

Dzelzs oksīda magnētisko nanodaļiņu sintēze, īpašības un pielietošanas iespējas

Aļona Gabrene¹, Inna Juhņēviča², Janīna Sētiņa³, Gundars Mežinskis⁴, ¹⁻⁴Rīgas Tehniskā universitāte

Kopsavilkums. Pateicoties unikālām īpašībām, labai biosaderībai un zemiem toksikoloģiskiem rādītājiem, dzelzs oksīda magnētiskās nanodaļiņas ir perspektīvs pētījumu objekts. Magnētisko nanodaļiņu sintēzei izmantoja sola-gēla metodi un nogulsnešanu no šķidrās fāzes. Lai kontrolētu reakcijas kinētiku, kas ir cieši saistīta ar dzelzs jonu oksidācijas ātrumu, magnetīta daļiņu sintēze jāveic bezskābekļa vidē, piemēram, barbotējot argona gāzi. Izstrādāti sastāvi α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ un Fe₃O₄ sintēzei, ko apliecina rentgenstaru difrakcijas analīzes pētījumu rezultāti.

Atslēgas vārdi: magnētiskās nanodaļiņas, dzelzs oksīdi, sola-gēla metode, nogulsnešana no sāls šķīdumiem.

I. IEVADS

Pēdējos gados interese par nanoizmēra materiālu iegūšanu un pētīšanu ir ievērojami pieaugusi, kas ir saistīts ar to iespēju daudzkārt uzlabot pašreiz pieejamo materiālu īpašības. Nanomateriālu izmērs būtiski atšķiras no tradicionālajiem materiāliem, kas izpaužas to fizikāli-ķīmiskajos parametros.

Nanodaļiņām, kuras izmanto biomedicīnā un bioinženierijā, jābūt ar augstu magnetizācijas vērtību, izmēriem < 100 nm, zemu polidispersitāti, fizikālo un ķīmisko īpašību stabilitāti. Turklāt, virsmas pārklājumam, saturošam magnētiskās daļiņas, jābūt ne tikai netoksiskam un bioloģiski saderīgam ar cilvēka organismu, bet tas arī nedrīkst saglabāt magnētismu pēc ārējā magnētiskā lauka noņemšanas.

Dzelzs oksīdi dabā eksistē vairākās formās – magnetīts (Fe₃O₄), mehemīts (γ -Fe₂O₃) un hematīts (α -Fe₂O₃). Dzelzs oksīdu magnētiskās nanodaļiņas izmanto terapeitisko aģentu piegādei organismā, lokalizētajā termoterapijā, zāļu pārvēršanai to aktīvajā formā, DNS ekstrahēšanai, bioloģisko šķidrums detoksikācijai u.c.

II. LITERATŪRAS APSKATS

3d-metālu un to oksīdu (Fe, Co, Ni) nanodaļiņām, disperģētām dielektriskā matricā, piemīt paaugstināts magnētiskais moments, koercitīvais spēks, histerēzes cilpas novirze, kā arī daudzveidīgas magnētiski-optiskās īpašības, kas ļauj izmantot tos par optiskiem pārslēdzieniem, aizvāriem, viļņvadiem un augsta blīvuma magnētiskā ieraksta ierīcēm [1].

Hematīts (α -Fe₂O₃) ir termodinamiski stabilākā dzelzs oksīda modifikācija. α -Fe₂O₃ kristāliskajam režģim piemīt korunda tipa (α -Al₂O₃) struktūra, kurā visiem Fe³⁺ joniem piemīt oktaedriskā koordinācija [2]. Magnetīts (Fe₃O₄) ir apgrieztais špinelis, kas kristalizējas kubiskā singonijā. Magnetīta struktūrā Fe(III) joni ir nejausi sadalīti oktaedriskos un tetraedriskos tukšumos, un Fe(II) joni oktaedriskos tukšumos. Ideālais mehemīts – γ -Fe₂O₃ ir špinelis līdzīgi

magnetītam, bet ar katjonu deficītu, kurā 21 ¹/₃ Fe³⁺ jonu izvietojusies 8 tetraedriskos un 16 oktaedriskos tukšumos, kur 2 ²/₃ vakanču paliek oktaedriskajās pozīcijās un izvietojusies statistiski [3].

