

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΔΙΑΓΝΩΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΑΠΕΙΑ****L. Moukantz<sup>1</sup>, A. Pilidi<sup>1</sup>, N. Koutsokostas<sup>1,2</sup>, C. Kollia<sup>2</sup>, K. Trohidou<sup>1</sup>, Th. Speliotis<sup>1</sup>**<sup>1</sup>NCSR Demokritos, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Athens, Greece<sup>2</sup>National Technical University of Athens, School of Chemical Engineering, Athens, Greece\*([livmouk@gmail.com](mailto:livmouk@gmail.com))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν υψηλό ενδιαφέρον για βιολογικές εφαρμογές, καθώς μπορούμε να επηρεάσουμε τις μαγνητικές τους ιδιότητες μέσω του μεγέθους και της σύστασής τους. Για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε άνυδρος χλωριούχος σίδηρος (III) και χλωριούχος σίδηρος (II) από της εταιρία Sigma-Aldrich και πραγματοποιήθηκε η αντίδραση:  $\text{FeCl}_2$  (1 mol) +  $\text{FeCl}_3$  (2 mol)  $\rightarrow$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , σε διάλυμα NaOH που είχε pH=11-12.

Η εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD), καθώς και η ανάλυση τους με το πρόγραμμα Match!, έδειξε την ύπαρξη δύο φάσεων, ήτοι: μαγνητίτη Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> και αιματίτη Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια μαγνητόμετρου SQUID, μετρήθηκε η μαγνήτιση σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο σε θερμοκρασία δωματίου (βρόγχος υστέρησης).

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα δομικά χαρακτηριστικά των μαγνητικών κolloειδών με βάση τα οξείδια σιδήρου, όπως το υπεροξείδιο του σιδήρου Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, έχουν αρχίσει να γίνονται ευρέως γνωστά, εξαιτίας της καταλληλότητάς τους σε διάφορα πεδία: της μηχανικής, της νανοτεχνολογίας και της βιοϊατρικής. Γι αυτό ολοένα και περισσότερο έχει στραφεί το ερευνητικό ενδιαφέρον σε ζητήματα σχεδιασμού, που θα βελτιώσουν την ποιότητα και την αποτελεσματικότητα των σωματιδίων.

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των οξειδίων του σιδήρου, με τη μεταβολή των παραμέτρων που συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Έπειτα ακολούθησε απομόνωση και συλλογή λεπτόκοκκου υλικού. Τέλος, η μεταβολή της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με στόχο την αλλαγή στη συμπεριφορά των σωματιδίων από σιδηρομαγνητικά σε παραμαγνητικά. Συγκεκριμένα, στον μαγνητίτη, η παραμαγνητικότητα αφορά στη θερμοκρασία Curie, που αφορά τους 850°C.

**Πίνακας 1.** Πειραματικές συνθήκες για τη σύνθεση οξειδίων του σιδήρου

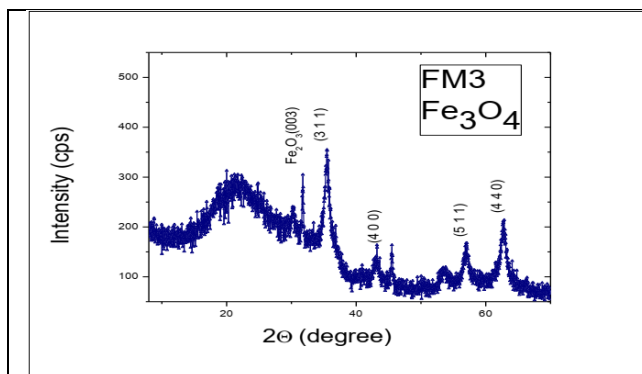
Κωδικός δειγματος	Fe(II) (g)	Fe(III) (g)	T (°C)	NaOH (mL)	H <sub>2</sub> O απιονισμένο (mL)	pH	Εκπλύσεις με φυγοκέντριση	Speed RPM/time/Break φυγοκέντρισης
FM3	0.30	0.65	RT	20	50	11-12	3	200/5'/2
FM4	0.30	0.65	RT	20	50	11-12	8	200/5'/2
FM6	0.30	0.65	RT	20	50	11-12	5	200/5'/2
FM7	0.35	0.65	RT	20	50	11-12	10	200/5'/2
FM8	0.3033	0.6515	50	10	50	11-12	καμία	200/5'/2
FM9	0.3033	0.6515	50	10	50	11-12	3	200/5'/2
FM10	0.3511	0.6050	50 100 220	10	50	11-12	καμία	—
FM11	0.3556	0.6011	190 320 180	10	40	11-12	3	7000/5'/2
Κωδικός	Fe(II)	Fe(III)	T	NaOH	H <sub>2</sub> O	pH	Εκπλύσεις	Speed

