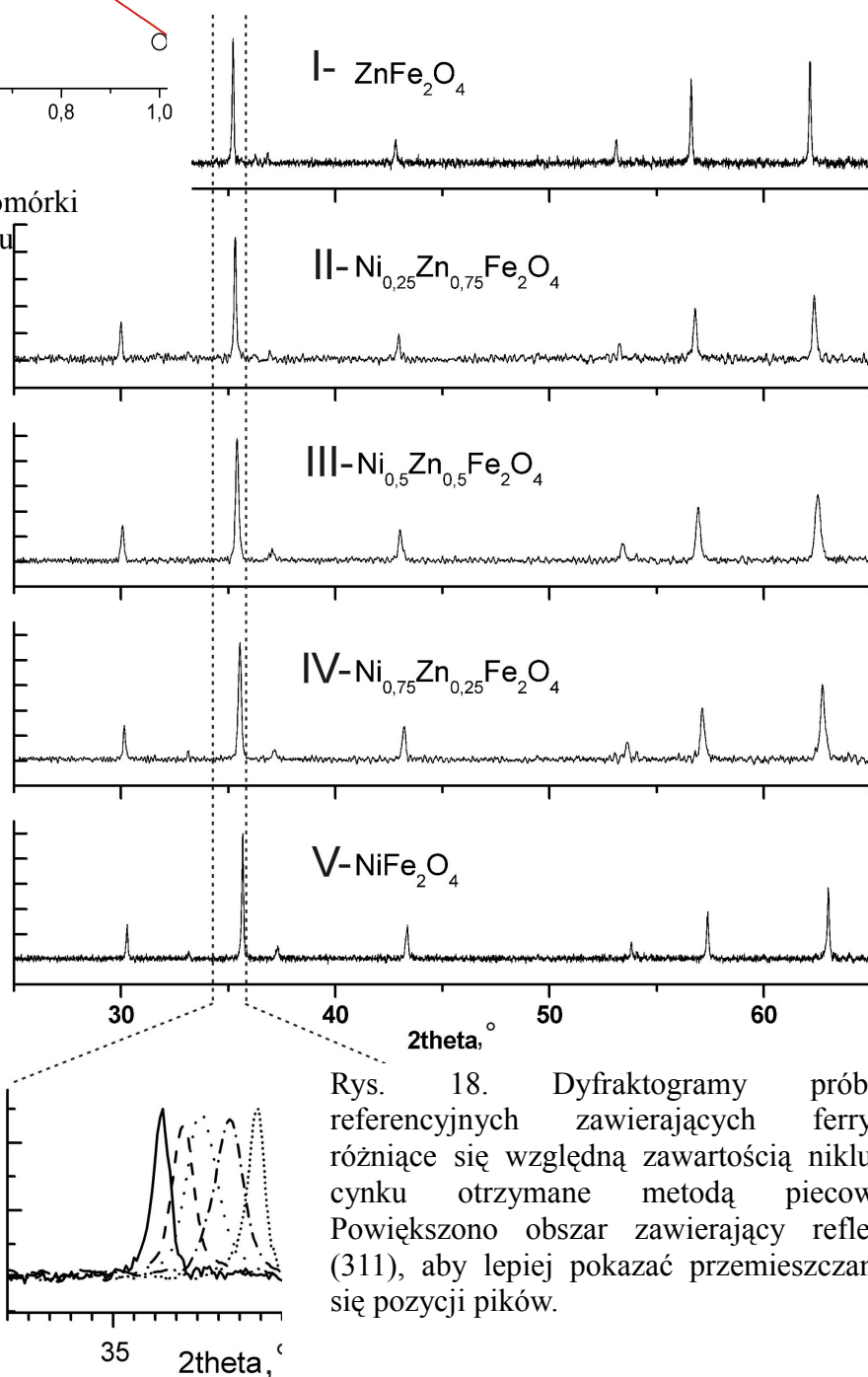
Efekt ten, obserwowany również dla innych krystalicznych nanomateriałów³⁵, tłumaczy się w oparciu o model Madelung'a energii sieciowej kryształu^{3, 36}. Równowagowe położenia jonów, związane z minimum energetycznym, są wypadkową sił odpychających krótkiego zasięgu oraz daleko-zasięgowego przyciągania Coulombowskiego stabilizującego kryształ. O ile przy przejściu od materiałów objętościowych do nanocząsteczek nie zmienia się oddziaływanie odpychające, siły przyciągające słabną ze względu na zmniejszającą się ilość jonów dających do nich wkład (mniejszy zasięg sumowania). W rezultacie nowe położenie równowagi przesuwają się na korzyść sił odpychających rozszerzając sieć kryształu. Inne badania wskazują, że dodatkowy wpływ na powiększenie sieci przestrzennej może mieć obecność wody i/lub grup hydroksylowych pochodzących z niecałkowicie odwodnionych tlenków³.

II.2.2.2 Referencyjne próbki ferrytów

Dla szeregu próbek zawierających ferryty o znanym składzie zaobserwowano przesuwanie się położenia sygnałów ku większym kątom w szeregu od ferrytu czysto niklowego



Rys. 19. Zależność wielkości komórki elementarnej od zawartości niklu

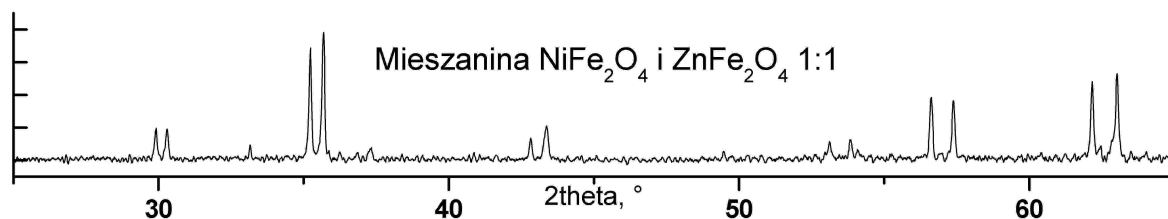


Rys. 18. Dyfraktogramy próbek referencyjnych zawierających ferryty różniące się względną zawartością niklu i cynku otrzymane metodą piecową. Powiększono obszar zawierający refleks (311), aby lepiej pokazać przemieszczanie się pozycji pików.

do czysto cynkowego (Rys. 18). Zjawisko to, związane z pomniejszaniem komórki elementarnej w tym szeregu można wytłumaczyć względnymi rozmiarami atomów cynku i

niklu³⁷. Zależność rozmiarów komórki elementarnej składu ferrytu (zawartość atomowa) daje się w dobrym przybliżeniu opisać linią prostą (Rys. 19). W oparciu o otrzymane równanie $a = 8,4392 - 0,1016x$, gdzie a jest długością a x ułamkiem molowym niklu w puli kationów dwuwartościowych, obliczono skład stechiometryczny próbki $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ zawierającej nanocząsteczki (po wypaleniu). Po podstawieniu $a=8,392\text{\AA}$ uzyskano $x=0,465$. Wynik ten jest niższy niż przewidywany skład ferrytu, ale rozbieżność wynosząca kilka procent jest na tyle niewielka, że trudno ustalić czy spowodowana jest rzeczywistym efektem chemicznym czy niedokładnością metody badawczej, a w szczególności sposobu przygotowania próbek (np. błędu ważenia soli).

Dodatkowo na Rysunku 20 przedstawiony został dyfraktogram mieszaniny ferrytu niklowego i cynkowego. Wyraźnie widać, że składa się on z podwojonego zestawu odseparowanych od siebie pików. Odległości między sygnałami pochodzącymi od dwóch faz są wyraźnie większe niż poszerzenie refleksów na dyfraktogramie nanocząsteczek. W reakcji otrzymywania nanocząsteczek nie otrzymano więc mieszaniny nanokryształów ferrytu



Rys. 20. Dyfraktogramy próbki zawierającej mieszaninę ferrytu cynkowego i niklowego
niklowego i cynkowego, lecz pojedynczą fazę ferrytu niklowo-cynkowego.

II. 2.2.3 Podsumowanie

Przedstawione wyniki potwierdziły strukturę, skład chemiczny i morfologię próbek zawierających nanocząsteczki. Analiza dyfraktogramów wykazała jednorodność próbek oraz pozwoliła zaklasyfikować je do grupy przestrzennej $Fd3m$. Dodatkowo wyznaczono długość komórki elementarnej (po wypaleniu) równą $8,392\text{\AA}$ oraz znaleziono przybliżony skład chemiczny $Ni_{0,47}Zn_{0,53}Fe_2O_4$.

II.3 Frakcjonowanie nanocząsteczek

II.3.1 Aparatura

Warunki doświadczenia – zakres prędkości obrotowych i czas wirowań ustalono stosując wirówkę Eppendorf MiniSpin na 2 ml próbówki typu Eppendorf (Rys. 21), zaś właściwe frakcjonowanie przeprowadzono w dużej wirówce Eppendorf

5415D stosując 50 ml stalowe próbówki. Wirowanie na dużą

skalę przeprowadzono w laboratorium Instytutu Genetyki

i Biotechnologii Uniwersytetu Warszawskiego

dzięki uprzejmości prof. dr hab. Joanny Kufel. Aby

móc porównywać wyniki wirowań na obu typach

urządzeń, prędkości obrotowe wyrażane w obrotach

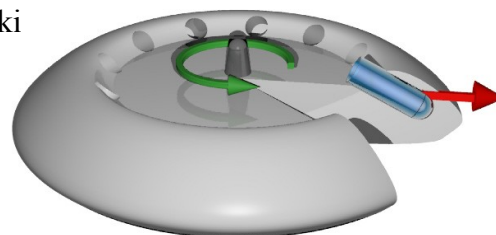
na minutę (RPM, ang. revolutions per minute), w

której programuje się wirówki przeliczano na skalę przyspieszeń działających na próbki.

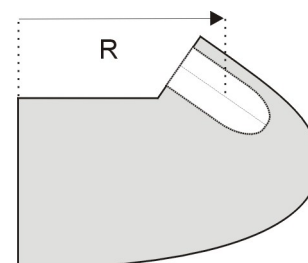
Zwyczajowo przyspieszenia te podawane są w jednostkach krotności ziemskiego

przyspieszenia grawitacyjnego (RCF, ang. relative centrifugal force). Wzór pozwalający

obliczyć przyspieszenie dośrodkowe w jednostkach RCF ma postać:



Rys. 21. Model rotora wirówki



$$a = \frac{\left(\frac{2\pi \cdot RPM}{60} \right)^2 \cdot \frac{R}{100}}{g} = 1,118 \cdot 10^{-5} \cdot RPM^2 \cdot R$$