Superparamagnētiskās dzelzs oksīda nanodaļiņas pierādīja sevi jaunus atklājumos kā noderīgas *in vitro* un *in vivo* šūnveida- un molekulārveida attēlošanā. Skaldnēs centrēts kubisks skābekļa pakojums mehemītā/magnetītā (γ -Fe₂O₃/Fe₃O₄) ļauj elektroniem pārvietoties starp dzelzs joniem, kuri izvietojusies tetraedriskos un oktaedriskos tukšumos, tādējādi piešķirot molekulai pusmetāliskas īpašības, kas ir derīgas magnētiskas rezonanses tomogrāfijā, kā arī biomedicīnā, pateicoties daļiņu augstam magnētiskam jutīgumam, magnetizācijas piesātinājumam un zēmam toksiskumam [4].

Superparamagnētiskās mehemīta un magnetīta nanodaļiņas kombinācijā ar ārējo magnētisko lauku ļauj nogādāt zāles uz vēlamo mērķi organismā, kur ārstniecības līdzeklis var būt atbrīvots lokāli. Magnetīts un mehemīts ir piesaistījuši uzmanību biomedicīniskajā pielietošanā to bioloģiskās saderības un zemā toksiskuma dēļ cilvēka ķermenī [5].

Magnētiskās daļiņas ar polimēra pārklājumu izmanto šūnu atdalīšanā, proteīnu attīrīšanā, vides un pārtikas analīzē, organiskajā un bioķīmiskajā sintēzē, rūpnieciskā ūdens attīrīšanā (magnetīts kalpo kā adsorbents, lai atdalītu smago metālu katjonus no notekūdeņiem) [4]. Magnētisko nanodaļiņu iekapsulēšanu ar organiskiem polimēriem izmanto, lai uzlabotu to ķīmisko stabilitāti, dispersitāti un funkcionalitāti.

Magnetīts un hematīts ir izmantojami par katalizatoriem daudzās rūpnieciski nozīmīgās reakcijās, piemēram, NH₃ sintēze (*Huber process*), *Fisher-Tropsch* ogļūdeņražu sintēze, etilbenzola dehidrogenēšana stirolā, butadiēna sintēze. Magnetīts un hematīts ir pusvadītāji un var katalizēt oksidēšanas/reducēšanas reakcijas. Hematītu izmanto kā fotokatalizatoru hlorofenola un azokrāsvielu degradācijā, savukārt mehemīts un magnetīta/oglekļa savienojumi ir noderīgi nevēlamā N₂ satura samazināšanā degvielā.

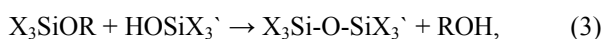
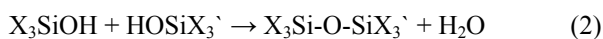
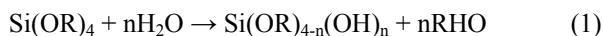
Visus trīs dzelzs oksīdus parasti izmanto kā sintētiskos pigmentus krāsās, keramikā un porcelānā. Tiem piemīt plašs krāsu diapazons ar tīriem toņiem. Tie ir stabili pret bāzēm un skābēm. Pigmenti, kuru pamatā ir hematīts, ir sarkani, mehemīts – brūni, bet uz magnetīta bāzes veidoti melni pigmenti [3].

Dzelzs atomam piemīt spēcīgs magnētiskais moments, pateicoties 4 nepāra elektroniem tā 3d orbitālēs. Formējoties kristāliem, var rasties dažādi magnētiskie stāvokļi. Paramagnētiskajā stāvoklī atsevišķu atomu magnētiskie momenti ir nejausi nostājušies attiecībā pret citiem (izklīdēti

haotiski visos virzienos), tie viens otru kompensē un magnētisko lauku nerada (kristālam ir nulles magnētiskais moments). Ja šādu kristālu pakļaut ārējā magnētiskā lauka iedarbībai, daži no momentiem kļūs saskaņoti un kristāls iegūst nelielu magnētisko momentu. Feromagnētiķos magnetizācija pastāv arī tad, ja tie neatrodas ārējā magnētiskā lauka iedarbībā. Feromagnētiķiem summārais magnētiskais moments sastāv no divu veidu atomu momentiem ar atšķirīgu stiprumu, kuri ir orientēti antiparalēli (virzieni ir pretēji). Ja antiparalēli magnētiskie momenti ir vienāda stipruma, tad kristāls ir antiferomagnētiķis un tam nav magnētiskā momenta [3].