Δείγματος	(g)	(g)	(°C)	(mL)	απιονισμένο (mL)		με φυγοκέντριση	RPM/time/Break φυγοκέντρισης
FM12	0.3550	0.6069	100 190 320	10	40	9-10	1	7000/5'/2
FM13	0.3516	0.6065	190 320 180	10	50	9-10	2	2500/5'/2 5000/5'/2
FM16	0.3510	0.6009	190 320 180	10	8	11-12	2	5000/5'/2
FM20	0.35	0.60	190 320 180	15	35	10,5-11	3	5000/5'/2

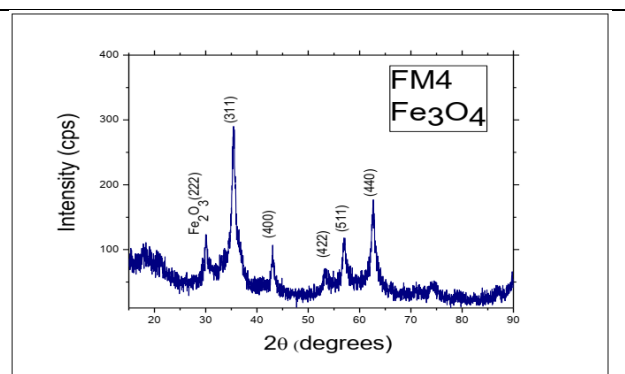
## ΕΞΕΤΑΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

### Α. Ανάλυση μέσω ακτίνων Χ(XRD)

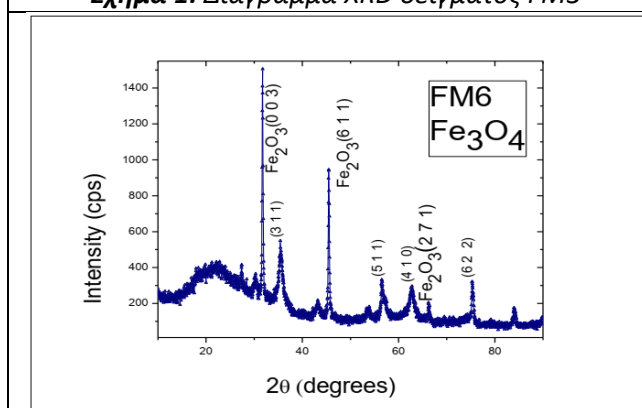
Η επεξεργασία των ακτινοδιαγραμμάτων XRD πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του προγράμματος Origin, το οποίο αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την αναπαράσταση και ανάλυση δεδομένων. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στα διαγράμματα των Σχημάτων 1-12.