RPM- prędkość obrotowa w obrotach na minutę

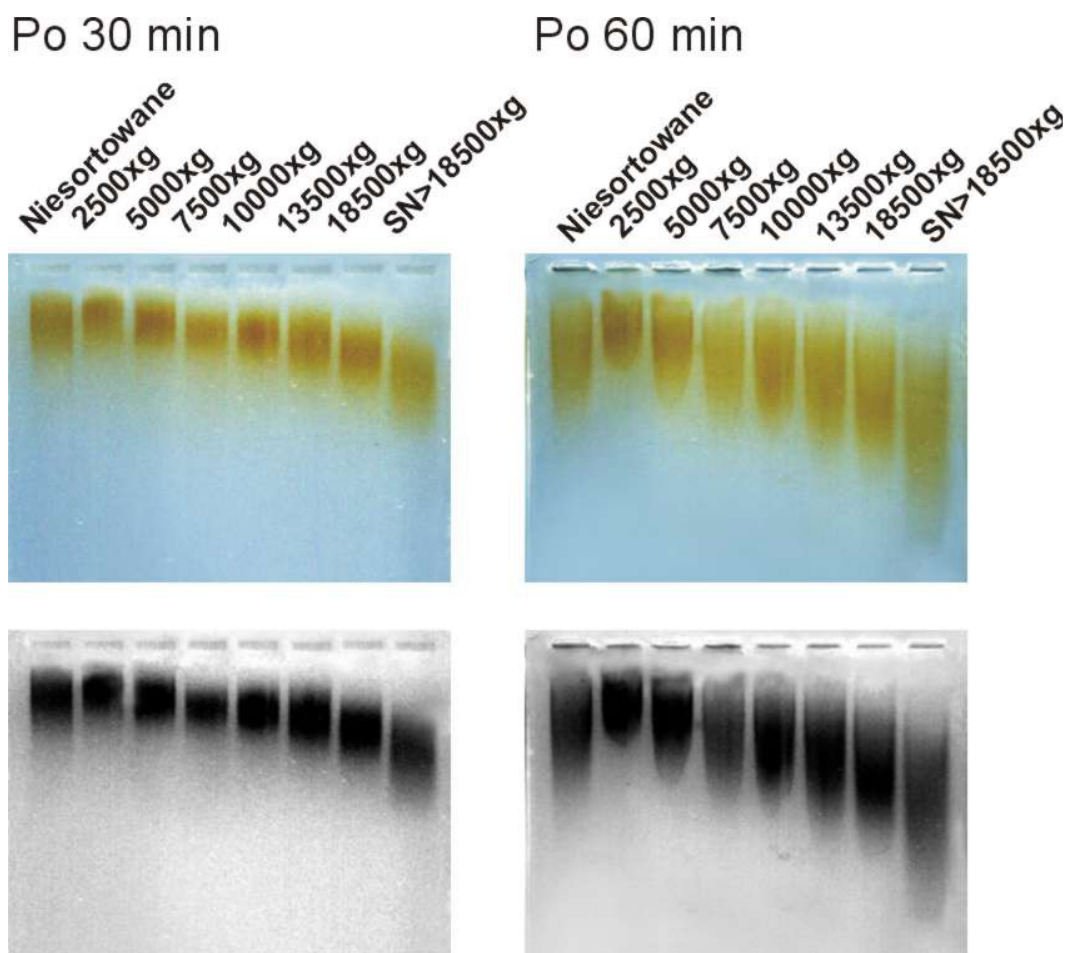
R- odległość środkowej części próbki od osi rotora w cm

g- ziemskie przyspieszenie grawitacyjne równe 9,81 m/s²

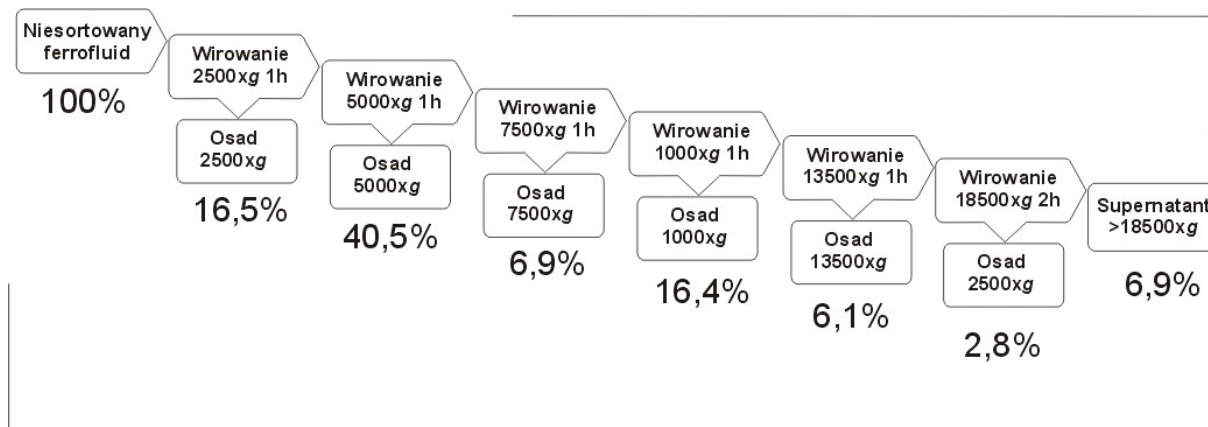
Rys. 22. Przekrój
uwidaczniający
położenie próbki

II.3.2 Przeprowadzenie rozdziału

Wyjściowy materiał poddawany frakcjonowaniu pochodził z próbki ferrofluidu uzyskanej metodą opisaną w rozdziale II.1. Ferrofluid rozcieńczono 0,25% roztworem TMAH do objętości 100 ml i stężenia 24 mg/ml. Ferrofluid rozdzielono następnie do czterech próbek wirówkowych o średnicy 4 cm. Przed pierwszym wirowaniem jak również przed każdym kolejnym, próbki silnie sonikowano przez 10 min w celu rozbicia ewentualnych agregatów cząsteczek. Frakcjonowanie rozpoczęto wirowaniem przy 2500xg trwającym przez godzinę, kolejne wirowania trwały tyle samo czasu z wyjątkiem ostatniego (18500xg)–dwugodzinnego. Po każdym etapie wirowania dekantowano supernatant znad osadu. Po wirowaniu przy 12500xg nie otrzymano osadu, wirowanie powtórzono więc stosując prędkość 13500xg. Zaobserwowano, że w trakcie wirowania wzdłuż osi próbki powstaje gradient stężenia cząsteczek, szczególnie dobrze widoczne było zagęszczenie cząsteczek przy dnie nad osadem. W eksperymencie traktowano je jako fazę niezwirowaną i zlewano znad osadu jako supernatant. Osad rozpraszano dodając niewielką ilość – zwykle około 10 ml 0,25% TMAH i pozostawiano do dalszych badań. Schemat doświadczenia przedstawiono na Rysunku 23 zaznaczono również ilość nanocząstek w poszczególnych frakcjach (100% = próbka wyjściowa).



Rys. 24. Fotografie żelu po 30 i 60 min. elektroforezy, na dole kopie zdjęć w skali szarości wykorzystane do analizy komputerowej



Rys. 23. Schemat przebiegu wirowania z zaznaczoną procentową ilością nanocząstek zgromadzonych w każdej z frakcji

II.4 Ocena wyników sortowania, pomiary wielkości nanocząstek

II.4.1 Jakościowe oszacowanie efektów rozdziału - elektroforeza żelowa

Opisywane doświadczenie zostało przeprowadzone w laboratorium prof. dr hab. Joanny Kufel w Instytucie Genetyki i Biotechnologii Uniwersytetu Warszawskiego. Jego celem była wstępna weryfikacja efektów sortowania nanocząstek za pomocą elektroforezy w żelu agarozowym.

II.4.1.2 Technika eksperymentu

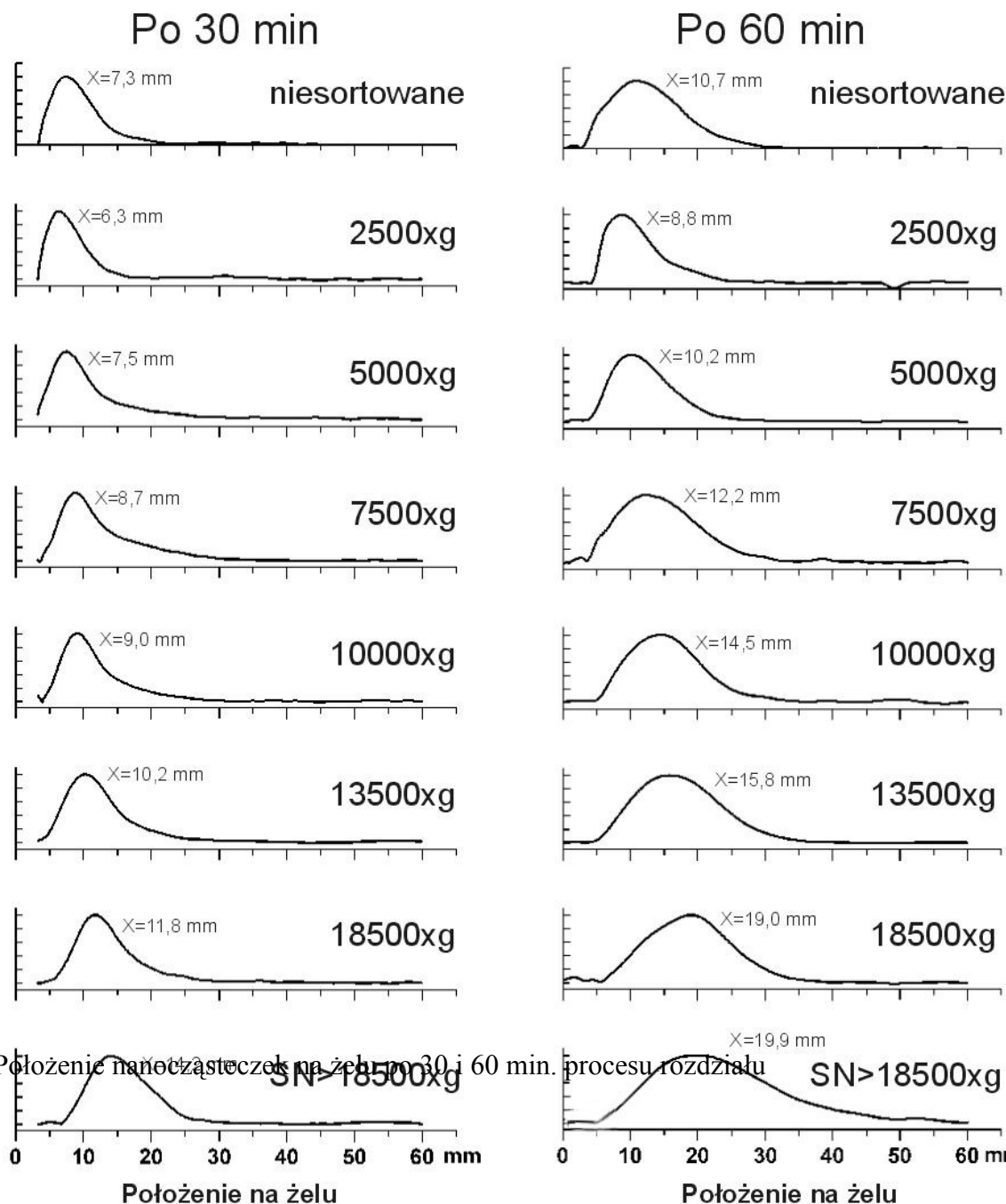
Do przygotowania żelu rozdzielającego użyto 0,6 g agarozy firmy Sigma (Routine Use) rozpuszczonej na gorąco w 50 ml wody destylowanej. Przed zastygnięciem żelu zalkalizowano go 0,5 ml 25% roztworu TMAH. Bufor do elektroforezy również zawierał TMAH o stężeniu 0,25%. Zebrane po wirowaniu frakcje ferrofluidu umieszczono na 10 minut w łaźni ultradźwiękowej w celu dokładnego rozproszenia nanocząstek. Następnie z każdej frakcji pobrano za pomocą pipety objętość zawierającą 2,5 mg ferrytów, dodano do niej 50 μ l

glicerolu i dopełniono do 1000 μ l 0,25% roztworem TMAH. Do studzienek nałożono po 20 μ l (50 μ g nanocząsteczek) każdej z frakcji. Elektroforezę prowadzono przy stałym natężeniu pola elektrycznego 4 V/cm przez 1 h, robiąc zdjęcia żelu po 30 i 60 min od rozpoczęcia rozdzału (górna część Rys. 24). Poniżej zdjęć znajdują się ich cyfrowo obrobione kopie, z których odfiltrowano niebieską składową (barwa żelu), przedstawione w skali szarości. Zdjęcia te zostały wykorzystane do sporządzenia histogramów odzwierciedlających licznosc cząsteczek w danej odległości od studni na linii migracji. Histogramy opracowano wykorzystując program ImageQuant TL³⁸ używany w biologii molekularnej analizujący w sposób ilościowy stopień zaciemnienia pikseli wzdłuż wybranej ścieżki na zdjęciu. Wyniki analizy przedstawiono na wykresach (Rys. 25).