Plašāk pielietota nanodaļiņu ķīmiskā sintēze ir nanodaļiņu augšana šķidrūmā. Sola-gēla metodi atklāja apmēram pirms 150 gadiem, un no tā laika sola-gēla metode ir kļuvusi par nozīmīgu metodi keramikas un stiklveidīgo materiālu sintēzē. Tā ir viena no nozīmīgākajām nanodaļiņu iegūšanas metodēm. Ar tradicionālajām materiālu sintēzes metodēm nevar iegūt vienāda izmēra nanodaļiņas. Amorfs silīcija dioksīds SiO₂, kā svarīgākais dielektriskais materiāls mūsdienu elektronikā, tiek plaši izmantots par bāzi metālisku vai oksīdu nanodaļiņu disperģēšanai [6]. Ar sola-gēla metodi iespējams iegūt nanodaļiņas organiskos polimēru šķīdumos un silikātu matricās, iespējams iegūt jaunus kompozītmateriālus pie daudz zemākām temperatūrām, nekā tas nepieciešams citām metodēm. Sola-gēla metode ļauj kontrolēt un regulēt sintēzes apstākļus, tādējādi ietekmējot beigu produkta īpašības.

Sola-gēla sintēzē raksturīgi divi procesi: hidrolīze un kondensācija [7]:



kur X un R ir alkilgrupas.

Gēla novecināšanas procesā pie neitrāla pH līmeņa polimerizācijas reakcijas notiek ar nukleofilu Si-O grupu kustību. Šo grupu nukleofilitāti var regulēt ar šķīdinātāju pievienošanu [8]. Pievienojot tādus šķīdinātājus kā spirti, THF un dioksāns, tiek sagrautas ūdeņraža saites ūdens molekulā. Tas palielina H⁺ un OH⁻ jonu koncentrāciju un tādējādi attiecīgi samazina skābumu vai bāziskumu un rezultātā arī hidrolīzes ātrumu [9].

Kā SiO₂ avotu parasti izmanto alkoksīdus: trietoksisilānu, metiltrioksisilānu (MTEOS), tetrametiletortosilikātu (TMOS), bet visbiežāk tetraetilortosilikātu (TEOS). Par dzelzs prekursoriem kalpo dzelzs (III) acetilacetonāts (Fe(C₅H₇O₂)₃), dzelzs (II) hlorīda tetrahidrāts (FeCl₂·4H₂O), dzelzs (III) hlorīda heksahidrāts (FeCl₃·6H₂O), dzelzs (II) sulfāta heptahidrāts (FeSO₄·7H₂O), dzelzs (II) sulfāta pentahidrāts (FeSO₄·5H₂O) un visbiežāk dzelzs (III) nitrāta nonahidrāts (Fe(NO₃)₃·9H₂O) [34].

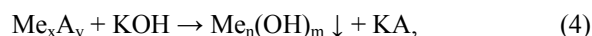
Pilnīgi jauns sintēzes ceļš ir silīcija mitra gēla piesūcināšana ar bezūdens Fe (II) prekursoriem, kam seko superkritiskā žāvēšana. Vienfāzes mehēmīta izkļiedētas nanodaļiņas, iespiestas SiO₂ aerogēlā, tika iegūtas bez pēcapdedzināšanas.

Šie nanokompozīti uzrādīja augstu piesātinājuma magnetizācijas vērtību un bija superparamagnētiķi istabas temperatūrā [3].

Sola-gēla metodei ir daudzas pozitīvas īpašības un priekšrocības, jo tā ļauj variēt plašās robežās vairākus sintēzes parametrus (prekursoru, nogulsnetāju, stabilizējošu piedevu dabu un koncentrāciju, reakcijas maisījuma temperatūra, reaģentu pievienošanas ātrums un secība, pH, produkta termiskās apstrādes režīms u.c.), tādējādi iegūstot materiālus ar daudzveidīgu struktūru, dispersitāti un morfoloģiju, tātad arī ar unikālām īpašībām [2,10].

Cita ķīmiskā metode, kas ļauj iegūt augstas dispersitātes (no 1 līdz 1000 nm) nanoizmēra pulverus un regulēt to granulometrisku sastāvu, ir ķīmiskā nogulsnešana no sāļu šķīdumiem. Nogulsnešanas process ietver divas pamatstadijas: kristālisku dīgļu veidošanās un to augšana. Augstdispersu nanoizmēra nogulšņu formēšanās kopīgais nosacījums ir dīgļu veidošanās liela ātruma un to augšanas maza ātruma kombinācija.