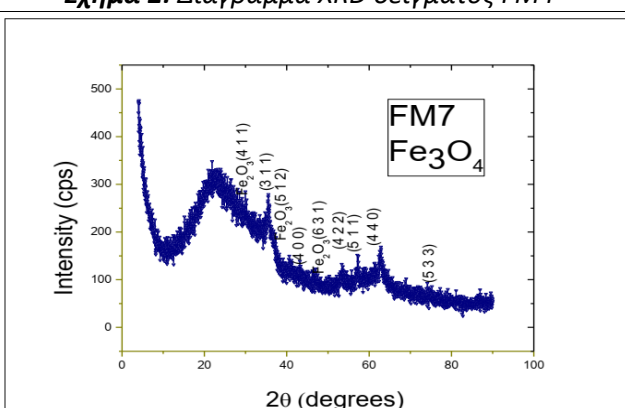
Σχήμα 1: Διάγραμμα XRD δείγματος FM3



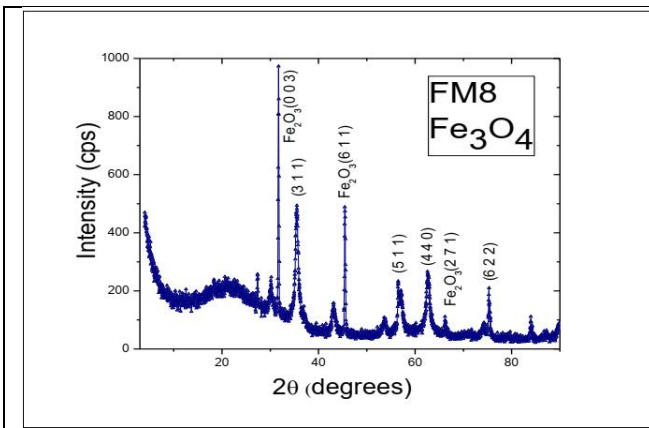
Σχήμα 2: Διάγραμμα XRD δείγματος FM4



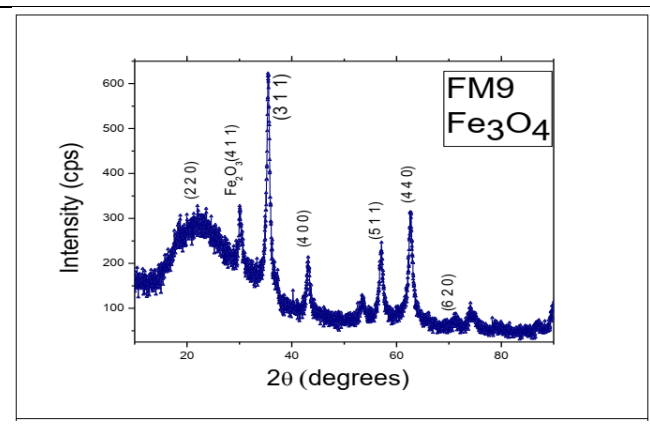
Σχήμα 3: Διάγραμμα XRD δείγματος FM6



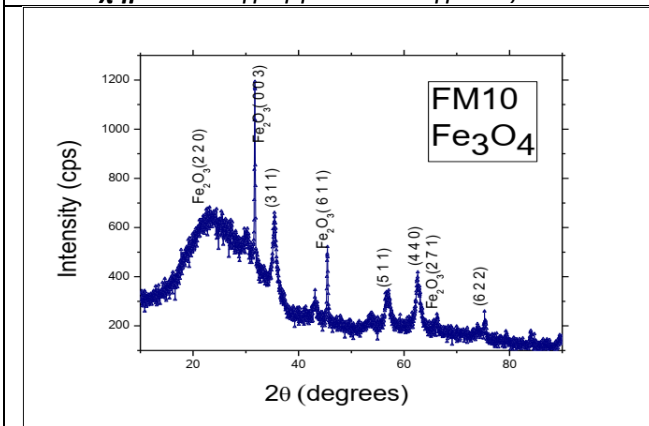
Σχήμα 4: Διάγραμμα XRD δείγματος FM7



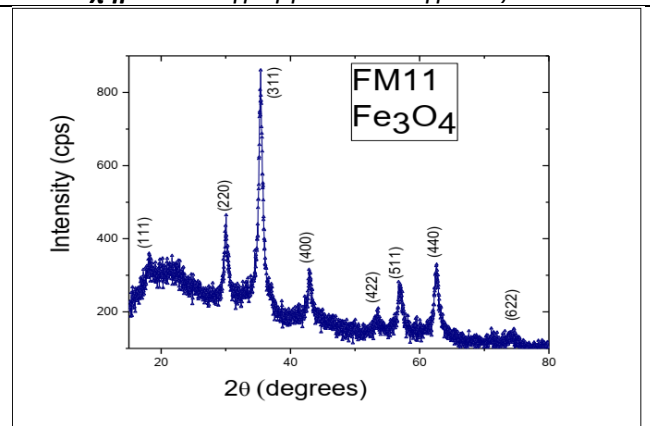
Σχήμα 5: Διάγραμμα XRD δείγματος FM8



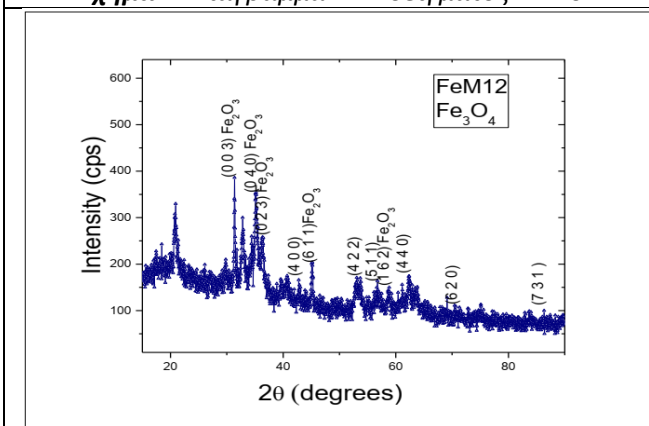
Σχήμα 6: Διάγραμμα XRD δείγματος FM9



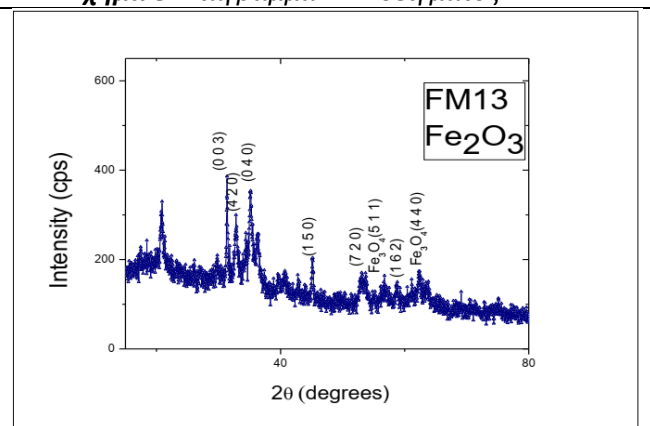
Σχήμα 7: Διάγραμμα XRD δείγματος FM10



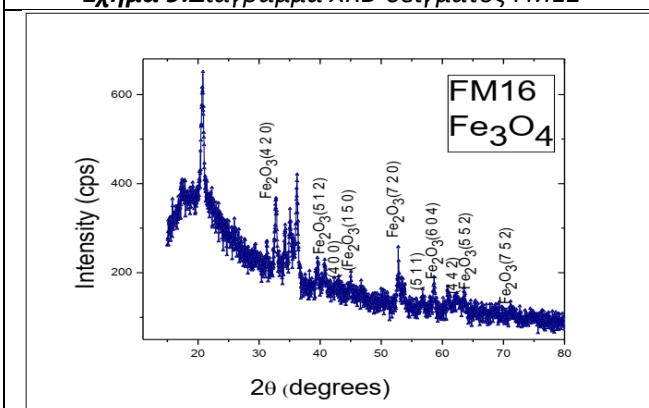
Σχήμα 8: Διάγραμμα XRD δείγματος FM11