II.4.1.3 Wyniki

Analiza samych zdjęć pozwala stwierdzić, że metoda wirowania pozwala posortować nanocząsteczki na frakcje wyraźnie zróżnicowane pod względem ruchliwości elektroforetycznej (wielkości). Rosnące przesunięcie próbek na żelu jest zgodne z kolejnością frakcji wirowanych przy wzrastającej prędkości obrotowej. Szczególnie interesujące jest porównanie próbki niesortowanej z pozostałymi. Można zauważyć, że próbki skrajne – 2500xg i SN>18500xg zawierają nanocząsteczki o skrajnych wielkościach, nieliczne w próbce przed sortowaniem. Przesunięcia poszczególnych frakcji przedstawione na histogramach mówią o ich szybkości migracji w polu elektrycznym a szerokości i kształt pasm dostarczają informacji o jednorodności cząsteczek. Wyniki należy interpretować z zastrzeżeniem, że skala osi y na histogramach nie odzwierciedla liniowo liczebności cząsteczek. Jest ona proporcjonalna do zabarwienia (zaciemnienia) danej części obrazu, zależnego od intensywności światła pochłoniętego przez cząsteczki, więc wykładniczo zależy od ich ilości w danej warstwie żelu. Podobnie położenie na żelu, z przyczyn opisanych w rozdziale I.6 nie odwzorowuje liniowo rozmiarów cząsteczek. Pomimo tych ograniczeń histogramy dostarczają następujących informacji:

- Kolejność położenia maksimów jest zgodna z kolejnością otrzymywania próbek przy rosnących prędkościach wirowania.

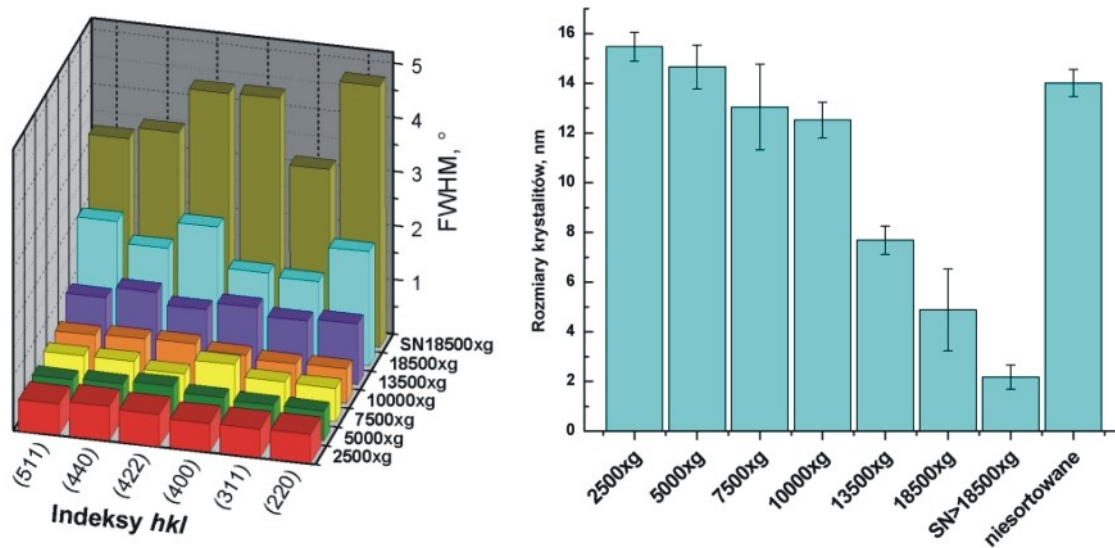
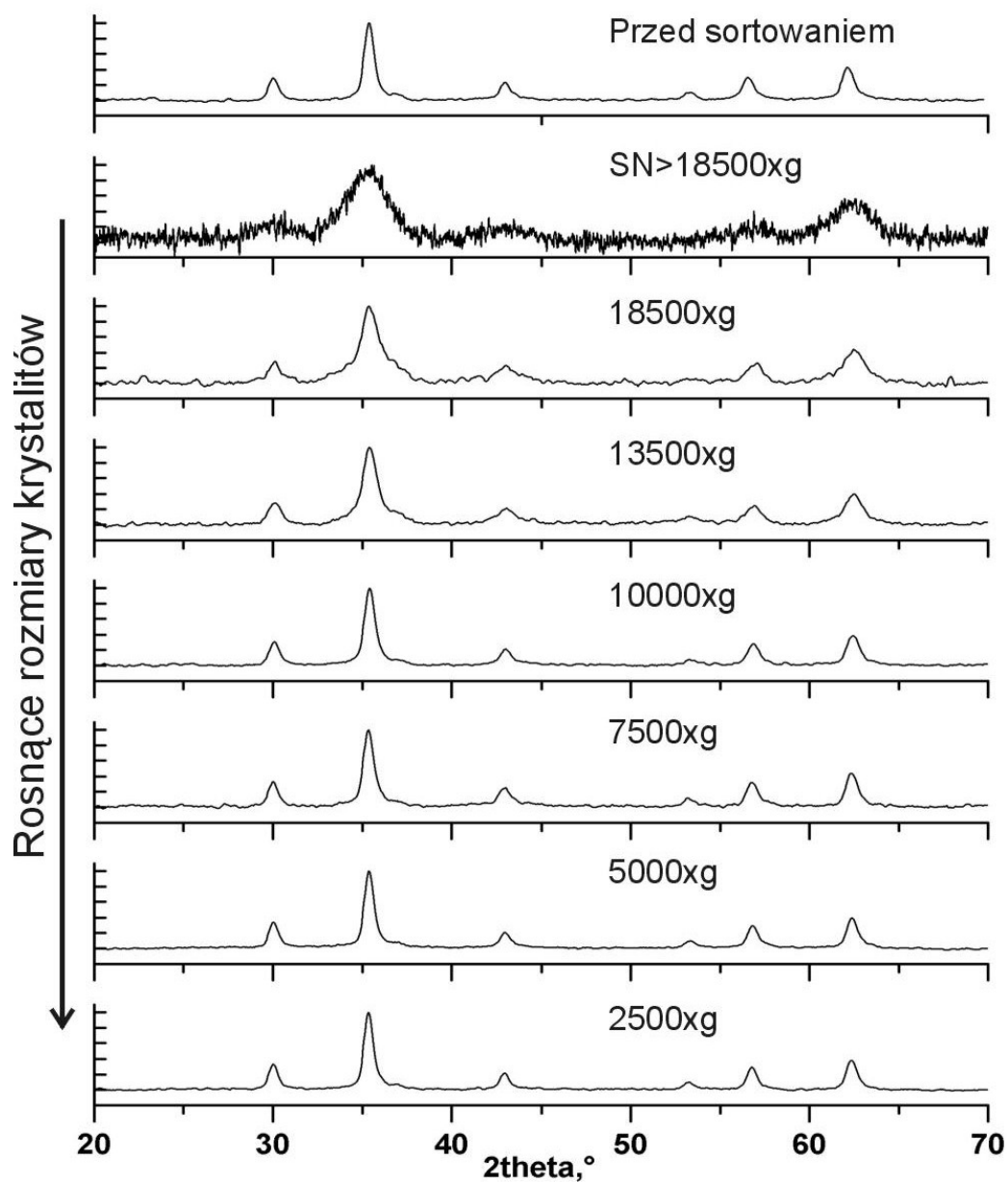


Rys. 25. Położenie nanocząsteczek na żelu po 30 i 60 min. procesu rozdzielania

Wśród frakcji, tylko dwie -2500xg i 5000xg mają mniejszą lub zbliżoną szybkość migracji niż cząsteczki przed sortowaniem.

- Szybkość migracji maksimów nie jest stała i przemieszczenie cząsteczek po 60 minutach stanowi od 1,36 (frakcja 7500xg) do 1,61 (frakcje 10000xg i 18500xg) przemieszczenia po 30 minutach. Spowolnienie to może świadczyć o zatrzymywaniu się niektórych cząsteczek w żelu w trakcie migracji lub o złym wyznaczeniu maksimów frakcji związanym z dużą niejednorodnością próbek.

Rys. 27. Dyfraktogramy proszkowe próbek przed i po sortowaniu



Rys. 28. Poszerzenie sygnałów i obliczone na jego podstawie rozmiary krystalitów

- Stosunek położenia maksimum kolejnych frakcji normalizowany do położenia pasma 2500xg (najwolniejsze) wynosi: $x_i:X_{2500xg}$
(niesortowane:2500xg:5000xg:7500xg:10000xg:13500xg:18500xg:SN>18500xg)=
1,16:1,00:1,19:1,38:1,43:1,62:1,87:2,25 dla czasu 30 min i
1,22:1,00:1,16:1,39:1,65:1,80:2,16:2,26 dla 60 min.
- Na podstawie stosunku położenia, a więc prędkości migracji można oszacować stosunek rozmiarów liniowych cząsteczek. Przyjmując wykorzystywaną w biologii molekularnej odwrotnie proporcjonalną zależność szybkości migracji w żelu (i względnego położenia x) od logarytmu dziesiętnego masy cząsteczki, można wykonać przekształcenie, uprawnione przy założeniu sferycznego kształtu i stałej gęstości nanocząsteczek:

$$x \propto \frac{1}{\log(m)} \Rightarrow \frac{x_1}{x_2} = \frac{\log(m_2)}{\log(m_1)} \Rightarrow \frac{m_1}{m_2} = 10^{x_2/x_1} \Rightarrow \frac{R_1^3}{R_2^3} = 10^{x_2/x_1} \Rightarrow \frac{R_1}{R_2} = \sqrt[3]{10^{x_2/x_1}},$$

gdzie m i R to odpowiednio masy i promienie cząsteczek migrujących na odległość x .
Znalezione stosunki średnich rozmiarów liniowych cząsteczek wynoszą po znormalizowaniu do największej frakcji (2500xg):

$R_i:R_{2500xg}$ (niesortowane:2500xg:5000xg:7500xg:10000xg:13500xg:18500xg:SN18500xg)=
0,87:1,00:0,87:0,74:0,66:0,58:0,46:0,38. Wyniki obliczeń przedstawione są w tabeli na Rysunku 26. Podane wartości należy traktować jako średnie dla cząsteczek najliczniejszych w każdej z frakcji.

	Stosunek położenia	Stosunek mas	Stosunek rozmiarów
	$x_i:X_{2500xg}$	$m_i:m_{2500xg}$	$R_i:R_{2500xg}$
niesortowane	1,19	0,65	0,87
2500xg	1,00	1,00	1,00
5000xg	1,17	0,67	0,87
7500xg	1,38	0,41	0,74
1000xg	1,54	0,29	0,66
13500xg	1,71	0,20	0,58
18500xg	2,02	0,10	0,46
SN>18500xg	2,26	0,06	0,38

Rys. 26. Tabela zawierająca względne rozmiary nanocząsteczek w poszczególnych frakcjach przewidywane na podstawie elektroforezy

II.4.2 Dyfraktometria proszkowa

II.4.2.1 Technika eksperymentu

Zawierające po 200 mg ferrytów ciekłe próbki otrzymane po sortowaniu skoagulowano i przepłukano kilkakrotnie acetonem. Następnie wysuszono je w temperaturze 90°C i sproszkowano w moździerzu. Otrzymane proszki zsypano do wgłębień płytek pomiarowych i przeprowadzono pomiar na dyfraktometrze D8 Discover firmy Bruker w zakresie kątów 2θ

od 20 do 70°. Zarejestrowane widma zanalizowano w programie Topas według opisanej w rozdziale II.2 procedury dopasowując krzywą teoretyczną do wyników doświadczalnych.

II.4.2.2 Wyniki

Dyfraktogramy przedstawiono na Rysunku 27. Na ich podstawie program wyznacza poszerzenie refleksów (β) mierzone jako szerokość sygnałów w połowie ich wysokości FWHM (ang. full width at half maximum), parametr wykorzystywany w procedurze Scherrera do znalezienia przeciętnego rozmiaru krystalitów (D). Dla krystalitów o kształcie sferycznym wzór Scherrera ma postać⁴⁰:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

gdzie λ jest długością fali promieniowania X (Cu K α 1= 1.5405Å) a β poszerzeniem pików w skali 2θ mierzonym w radianach.

Obliczając uśredniony rozmiar krystalitów wykorzystano wyniki znalezione dla sześciu refleksów o indeksach hkl : (220), (311), (400), (422), (511) i (440).

Wykres przedstawiający poszerzenie sygnałów zamieszczono na Rysunku 28, na którym zamieszczono również wyniki obliczeń średniej wielkości krystalitów w poszczególnych frakcjach po sortowaniu.