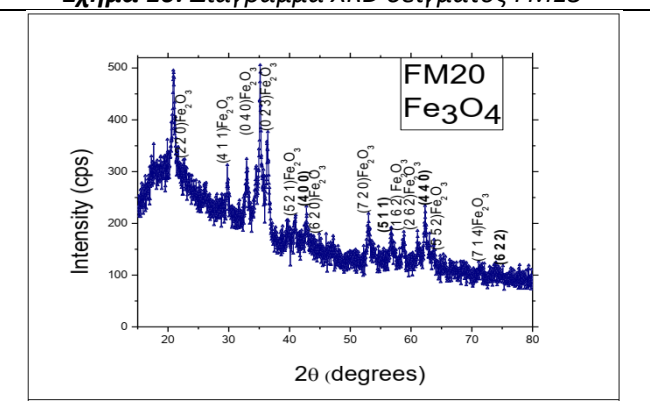
Σχήμα 9: Διάγραμμα XRD δείγματος FM12



Σχήμα 10: Διάγραμμα XRD δείγματος FM13



Σχήμα 11: Διάγραμμα XRD δείγματος FM16



Σχήμα 12: Διάγραμμα XRD δείγματος FM20

**Β. Χρήση λογισμικού Match!**

Με χρήση του λογισμικού Match! κατέστη υψηλότερη η ακρίβεια του λόγου του σήματος ως

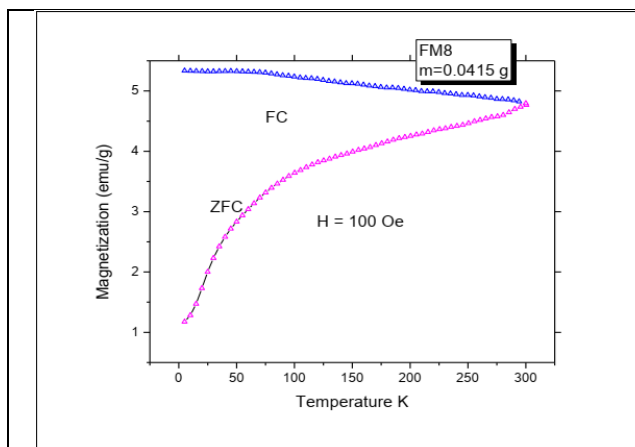
προς τον θόρυβο, με ποσοστιαία απεικόνιση κάθε υλικού του δείγματος. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

**Πίνακας 2.** Δεδομένα από το πρόγραμμα Match! (εκατοστιαία ποσοστά σωματιδίων, μέγεθος κόκκων τους, θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων και pH διαλυμάτων)

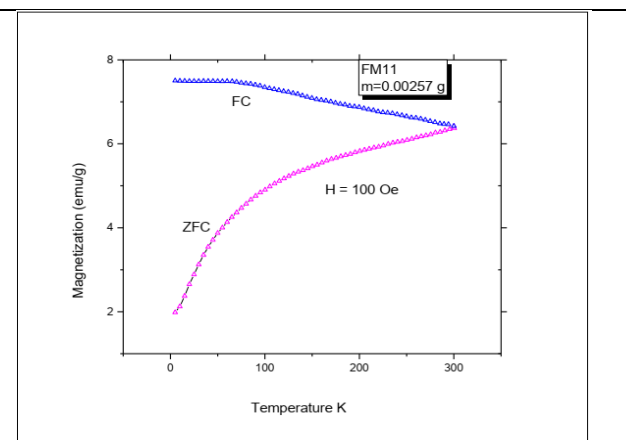
Δείγμα	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	NaOH%	Μέγεθος κόκκων (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Μέγεθος κόκκων (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
FM3	61.8	21.1	17.1	11.1 nm	26.6 nm
FM4	25.8	31.5	42.6	11.1 nm	13.2 nm
FM6	43.8	41.2	15	86 nm	25.8 nm
FM7	34.9	37.5	27.6	14.1 nm	30.4 nm
FM8	53.7	41.2	5.1	34 nm	13 nm
FM9	37.6	14.3	48.1	12.6 nm	11.2 nm
FM10	13.3	6.2	80.4	11.2 nm	29.4 nm
FM11	86.1	10.4	3.5	92 nm	92 nm
FM12	16.2	45.8	38	30.9 nm	27.4 nm
FM13	46	42.3	11.7	26.6 nm	35.8 nm
FM16	37.3	51.6	11	13.6 nm	19.7 nm
FM20	3.4	2	94.7	18.9 nm	40.4 nm