II.4.2.3 Dyskusja wyników

Dyfraktometria proszkowa pozwoliła na zmierzenie średniego rozmiaru krystalitów w poszczególnych frakcjach. Interpretując wyniki należy jednak pamiętać, że stosując metodę Scherrer'a zmierzono rozmiary krystalicznych jąder, a nie całych nanocząsteczek, które mogą mieć amorficzną otoczkę i być odpowiednio większe. Dodatkowo, na co wskazują wyniki z elektroforezy, badane układy, pomimo sortowania nie są monodispersyjne. Utrudnia to analizę, gdyż obliczana z równania Scherrera wielkość krystalitów nie jest średnią arytmetyczną ani wartością najczęstszą, lecz średnią ważoną z wagą objętości, nadreprezentującą obiekty największe. Mimo ograniczeń w znajdowaniu wartości bezwzględnych, zastosowana metoda pozwoliła znaleźć średni rozmiar cząsteczek zgodny z wynikami otrzymywanymi przez innych badaczy^{3, 5} a także porównać ze sobą poszczególne frakcje. Pierwsze cztery próbki zawierają cząsteczki największe, nie odbiegające znacząco od frakcji niesortowanej. Jest to związane faktem, że pierwsze cztery frakcje zawierają blisko 70% ogólnej zawartości ferrytów poddanych wirowaniu. Prawdopodobne jest, że rozdział

tych frakcji był niepełny lub nanocząsteczki osiadały w postaci aglomeratów. Duży spadek wielkości między próbką 10000xg a 13500xg może w pewnym stopniu wytłumaczyć brak osadu po wirowaniu przy 12500xg.

II.4.3 Niskokątowe rozpraszanie promieniowania X

II.4.3.1 Technika pomiarów

Pomiary niskokątowego rozpraszania promieniowania X (SAXS, ang. small angle X-ray scattering) wykonano na urządzeniu SAXS NanoStar firmy Bruker w Laboratorium Badań Strukturalnych Uniwersytetu Warszawskiego. Do badań wykorzystano ciekłe próbki po frakcjonowaniu, rozcieńczone 0,25% roztworem TMAH do stężenia 2 mg/ml, zamknięte w cienkościennych kapilarach szklanych. Widma rozpraszania każdej próbki rejestrowano przez 30 minut za pomocą dwuwymiarowego detektora typu GADS działającego w zakresie kątów 2θ 0,15-2,7°. Po pomiarze dane były korygowane o poprawki związane z rozpraszaniem przez samą kapilarę i materiał amorficzny (procedura wykonywana automatycznie po wprowadzeniu skryptu do programu obsługującego urządzenie). Dwuwymiarowe, radialnie symetryczne widma zostały zintegrowane w zakresie kąta χ 0-360° i przekształcone do postaci zależności intensywności od kąta rozpraszania 2θ , z uwzględnieniem poprawki na geometrię detektora.

II.4.3.2 Wyniki

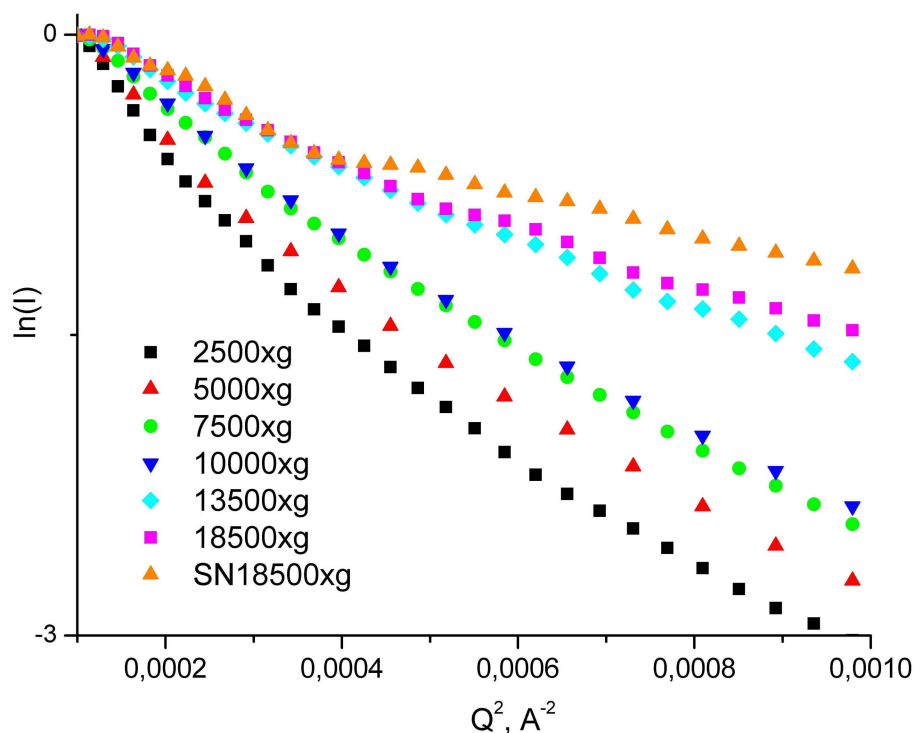
Do analizy wyników SAXS zastosowano przybliżenie Guinera⁴¹, -stosowane do układów w przybliżeniu monodispersyjnych. Założenie to automatycznie obarcza wyniki obliczeń pewnym błędem, pozwala jednak na porównanie ze sobą poszczególnych frakcji. Metoda znajdowania średnich rozmiarów cząsteczek opiera się na zależności intensywności rozpraszania I od promienia bezwładności R_g rozpraszających obiektów sferycznych i od wektora rozpraszania Q ($Q = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$):

$$I_{(Q)} = I_0 e^{\frac{-R_g^2 Q^2}{3}}, \text{ dla obiektów sferycznych } \text{promień geometryczny } R \text{ i promień}$$

bezwładności R_g powiązane są zależnością:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$$

Przybliżenie Guinera obowiązuje w zakresie wartości $Q < \frac{1}{R}$. Wykres Guinera (Rys. 29) to liniowa zależność logarytmu intensywności od kwadratu wektora rozpraszania Q , z jego nachylenia ($-R_g^2/3$) można znaleźć R_g i obliczyć R nanocząsteczek. Na wykresie Guinera przedstawiono wyniki doświadczenia dla próbek po sortowaniu. Przed logarytmowaniem wartości natężenia I zostały znormalizowane.

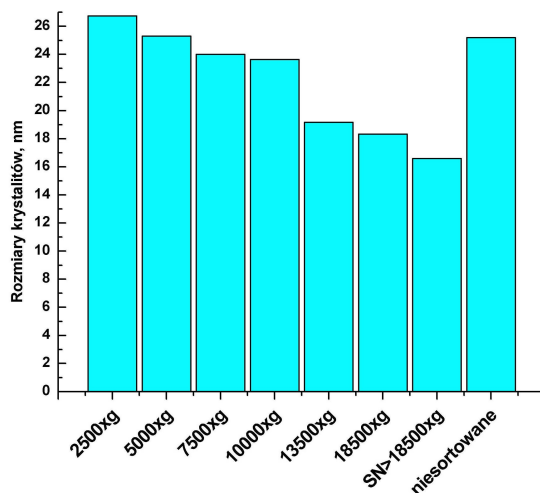


Rys. 29. Wykres Guinera dla danych SAXS próbek po sortowaniu

W tabeli na Rysunku 30 zestawiono nachylenia prostych dopasowanych do wyników w zakresie $Q^2 < 0,001$, wartości R_g , promienie geometryczne R i średnice d .

Frakcja	Nachylenie, A	R_g , nm	R , nm	d , nm
2500xg	3576	10,36	13,37	26,74
5000xg	3202	9,80	12,65	25,31
7500xg	2881	9,30	12,00	24,00
10000xg	2793	9,15	11,82	23,63
13500xg	1836	7,42	9,58	19,16
18500xg	1682	7,10	9,17	18,34
SN18500xg	1377	6,43	8,30	16,60
niesortowane	3176	9,76	12,60	25,20

Rys. 30. Tabela oraz wykres z nachyleniami prostych dopasowanych do danych SAXS i obliczonymi na ich podstawie rozmiarami nanocząsteczek



II.4.3.3 Dyskusja wyników

Wyniki pomiarów SAXS potwierdzają ogólny trend rozmiarów nanocząstek w poszczególnych frakcjach. Dopasowanie prostych do wyników doświadczalnych nie jest jednak satysfakcjonujące. Należy przyjąć, że polidispersja próbek sprawia, że wyniki te powinno się analizować za pomocą modelowania układu o parametrach opisujących rozkład wielkości cząsteczek. Możliwe jest również, że próbki były w pewnym stopniu zagregowane. Stosunek rozmiarów cząsteczek w frakcji najmniejszych do największych 0,14 dla dyfraktometrii proszkowej, dla SAXS wynosi 0,6 co wskazuje na mniejsze różnice między próbkami. Wyniku tego nie potwierdzają badania elektroforezy. Dodatkowo, szczególnie dla próbek zawierających największe cząsteczki, należałoby zmierzyć rozpraszanie w zakresie jeszcze niższych kątów. Tabela na Rysunku 31 jest porównawczym zestawieniem wyników pomiarów wielkości:

Fracja	Wartości bezwzględne		Wartości normalizowane do 2500xg		
	PXRD, nm	SAXS, nm	Elektroforeza	PXRD	SAXS
2500xg	15,48	26,74	1,00	1,00	1,00
5000xg	14,66	25,31	0,87	0,95	0,95
7500xg	13,05	24,00	0,74	0,84	0,90
10000xg	12,52	23,63	0,66	0,81	0,88
13500xg	7,68	19,16	0,58	0,50	0,72
18500xg	4,88	18,34	0,46	0,32	0,69
SN18500xg	2,17	16,60	0,38	0,14	0,62
niesortowane	14,01	25,20	0,87	0,91	0,94

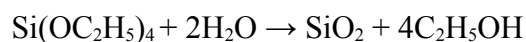
Rys. 31. Tabela zawierająca porównanie rozmiarów nanocząstek określonych za pomocą dyfraktometrii proszkowej, elektroforezy i niskokątowego rozpraszania promieniowania X

II.5 Chemiczne modyfikacje powierzchni nanocząsteczek

II.5.2 Pokrywanie krzemionką

II.5.2.1 Zmodyfikowana metoda Stöbera

Pokrywanie nanocząsteczek krzemionką zostało przeprowadzone w oparciu o zmodyfikowany proces Stöbera^{42, 43}, polegający na hydrolizie i kondensacji organicznego prekursora krzemionki – tetraetoksylanu (TEOS) na powierzchni cząsteczek w środowisku etanolowo-wodnym, z wykorzystaniem amoniaku jako homogenicznego katalizatora reakcji. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



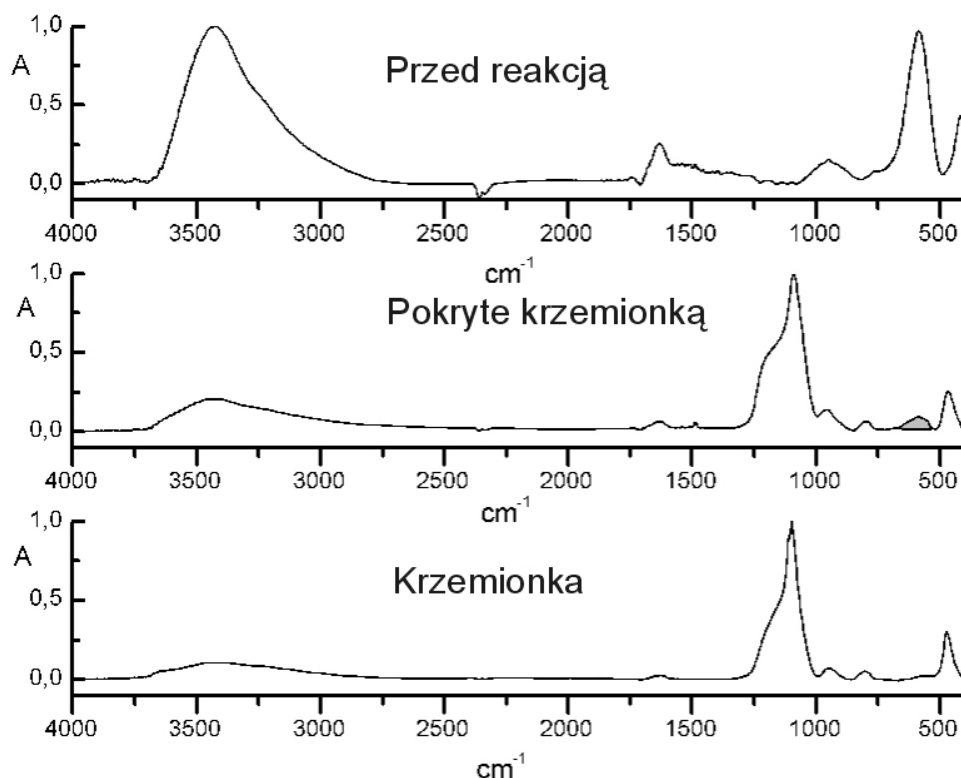
Zapisane równanie jest uproszczone, w rzeczywistości proces ten jest, co najmniej, dwuetapowy i obejmuje hydrolizę prekursora do kwasu krzemowego lub jego pochodnych (w zależności od pH) i ich kondensację z wydzielaniem wody. Otrzymywana krzemionka jest amorficzna i charakteryzuje się dość wysoką zawartością grup hydroksylowych związanych z niepełnym odwodnieniem.