### Γ. Ανάλυση των πειραμάτων SQUID

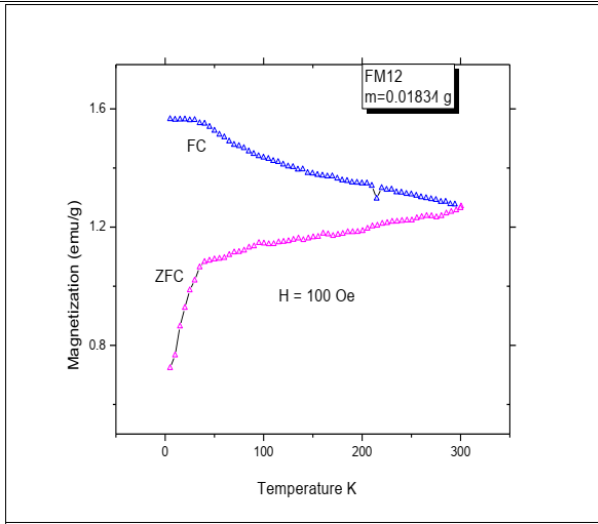
Με τη βοήθεια μαγνητόμετρου SQUID, μετρήθηκε η μαγνήτιση των σωματιδίων σε συνάρτηση με το μαγνητικό πεδίο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα των Σχημάτων 13-22.



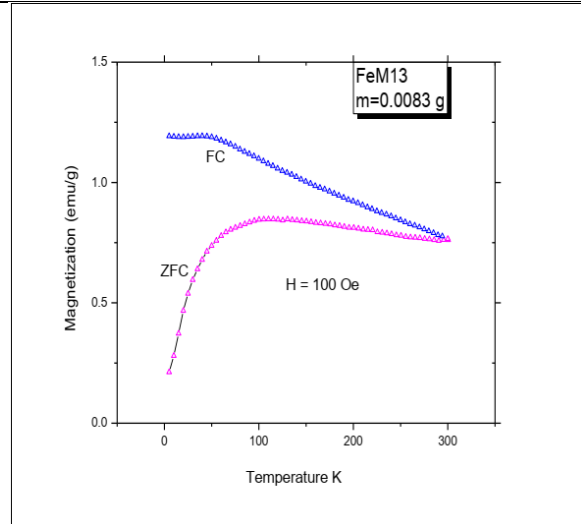
**Σχήμα 13:** Μαγνήτιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος FM8



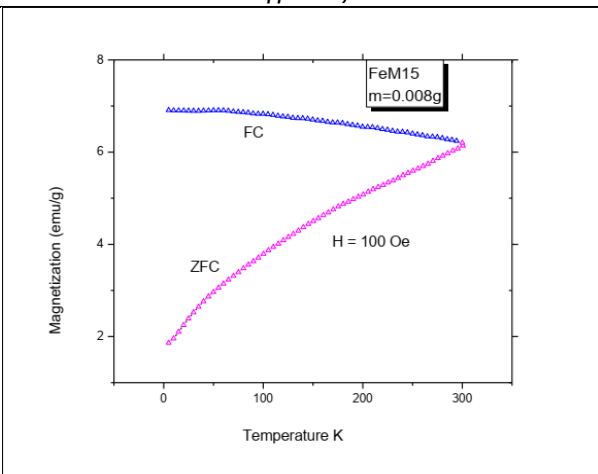
**Σχήμα 14:** Μαγνήτιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος FM11



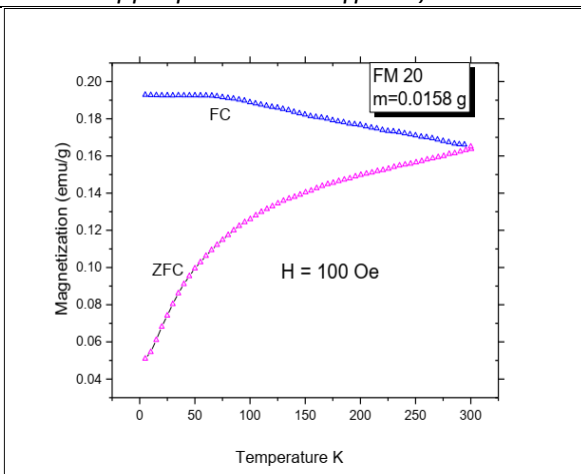
**Σχήμα 15:** Μαγνήτιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος FM12