Odpowiednie parametry tego procesu zostały określone jako rezultat badań z udziałem autora na Uniwersytecie Kalifornijskim w Santa Barbara³. Czynniki decydujące o otrzymaniu jednorodnej otoczki krzemionki na powierzchni nanocząsteczek to: stężenie wodorotlenku czterometyloamoniowego (TMAH), stężenie nanocząsteczek, szybkość dodawania TEOS, stężenie etanolu oraz amoniaku. Wpływ wymienionych czynników na przebieg procesu jest w wielu przypadkach przeciwny. TMAH stabilizuje wprowadzone cząsteczki w etanolowo-wodnym koloidzie, ale powyżej pewnego stężenia rozpuszcza krzemionkę z wytworzeniem krzemianów. Etanol działający destabilizująco na koloid zwiększa natomiast rozpuszczalność TEOS i jest niezbędny do uzyskania otoczek o prawidłowej morfologii⁴². Amoniak z kolei, jest niezbędny jako katalizator reakcji w stężeniu nie mniejszym niż 0,5M, ale również w zbyt wysokim stężeniu koaguluje nanocząsteczki. Również szybkość dodawania prekursora

krzemionki ma wpływ na przebieg procesu; zbyt szybka prowadzi do powstawania pustych, nie wypełnionych ferrytami kul, zbyt niska jednak może powodować zamykanie więcej niż jednej cząsteczki w otoczce.

II.5.2.2 Wykonanie

Proces osadzania krzemionki przeprowadzono w warunkach prowadzących do

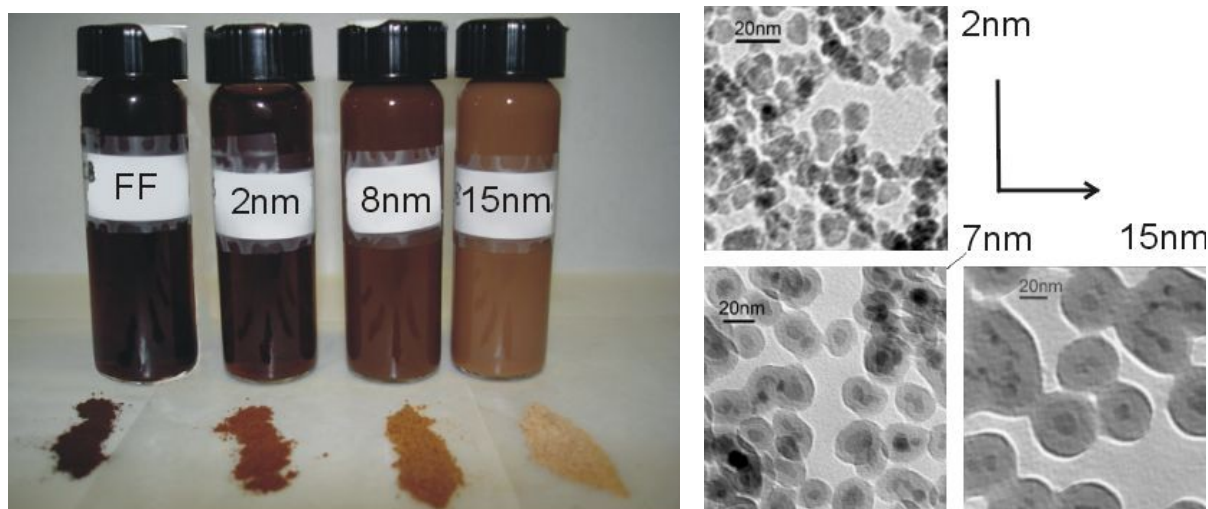


Rys. 33. Widma FTIR nanocząsteczek przed i po pokryciu krzemionką, na dole widmo koloidalnej krzemionki otrzymanej metodą Stöber'a (próbki stałe w pastylkach KBr)

otrzymywania jednorodnych cienkich otoczek krzemionkowych. Do 200 ml stałe mieszanego roztworu zawierającego 60% obj. etanolu w wodzie, amoniak o stężeniu 0,5M i rozcieńczony do stężenia 2 mg/ml ferrofluid (stężenie TMAH 1mM) wkrapłano za pomocą pompy infuzyjnej 1,78 ml TEOS rozcieńczonego 3,22 ml bezwodnego etanolu z prędkością 5 ml/h. Po zakończeniu wkrapłania mieszaninę pozostawiono na 12 h w celu zakończenia reakcji. Mieszaninę zatężono odparowując etanol, amoniak i część wody do objętości kilkudziesięciu mililitrów. Otrzymano stabilną wodną zawiesinę o znacznie jaśniejszym niż ferrofluid zabarwieniu, silnie rozpraszającą światło Zdjęcia zawiesin po zakończeniu procesu oraz zdjęcia wysuszonych próbek widoczne są na Rysunku 32 razem ze zdjęciami TEM tych samych próbek.

Dodatkowym potwierdzeniem obecności krzemionki na powierzchni nanocząsteczek są widma w podczerwieni. Wykonano umieszczając pokryte krzemionką nanocząsteczki w

tabletkach KBr. Stałe próbki uzyskano koagulując małą ilość koloidu po pokryciu krzemionką acetonem i susząc w 90°C. Widma przedstawione są na Rysunku 33. Dla porównania zestawiono je z widmem koloidalnej krzemionki wysuszonej w tych samych warunkach, otrzymanej identycznych warunkach, bez nanocząsteczek jako ośrodków kondensacji.



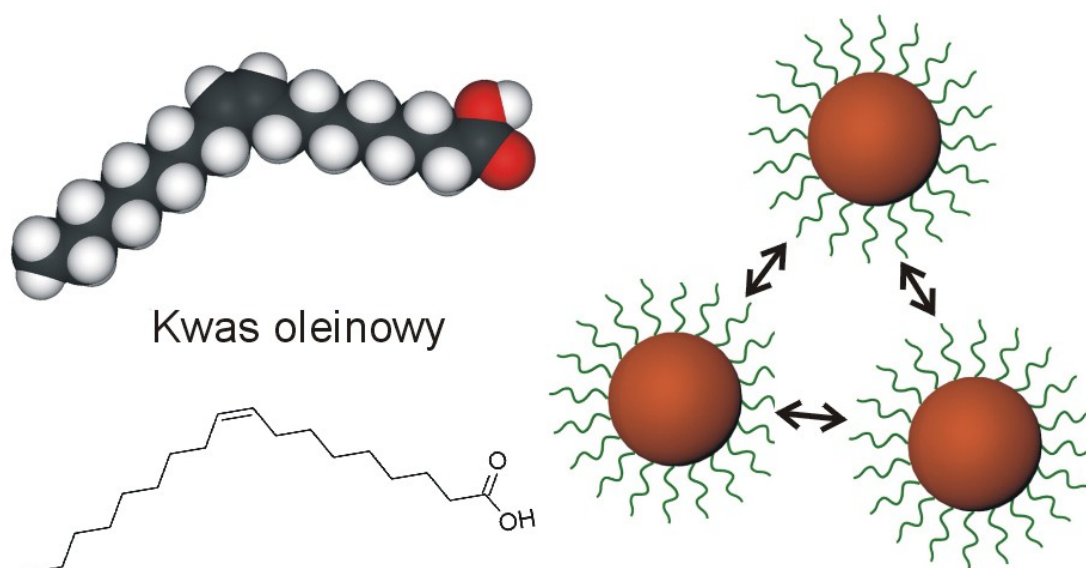
Rys. 32. Ciekłe i stałe próbki i ich zdjęcia TEM po pokryciu różniącymi się grubością warstwami krzemionki, Zdjęcia TEM: J. Williams, UCSB

II.5.2.3

Analiza

widm FTIR

Na wszystkich trzech widmach obecne jest szerokie, rozciągające się od około 2900 do 3600cm⁻¹ pasmo drgań rozciągających grup hydroksylowych. Pasma to, szczególnie silne dla niepokrytych krzemionka ferrytów, związane jest z obecnością wody i grup –OH na ich powierzchni, a także prawdopodobnie częściowo nieodwodnionych hydroksytlenków w



Rys. 34. Kształt cząsteczki i wzór strukturalny kwasu oleinowego. Stabilizowanie steryczne cząsteczek ferrofluidu w rozpuszczalniku niepolarnym

wewnętrznej strukturze cząsteczek. Drganie to widoczne jest również w widmie nanocząstek pokrytych krzemionką, gdzie jest relatywnie silniejsze niż to samo pasmo w widmie czystej krzemionki, znanej jako dobry absorber wilgoci. Słabe pasmo obserwowane przy ok. 1600cm^{-1} , widoczne we wszystkich próbkach pochodzi od drgań zginających grup --OH . Drgania w obrębie kompleksu metal-tlen dla nanocząstek widoczne są jako pasma przy 400 i przy 600cm^{-1} odpowiednio dla metalu w lukach oktaedrycznych i tetraedrycznych⁴⁴. Widmo nanocząstek pokrytych krzemionką jest w istocie bardzo podobne do widma czystej krzemionki i zdominowane przez drgania grup S--O oraz Si--O--Si (silne pasmo $1100\text{--}1200\text{cm}^{-1}$). O obecności ferrytowych nanocząstek pod krzemionkową otoczką świadczy jedynie niewysokie pasmo przy 600cm^{-1} (drgania $\text{Me}_{\text{tetraed}}\text{--O}$) zaciemnione na rysunku. Słabe reprezentowanie drgań od samego ferrytu w próbce można wytłumaczyć przeważającą zawartością krzemionki w próbce; nawet dla cienkiej otoczki, jak ta w badanej próbce, (zakładana grubość to 3 nm) masa krzemionki dwukrotnie przeważa masę ferrytu.

II.5.2.4 Podsumowanie

Przedstawiona metoda pokrywania nanocząstek krzemionką jest dogodnym punktem wyjścia do dalszej funkcjonalizacji powierzchni ferrytów. Ułatwia ją szeroka dostępność pochodnych alkoksylanów z różnymi grupami funkcyjnymi. Pokryte krzemionką nanocząsteczki są również mniej toksyczne i wykazują większą stabilność koloidu w zakresie fizjologicznych pH, przez co mogą znaleźć zastosowania w biologii molekularnej i medycynie.