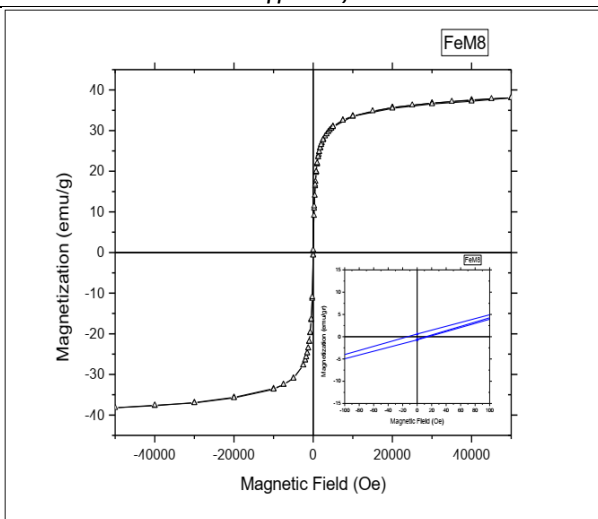
**Σχήμα 16:** Μαγνήτιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος FM13



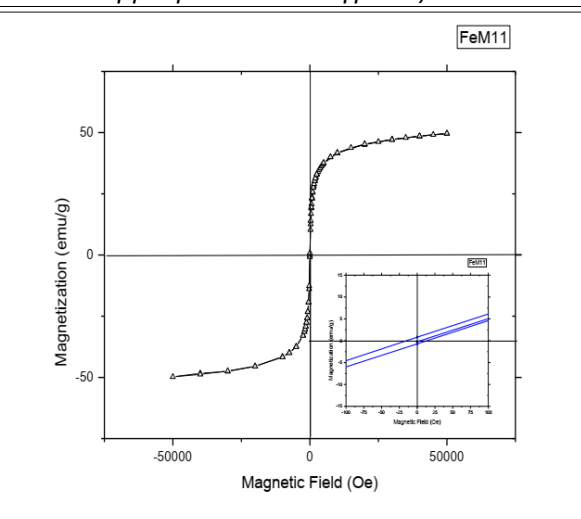
**Σχήμα 17:** Μαγνήτιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος FM15



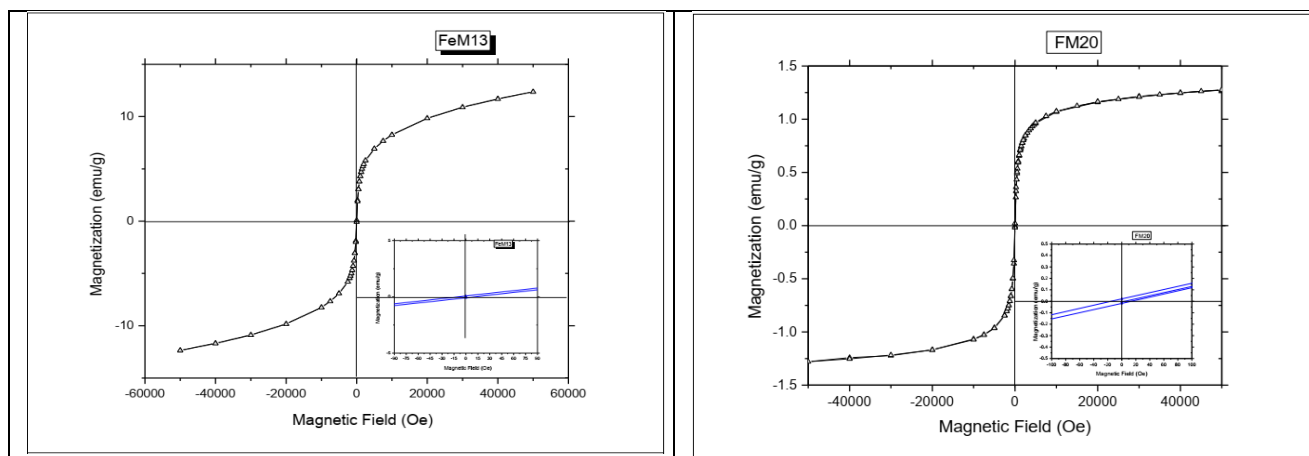
**Σχήμα 18:** Μαγνήτιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος FM20