II.5.3 Przeniesienie nanocząstek do rozpuszczalników niepolarnych

II.5.3.1 Adsorpcja kwasu oleinowego na powierzchni nanoferrytów

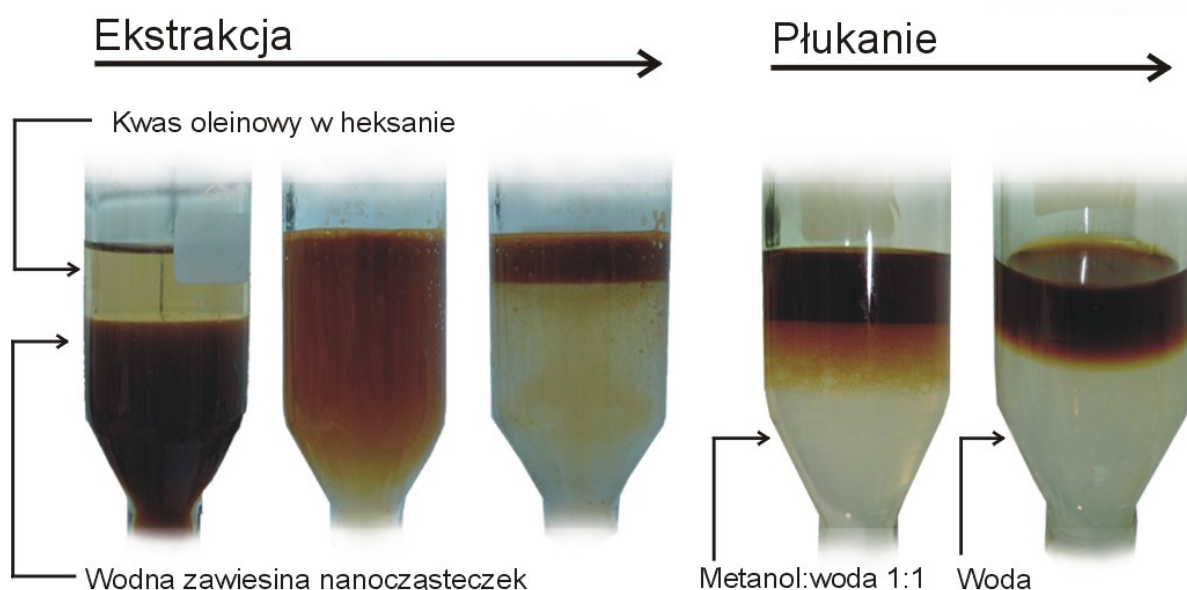
Właściwości chemiczne powierzchni nanoferrytów sprawiają, że bardzo trudno jest zawiesić nanocząsteczki w bezwodnych rozpuszczalnikach polarnych (np. acetonitryl) i jest to niemożliwe w niepolarnych. Z uwagi na brak możliwości zastosowania stabilizacji elektrostatycznej, aby osiągnąć rozpuszczalność nanocząstek w środowiskach niepolarnych należy zmienić tożsamość chemiczną ich powierzchni. Zastosowana metoda polega na opłaszczaniu ferrytów warstwą zaadsorbowanego surfaktantu – kwasu oleinowego, którego długie łańcuchy węglowodorowe gwarantując rozpuszczalność w węglowodorach i

tworząc barierę sterczyną zapobiegającą agregacji nanocząstek⁴⁵. Układ ten przypomina odwróconą emulsję, w którym nanocząsteczki tworzą rozproszoną fazę polarną (Rys 34).

Wybór kwasu oleinowego jako środka powierzchniowoczynnego związany jest z fizykochemicznymi właściwościami tej cząsteczki. Grupa karboksylowa jest w stanie tworzyć kompleksy z kationami na powierzchni nanocząsteczek a zagięta molekula pasuje do geometrii odwróconej miceli (Rys. 34). Kluczowe dla adsorpcji kwasu oleinowego jest właściwe przygotowanie powierzchni nanocząsteczek. Aby możliwe było oddziaływanie z grupami karboksylowymi powierzchnia ta musi być, przynajmniej częściowo, naładowana dodatnio. Jest to możliwe w zakresie niskich wartości pH, w których jednak cofnięta jest dysocjacja kwasu. Optymalne dla procesu warunki są kompromisem między tymi dwoma czynnikami.

II.5.3.2 Wykonanie

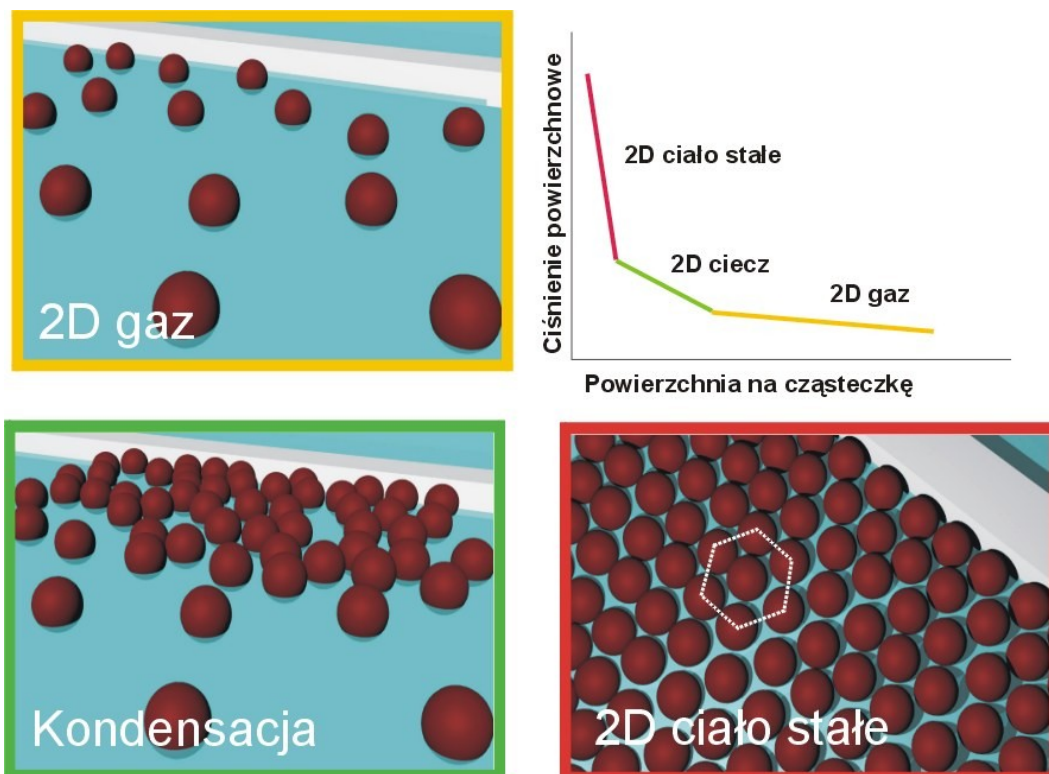
Próbki alkalicznego ferrofluidu zawierające 200 mg ferrytów rozcieńczano 20 ml wody i dodawano 2 M kwasu azotowego do pH równego 2,2 stale mieszając. Nanocząsteczki skoagulowano dodając 0,5 M amoniaku do pH 6,5-7,0. Osad kilkakrotnie płukano wodą wspomagając sedymentację magnesem. Następnie nanocząsteczki rozproszono w 20 ml wody i mieszaninę przeniesiono do małego wkraplacza. Do wkraplacza dolano 1 ml kwasu oleinowego (ponad pięciokrotny nadmiar w stosunku do ilości potrzebnej do całkowitego pokrycia powierzchni z gęstością 20 $\text{\AA}^2/\text{molekuła}$) w 5 ml n-heksanu (możliwe jest użycie samego kwasu oleinowego) i powstałą mieszaninę energicznie wytrząsano przez 5 minut (Rys. 35). Po odstaniu pozbawioną zabarwienia fazę wodną odrzucono, zaś górną – organiczną – ekstrahowano dwukrotnie 10 ml mieszaniny metanolu i wody (3:1 obj:obj) w celu usunięcia nadmiaru surfaktantu. Po rozdzieleniu faz warstwa organiczna przybierała głęboką, brunatną barwę (Rys. 35 zdjęcia 4 i 5 od lewej), właściwą dla ferrofluidu, świadczącą o braku agregacji nanocząsteczek. Kolejne płukania przeprowadzono używając 10 ml 0,1M NH_3 w roztworze metalowo-wodnym rozpuszczającego niezwiązany kwas oleinowy z wytworzeniem soli amonowej. Usunięcie amoniaku następowało przez ekstrakcję 10 ml metanolu i wody 3:1 (obj:obj). W trakcie procesu ubytku heksanu uzupełniano czystym rozpuszczalnikiem. Końcowym produktem był intensywnie zabarwiony organiczny ferrofluid wyglądem przypominający próbkę wyjściową. W trakcie badań stwierdzono, że zbyt dokładne usunięcie wolnego kwasu oleinowego może powodować destabilizację koloidu. Świadczy to o odwracalności procesu adsorpcji i możliwości desorbowania się kwasu.



Rys. 35. Proces ekstrakcji i płukania prowadzący do otrzymania ferrofluidu na bazie heksanu

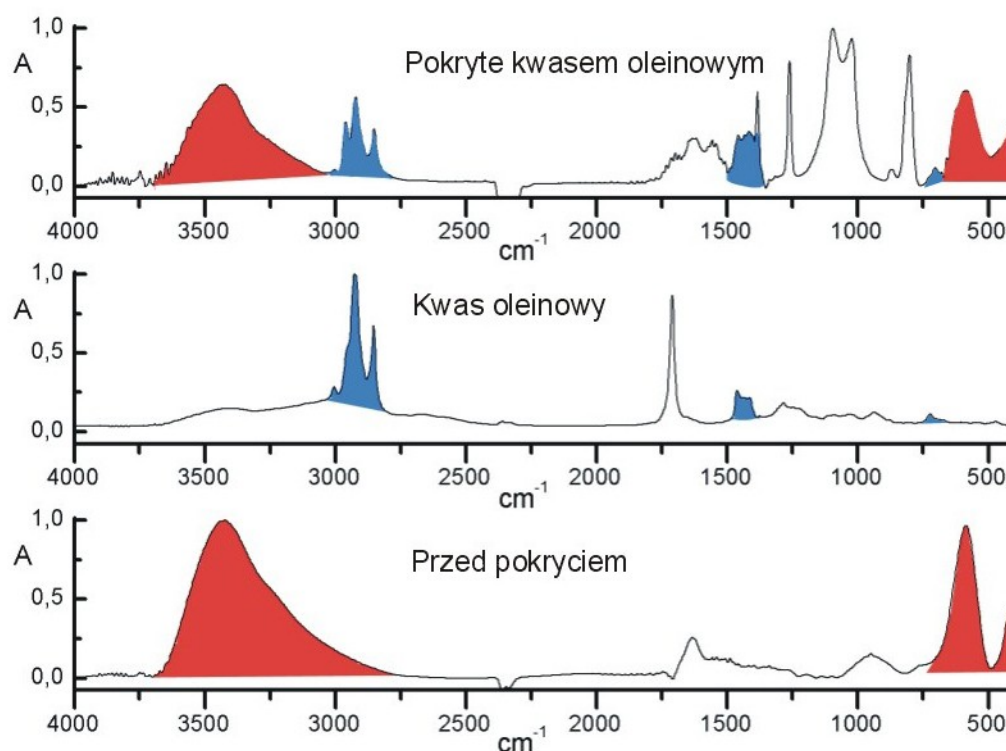
II.5.3.3 Analiza widm FTIR

Z niewielkiej ilości organicznego ferrofluidu osuszonego nad sitami molekularnymi odparowano rozpuszczalnik, osad przemyto kilkukrotnie metanolem, wysuszono przez



Rys. 37. Modele obrazujące monowarstwę złożoną z nanocząsteczek. W prawym górnym rogu wyidealizowana izoterma warstwy z wyraźnymi przejściami fazowymi.

godzinę w 90°C i utarto z suchym KBr. Przygotowano również próbkę kwasu oleinowego w KBr i z obu uformowano pastylki. Widma podczerwieni zmierzono na spektrofotometrze FTIR Shimadzu w zakresie 400-4000 cm⁻¹. Widma przedstawione są w zestawieniu z widmem nanocząsteczek przed adsorpcją na Rysunku 36. W przypadku cząsteczek, których nie płukano metanolem, widma nie różniły się praktycznie od próbki zawierającej czysty kwas oleinowy.



Rys. 36. Widmo FTIR cząsteczek pokrytych kwasem oleinowym. Poniżej, dla porównania, widmo kwasu oleinowego i cząsteczek nie pokrytych. (Próbki w pastylkach KBr)

Widma zinterpretowano w oparciu o pozycje [47] i [48]. Na widmie nanocząsteczek po adsorpcji kwasu widoczne są silne sygnały pochodzące od materiału nieorganicznego. Pasma te zaznaczono na czerwono a przypisanie ich częstości odpowiednim drganiom zostało zawarte w rozdziale II.5.2. Na niebiesko oznaczono pasma wspólne z wolnym kwasem oleinowym. Pierwszą grupę stanowią sygnały położone w zakresie 2800-3000 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających wiązania C-H. Najsilniejsze: 2920 cm⁻¹ i 2850 cm⁻¹ reprezentują drgania rozciągające odpowiednio asymetryczne i symetryczne grup metylenowych. Pasma przy 2960 cm⁻¹ związane jest z asymetrycznym drganiem rozciągającym grupy metylowej, zaś słabe przy 3000 cm⁻¹ może być drganiem rozciągającym wiązań węgiel wodór przy wiązaniu podwójnym. Swoją pozycję zachowuje również sygnał przy 1450 cm⁻¹- drganie zginające grup -CH₂. Nieznacznie przesunięte w stronę niższych liczb falowych jest pasmo przy około 750 cm⁻¹ związane z drganiem kołyszącym grup

metylenowych szkieletu węglowego. Istotną różnicę między widmami wolnego kwasu oleinowego i opłaszczonych nanocząsteczek stanowi położenie silnego pasma przy 1710 cm^{-1} związanego z drganiem rozciągającym grupy karbonylowej wolnego kwasu. Po związaniu z powierzchnią pasmo to przesuwa się w kierunku niższych liczb falowych i traci na intensywności (położenie trudne do określenia ze względu na nakładanie się kilku pasm w obszarze $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Świadczy to o wytworzeniu wiązania jonowego i przejściem kwasu w sól. Według danych literaturowych [48] drgania grupy karbonylowej w widmie kwasów karboksylowych składają się z dwóch pasm przy $1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ i $1300\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$, drugie pasmo jest wyraźnie widoczne na widmie. Dwa najsilniejsze pasma przy 1020 i 1100 cm^{-1} charakterystyczne są dla drgań zginających wiązanie C-H zaś przy 1260 cm^{-1} (ostre pasmo) obserwujemy drgania rozciągające C-C. Widma zanalizowano w oparciu o pozycje literaturowe [47, 48] .

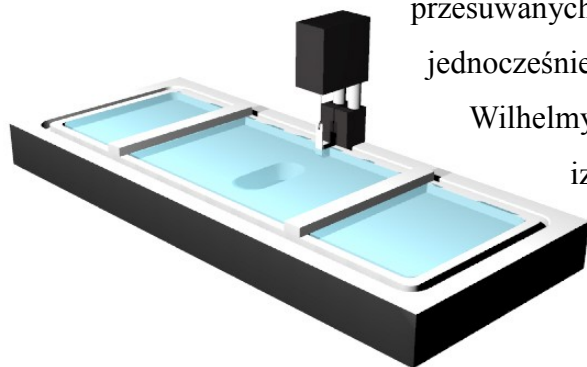
II.6 Otrzymywanie dwuwymiarowych monowarstw złożonych z nanocząstek

II.6.1 Supermolekularne warstwy typu Langmuira-Blodgett

Możliwość uzyskiwania dwuwymiarowych monowarstw typu Langmuira-Blodgett złożonych z pokrytych surfaktantem ferrytowych nanocząsteczek opisana została przez Lebeure i wsp.⁴⁶. W pracy tej parametry takich warstw wykorzystane zostały do znalezienia średnich rozmiarów cząsteczek. Metoda ta może być również wykorzystana do oszacowania stopnia trwałości pokrycia nanocząsteczek surfaktantem oraz do obliczenia, jaka nadmiarowa ilość wolnego kwasu oleinowego znajduje się w równowadze z opłaszczonymi nanocząsteczkami. Opisując właściwości warstw cząsteczkowych, można posłużyć się analogią do modelu monowarstw molekularnych. Nałożone na powierzchnię wanieki nanocząsteczki po odparowaniu rozpuszczalnika nie przechodzą do fazy wodnej ze względu na hydrofobowe właściwości ich otoczki, zachowują dużą swobodę ruchów translacyjnych i mogą być porównane z dwuwymiarowym gazem (Rys. 37). Po zmniejszeniu dostępnej powierzchni wanieki (zsuniecie barierki) następuje „kondensacja” gazu i wzrost ciśnienia powierzchniowego π (spadek napięcia powierzchniowego γ). Ostatecznie, dalsze „sprężanie” powierzchni prowadzi do ścisłego upakowania cząsteczek. Dla cząsteczek jednorodnych pod względem rozmiarów, powstaje dwuwymiarowy, supermolekularny kryształ o strukturze heksagonalnej.

II.6.2 Opis eksperymentu

W doświadczeniach wykorzystywano wanienkę Langmuira-Blodgett firmy Nima Technol., służącą do badania filmów molekularnych na granicy ciecz-powietrze. Urządzenie to pozwala kontrolować obszar dostępny dla cząsteczek za pomocą dwóch automatycznie



przesuwanych barierek w zakresie 30–250 cm² mierząc jednocześnie napięcie międzyfazowe za pomocą płytki Wilhelmy'ego (Rysunek 38). Opisywane w pracy

izotermie rejestrowane były w temperaturze

pokojoyej przy prędkości ruchu barierek

50 cm²/min - kompresja i 100 cm²/min -

dekompresja w przypadku izoterm

rejestrowanych cyklicznie. W przypadku

cyklicznego sprężania i rozprężania

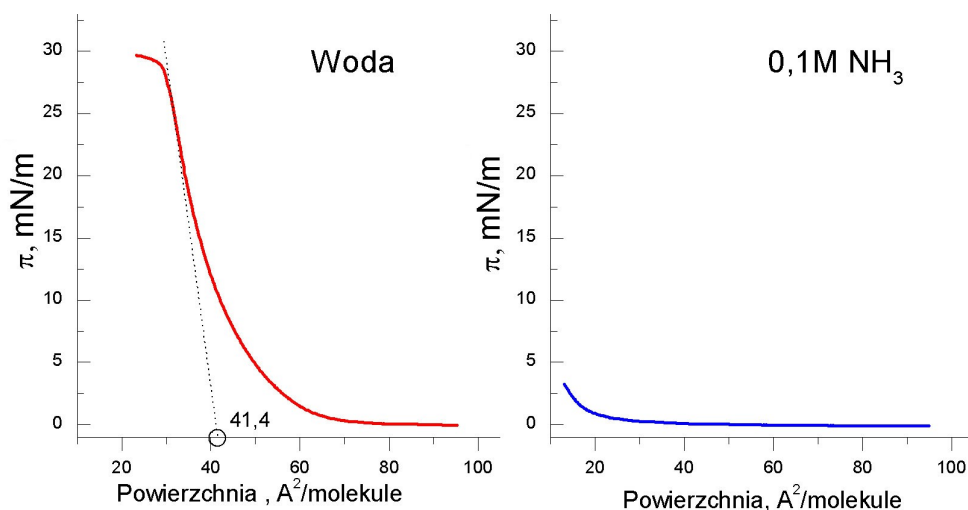
rejestrowano jedynie kompresję warstwy. Do

wytworzenia monowarstw wykorzystano

Rys. 38. Wanienska Langmuir'a-Blodgett

próbki nanocząsteczek pokrytych kwasem oleinowym w n-heksanie otrzymane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale II.5. Bezpośrednio przed doświadczeniem próbki te rozcieńczono kilkukrotnie lotniejszym niż heksan pentanem do stężenia około 5 mg/ml (μg/μl) zmierzonego za pomocą pomiaru absorbancji przy $\lambda=500$ nm. Przygotowano również roztwór kwasu oleinowego w pentanie o stężeniu 2 mg/ml. Jako podłoże dla monowarstw stosowano wodę miliQ lub 0,1 mol/dm³ roztwór amoniaku. Badane substancje nakrapiano na powierzchnię cieczy za pomocą szklanych strzykawek firmy Hamilton. Po nakropieniu pozostawiano kilka minut na odparowanie rozpuszczalnika.

II.6.2.1 Izotermie monowarstw wolnego kwasu oleinowego



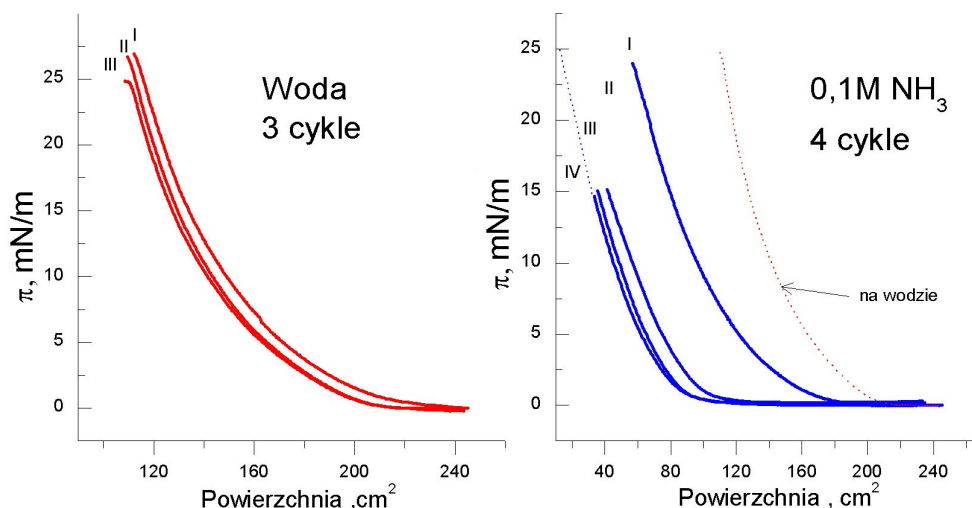
Rys. 39. Izotermy monowarstw kwasu oleinowego na wodzie i 0,1 M roztworze amoniaku

Izotermy te (Rys. 39) były próbą kontrolną, dowodzącą, że wolny kwas oleinowy, obecny również w pewnym stężeniu w próbkach nanocząsteczek, nie tworzy monowarstw na powierzchni roztworów alkalicznych. Ekstrapolowana do zerowego ciśnienia powierzchniowego powierzchnia na molekułę kwasu oleinowego wynosi 40 Å^2 i jest blisko dwukrotnie większa niż dla kwasów o nasyconym łańcuchu. Związane jest to, podobnie jak brak wyraźnych przejść fazowych na izotermie, z obecnością zginającego cząsteczkę w połowie wiązania nienasyconego w konfiguracji „cis”. Zmniejsza ono stopień dopasowania molekuł w monowarstwie, „upłynnia” i zwiększa powierzchnię przypadającą na pojedynczą molekułę. Kwas oleinowy nie tworzy monowarstw na 0,1M roztworze amoniaku, gdyż rozpuszcza się w nim tworząc sole amonowe.

II.6.2.2 Izotermy monowarstw złożonych z nanocząsteczek

Dla próbki nanocząsteczek pokrytych kwasem oleinowym pochodzących z wirowania przy 5000xg (Rozdział II.3), zarejestrowano dwa cykle izoterm dla wody i 0,1 M roztworu amoniaku. Każdorazowo na powierzchnię wanienki nakrapiano 20 μl roztworu zawierającego 84 μg nanocząsteczek. Izotermy kompresji przedstawiono na Rysunku 40, wykreślono je w funkcji powierzchni dostępnej dla monowarstwy, a nie, jak dla kwasu oleinowego, w funkcji powierzchni przypadającej na jedną molekułę. Po lewej stronie przedstawiono trzy zarejestrowane cykle izoterm (I–III) dla próbki naniesionej na powierzchnię czystej wody. Wszystkie trzy przebiegi leżą bardzo blisko siebie i występuje jedynie kilkuprocentowe zmniejszenie powierzchni dla danego ciśnienia powierzchniowego między pierwszym i

ostatnim cyklem. Świadczy to o trwałości dużej trwałości monowarstwy na powierzchni wody. Druga część rysunku przedstawia cztery cykliczne izotermy zarejestrowane po naniesieniu takiej samej jak poprzednio ilości próbki na powierzchnię 0,1 M roztworu amoniaku (niebieskie linie). Dla porównania zestawiano je z ostatnim cyklem zarejestrowanym na powierzchni czystej wody- linia przerywana koloru czerwonego. Cykl pierwszy rejestrowano do momentu przegięcia krzywej związanym z występowaniem roztworu z brzegów wanienki (nie zaobserwowano kolapsu warstwy) a pozostałe cykle do ustalonej wartości ciśnienia powierzchniowego równego 15 mN/m.