**Σχήμα 19:** Η μαγνήτιση με το μαγνητικό πεδίο του δείγματος FM8 σε θερμοκρασία 300 K



**Σχήμα 20:** Η μαγνήτιση με το μαγνητικό πεδίου του δείγματος FM11 σε θερμοκρασία 300 K



**Σχήμα 21:** Η μαγνήτιση με το μαγνητικό πεδίο του δείγματος FM13 σε θερμοκρασία 300 K

**Σχήμα 22:** Η μαγνήτιση με το μαγνητικό πεδίο του δείγματος FM20 σε θερμοκρασία 300 K

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ύστερα από εξουδετέρωση καθιζάνουν τα στερεά οξειδία του σιδήρου. Από τα ακτινοδιαγράμματα XRD πιστοποιήθηκε ότι η δομή της κυρίαρχης φάσης των νανοκόκκων ταιριάζει με τη δομή των σπινελίων των οξειδίων του σιδήρου. Οι κορυφές ανάκλασης δομικά ταυτίστηκαν με τα οξειδία του σιδήρου,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Μερικές διαφορές στις κορυφές του διαγραμμάτων ενδεχομένως να αφορούν στο υπόστρωμα. Στο  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  οι βασικές κορυφές είναι οι: (4 2 0), (0 4 0), (7 2 0), (1 6 2), (2 6 2), (5 1 2), (1 5 0), (6 0 4), (5 5 2), (7 5 2), (5 1 1), (6 1 1), (0 0 3), (0 2 3), (6 3 1), (4 1 1), (2 7 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (2 2 2), (0 2 2), (4 3 1), (3 5 2). Στο  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  οι βασικές κορυφές είναι οι: (0 2 2), (0 2 3), (6 1 1), (7 2 0), (2 7 1), (0 0 3), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1), (4 4 0), (4 2 2), (5 3 1), (6 2 2), (4 1 0), (5 3 3), (2 2 0), (6 2 0), (1 1 1), (7 3 1), (4 4 2). Από τα δεδομένα του λογισμικού Match!(Πίνακας 2) διαπιστώνονται οι ποσότητες ποσοστιαία των οξειδίων του σιδήρου και του υδροξειδίου του νατρίου. Με χρήση της εξίσωσης Scherrer υπολογίστηκε η μέση διάμετρος των κόκκων. Με το μαγνητόμετρο βρέθηκε μαγνήτιση κόρου 40emu/g, όταν η αντίστοιχη τιμή από τη βιβλιογραφία του συμπαγούς μαγνητίτη είναι 80emu/g.<sup>[3]</sup> Η τιμή του συνεκτικού πεδίου είναι 20 Oe. Επίσης μετρήθηκε η μαγνήτιση των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας  $M(T)$  με την μέθοδο zero field cooling/field cooling (ZFC/FC) σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 5 έως 300K και υπό σταθερό μαγνητικό πεδίο  $H=100$  Oe. Στις καμπύλες αυτές παρατηρείται η χαρακτηριστική μετάβαση Verwey που παρουσιάζουν αυτά τα υλικά.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Ανάπτυξη Υλικών και Διατάξεων με Εφαρμογές στη Βιομηχανία, την Υγεία, το Περιβάλλον και τον Πολιτισμό [Δράση Στρατηγικής Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: MIS5002567).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P.Kucheryavy, J.He, V. T.John, P.Maharjan,L.Spinu,G. Z.Goloverda&V. L. Kolesnichenko. Langmuir 29(2) (2013) 710–716.
- [2] Q.Li, C. W.Kartikowati, S.Horie, T.Ogi, T.Iwaki&K. Okuyama. Scientific Reports (2017) 7(1).
- [3] Ping Hu et al, Journal of Alloys and Compounds, 728 (2017) 88-92