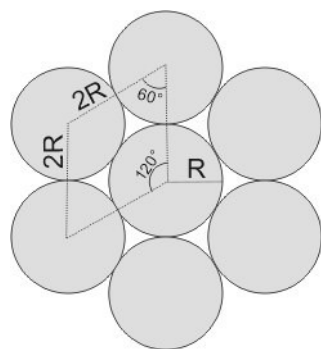


Rys. 40. Izotermy monowarstw zawierających nanocząsteczki na wodzie i 0,1M roztworze amoniaku

Możliwość zarejestrowania izoterm na podłożu alkalicznym świadczy o tym, że otrzymano monowarstwę złożoną z opłaszczonych nanocząsteczek, a nie z samego kwasu oleinowego. W porównaniu z czystą wodą kolejne krzywe (I–IV) są przesunięte w stronę znacznie niższych powierzchni, co świadczy o stopniowym rozpuszczaniu się niezwiązanego z powierzchnią kwasu. Koniec tego procesu wyznacza zbliżone położenie krzywych III i IV. Dla ciśnienia powierzchniowego 15 mN/m przesunięcie krzywej IV względem krzywej III dla czystej wody wynosi 96 cm^2 . Korzystając z omówionej wcześniej izoterm dla kwasu oleinowego na wodzie, obliczono, że na jednym centymetrze kwadratowym przy tym ciśnieniu mieści się $4,43 \cdot 10^{-6}$ milimola kwasu, więc na 96 cm^2 mieści się $4,25 \cdot 10^{-4}$ milimola kwasu. Ilość ta, zawarta w 20 μl nakrapianego roztworu odpowiada stężeniu 0,021 mol/dm^3 (6,01 mg/ml) wolnego kwasu w rozcieńczonej próbce. Dla nierozcieńczonej pentanem wyjściowej próbki organicznego ferrofluidu zawartość wolnego kwasu oleinowego była więc kilkukrotnie większa. Wysoka zawartość wolnego surfaktantu może tłumaczyć trudności w

odróżnieniu widm IR nie płukanych próbek od widma czystego kwasu oleinowego (por. rozdział II.5.2).

Z przebiegu izoterm można również wyznaczyć pole powierzchni dla monowarstwy o maksymalnym stopniu kompresji. Nie można bezpośrednio odczytać tej wartości, gdyż zarówno dla wody jak i dla amoniaku przed osiągnięciem wystarczająco wysokiego ciśnienia powierzchniowego następowało występowanie roztworu z brzegów wanienki. Dodatkowo w trakcie końcowych cykli zbliżono się dolnego zakresu powierzchni pracy wanienki. Prawdopodobnie w zakresie badanych ciśnień nie zaobserwowano ścisłego połączenia



Rys. 41. Struktura sieci dwuwymiarowej

nanocząsteczek, a jedynie ściskanie węglowodorowych otoczek na ich powierzchni. Niemniej, ekstrapolując ostatnią krzywą do 25 mN/m (wartość przy której następowało zazwyczaj przegięcie krzywych związane z załamaniem się monowarstwy) można oszacować przybliżoną powierzchnię zajmowaną przez ściśle upakowane nanocząsteczki. Oszacowano ją na $12,72 \pm 2 \text{ cm}^2$. Zakładając, że cząsteczki przyjmują strukturę najgęstszego upakowania przestrzeni dwuwymiarowej (Rys. 41), w której

stopień pokrycia wynosi $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,907$, obliczono rzeczywistą powierzchnię zajmowaną przez cząsteczki ($11,54 \text{ cm}^3$), równą sumie ich przekrojów poprzecznych. Na podstawie ilości nałożonych cząsteczek ($84 \text{ }\mu\text{g}$) i ich gęstości ($5,27 \text{ g/cm}^3$, wartość znana na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych) można obliczyć łączną objętość nanocząsteczek. Stosunek łącznej objętości V_N do łącznego pola przekroju poprzecznego S_N

$$\frac{V_N}{S_N} = \frac{N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{N \cdot \pi \cdot R^2} = \frac{4}{3} \cdot R = 13,82$$

pozwała wyznaczyć średni promień cząsteczek. Wartość ta równa jest $10,36 \text{ nm}$ i odpowiada jej średnica $20,73 \text{ nm}$. Błędy oszacowania tych wartości to odpowiednio $\pm 1,5 \text{ nm}$ i $\pm 3 \text{ nm}$. Wielkości te są większe od średnicy nanocząsteczek o podwojoną grubość otoczki z kwasu oleinowego równą około 3 nm . Ostatecznie obliczona średnica ferrytowych rdzeni nanocząsteczek w badanej frakcji – $17,7 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$ bliska jest wynikom pomiarów dyfraktometrycznych – $14,6 \pm 0,6 \text{ nm}$.

II.7 Podsumowanie

W pracy przeprowadzono syntezę nanometrowej wielkości cząsteczek ferrytu niklowo-cynkowego. Za pomocą techniki PXRD potwierdzono strukturę krystaliczną i średnie

rozmiary zsyntetyzowanych nanocząstek. Zaproponowany sposób sortowania ferrytowych nanocząsteczek okazał się skuteczny i jego rezultaty potwierdzono badaniami PXRD i SAXS. Jest to metoda dość prosta i może być wykorzystana do frakcjonowania ferrofluidu na dużo większą skalę. Wykazano również, że próbki nanometrowej wielkości ferrytów mogą być rozdzielane na za pomocą elektroforezy żelowej. Dodatkowo przedstawiono dwie użyteczne metody modyfikacji powierzchni nanocząsteczek – pokrywanie krzemionką i kwasem oleinowym. Tożsamość chemiczną próbek po obu reakcjach potwierdziły badania spektroskopowe. Otrzymano również monowarstwę złożoną z pokrytych surfaktantem nanoferrytów pochodzących z próbki po sortowaniu i na podstawie jej parametrów określono średni rozmiar tworzących ją cząsteczek.

III Bibliografia

1. Cao, Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials - Synthesis, Properties and Applications. World Scientific.
2. Stoner, Wohlfarth. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 240, 599-642 (1948)
3. Naughton, Magnetic Nanoparticles for Power Electronics. Praca Doktorska (2006)
4. Caruso. Nanoengineering of Particle Surfaces. Advanced Materials, 13, (2001)
5. Lefebure, Dubois, Cabuil, Neveu, Massart. Monodisperse magnetic nanoparticles: preparation and dispersion in water and oils. Journal of Materials Research 13, 2975-81 (1998)
6. Bacri, Cabuil, Perzynski, Massart, Salin. Ionic ferrofluids : optical properties. J. Magn. Magn. Mat. 65, 285-288, (1987)
7. Li, Zhao. Transmission of light in ionic ferrofluid. Journal of Applied Physics -- July 15, -- Volume 92, Issue 2, pp. 1128-1131, (2002)
8. Bacri, Perzynski, Shliomis, Burde. 'Negative Viscosity' effect in a magnetic fluid. Phys. Rev. Lett. 75(11), 2128–2131. (1995)
9. Materiałoznastwo, Praca zbiorowa pod red. mgr. inż.. Jana Zienkowicza, Wydawnictwa Naukowo Techniczne str. 169-180, (1969)

10. O'Neill, Navrotsky. Simple Spinels - Crystallographic Parameters, Cation Radii, Lattice Energies, And Cation Distribution. *American Mineralogist* 68,181-194 (1983).
11. Smit, Wijn. Ferrites; physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications. Wiley, New York, (1959).
12. Jiang, Gao, Yang, Guo, Shen. Nanocrystalline NiZn ferrite synthesized by high energy ball milling Volume 18, Number 21 / November, (1999)
13. Moye, Rane, Kamat, Dalal Optimization of synthesis of nickel-zinc-ferrite from oxalates and oxalato hydrazinate precursors *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* Issue Volume 1, Number 4 / December, (1990)
14. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics* MAG-17, 1247-8 (1981).
15. La'mer, Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* 72, 4847-4854 (1950).
16. Mandanas, Shaffer, Adair. Aqueous Processing and Stabilization of Manganese Zinc Ferrite Powders via a Passivation–Dispersion Approach *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 85, Number 9, pp. 2156-2160(5) (2002)
17. Auzans, Zins, Blums, Massart. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids *Journal of Materials Science*, Volume 34, Number 6, pp. 1253-1260(8) (1999)
18. Jolivet i wsp.. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry* 14, 3281-3288 (2004).
19. Zins, Cabuil, Massart. New aqueous magnetic fluids. *Journal Of Molecular Liquids* 83, 217-232 (1999).
20. Yaacob, Nunes, Bose, Shah, Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles in Spontaneously Generated Vesicles, *J. Colloid Int. Sci.*, 168 289-301. (1994)
21. Yaacob, Nunes, Bose. Magnetic Nanoparticles Produced in Spontaneous Cat-anionic Vesicles - Room Temperature synthesis and Characterization, *J. Colloid Int. Sci.*, 171 73-84 (1995)

22. Ghosh i wsp. A novel route to toluene-soluble magnetic oxide nanoparticles: aqueous hydrolysis followed by surfactant exchange. *Chemistry of Materials* 16, 118-24 (2004).
23. Shannon, Morrison, Christopher, Cahill, Everett, Carpenter, Scott, Calvin, Raja, Swaminathan, Michael, McHenry, Vincent, Harris. Magnetic and structural properties of nickel zinc ferrite nanoparticles synthesized at room temperature *Journal of Applied Physics* -- June 1, -- Volume 95, Issue 11, pp. 6392-6395 (2004)
24. Bacri, Perzynski, Salin, Cabuil, Massart. Phase-Diagram Of An Ionic Magnetic Colloid - Experimental-Study Of The Effect Of Ionic-Strength. *Journal Of Colloid And Interface Science* 132, 43-53 (1989)
25. Cabuil, Massart, Dubois, Hasmonay. Preparation and properties of monodisperse magnetic fluids *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 149, Number 1, August, pp. 1-5(1995)
26. Rheinlander, Kotitz, Weitschies, Semmler, W. Magnetic fractionation of magnetic fluids. *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials* 219, 219-228 (2000)
27. Rheinlander, Roessner, Weitschies, Semmler Comparison of size-selective techniques for the fractionation of magnetic fluids W.: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 214, Number 3, June, pp. 269-275(7) (2000)
28. McCall, Potter. *Ultracentrifugation*, Bailiere Tindall (1973)
29. Tourinho, Franck, Massart. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites. *Journal of Materials Science* 25, 3249-54 (1990).
30. Markus Zahn. Magnetic fluid and nanoparticle applications to nanotechnology *Journal of Nanoparticle Research* 3: 73–78, Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. Technology and applications (2001)
31. Sambrook, Maniatis. *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*
32. Butt, Graf, Kappl *Physics and Chemistry of Interfaces* by– (2006)
33. Adamson, *Physical Chemistry of Interfaces* (Wiley, New York, (1982)

34. Pluen, Netti, Jain, Berk, Steele Diffusion of Macromolecules in Agarose Gels: Comparison of Linear and Globular Configurations Laboratory, Department of Radiation Oncology, Massachusetts General Biophysical Journal Volume 77 July 542–552 (1999)
35. Tsunekawa, Ishikawa, Kawazoe, Kasuya, A. Origin of anomalous lattice expansion in oxide nanoparticles. Physical Review Letters 85, 3440-3443 (2000).
36. Perebeinos, Chan, Zhang. 'Madelung model' prediction for dependence of lattice parameter on nanocrystal size. Solid State Communications 123, 295-297 (2002).
37. Shannon, Prewitt. Effective Ionic Radii In Oxides And Fluorides. Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography And Crystal Chemistry B 25, 925-& (1969)
38. Próbną wersję programu ImageQuant TL jest dostępna na stronie <http://www.imsupport.com/>
39. ICDD, International Center for Diffraction Data, 12 Campus Blvd., Newton Square, Pennsylvania USA, (1995)
40. Guiner. X-Ray Diffraction (1963)
41. Guiner, Fournet. Small angle Scattering of X-rays. The Journal of Physics and Chemistry of Solids (1963)
42. Stober, Fink, Bohn. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range. Journal of Colloid and Interface Science 26, 62-& (1968)
43. Wagner, Autenrieth, Hempelmann. Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids [CoFe/sub 2/O/sub 4/-SiO/sub 2/ core shell particles]. Elsevier. Journal of Magnetism & Magnetic Materials 252, 4-6 (2002).
44. Waldron. Infrared Spectra Of Ferrites. Physical Review 99, 1727-1735 (1955)
45. van Ewijk, Vroege, Philipse. Convenient preparation methods for magnetic colloids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (1999)
46. Lefebure, Ménager, Cabuil. Langmuir Monolayers of Monodispersed Magnetic Nanoparticles Coated with a Surfactant Phys. Chem. B, 102 (15), 2733 -2738, (1998)

47. John Coates. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry.
48. Klokkenburg, Hilhorst Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine Vibrational Spectroscopy 43 243–248 (2007)