Hidroksīdu un hidroksīda kompozīciju iegūšana ar ķīmiskās nogulsnešanas metodi no sāļu šķīdumiem bāziskā vidē notiek saskaņā ar reakciju [11]:



kur Me_xA_y – sāls, Me – metāla katjons; A – anjons.

Ar nogulsnešanas metodi iegūst metālu oksīdu materiālus un kompozīcijas uz to pamata, dažādus ferītus un sāļus. Nogulšņu atbrīvošana no šķidrās fāzes notiek, izmantojot filtrēšanas, centrifugēšanas, elektroforēzes, žāvēšanas procesus. Stabili agregātu veidošanās (īyarbūtību var samazināt, aizvietojojot ūdeni ar organiskajiem šķīdinātājiem, izmantojot virsmas aktīvās vielas, sublimācijas žāvēšanu [11].

Vairums no dzelzs oksīdu noderīgām īpašībām ir atkarīgas no nanomateriālu sintēzes metodes. Tas spēlē izšķirošo lomu daļiņu izmēru un formas noteikšanā, izkļiedē pēc izmēriem, virsmas ķīmijā un tādēļ arī materiāla pielietojumā. Bez tam materiāla sagatavošanas metode nosaka struktūras defektu pakāpi un piemaisījumus struktūrā, kā arī to izkārtojumu [3].

III. PĒTĪJUMU METODES

Magnētisko nanodaļiņu sintēzei tika izmantotas divas metodes – sola-gēla metode un nogulsnešana no sāls šķīdumiem. Lai sintezētu solus sistēmā Fe_xO_y-SiO₂, tika izmantots silīcija alkoksīds (TEOS) (“SIGMA ALDRICH”) un dzelzs savienojumi - dzelzs (III) hlorīda heksahidrāts (FeCl₃·6H₂O) („SIGMA ALDRICH”) un dzelzs (III) nitrāta nonahidrāts (Fe(NO₃)₃·9H₂O) („SIGMA ALDRICH”).

Magnetīta sintēzi veic bāziskā vidē (pH ≈ 9), nodrošinot Fe²⁺ un Fe³⁺ attiecību 1:2, par prekursoriem izmantojot dzelzs (III) hlorīda heksahidrātu (FeCl₃·6H₂O) (“SIGMA ALDRICH”) un dzelzs (II) sulfāta heptahidrātu (FeSO₄·7H₂O) (“SIGMA ALDRICH”). Tika pētītas priekšmetstikliņu priekšapstrādes metodes.

Sintezēto materiālu struktūra, morfoloģija un fizikāli ķīmiskās īpašības tika pētītas, izmantojot, rentgenstaru difraktometru „Rigaku Ultima+”, skenējošo elektronu

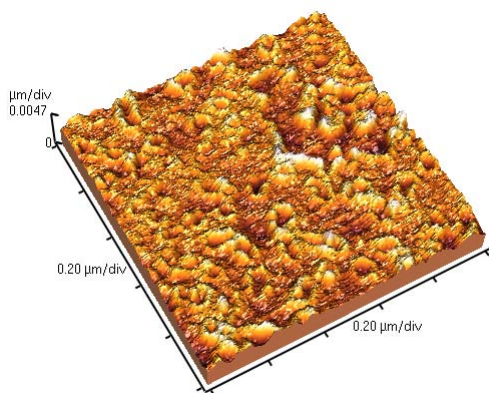
mikroskopu „MIRA/LMU”, atomu spēka mikroskopu „VEECO CP II Scanning Probe Microscope”.

Slāpekļa adsorbcijas iekārta „Nova 1000 e Series” ļāva noteikt BET aktīvās virsmas laukumu, balstoties uz slāpekļa adsorbcijas-desorbcijas mērījumiem. Termiskās apstrādes laikā notiekošo procesu konstatēšanai izmantots „SETARAM” DTA-TDA SETSYS Evolution” derivatogrāfs. Infrasarkanie adsorbcijas spektri tika uzņemti ar spektrometru „21 Prestige” viļņu garuma diapazonā $400-4000\text{ cm}^{-1}$.

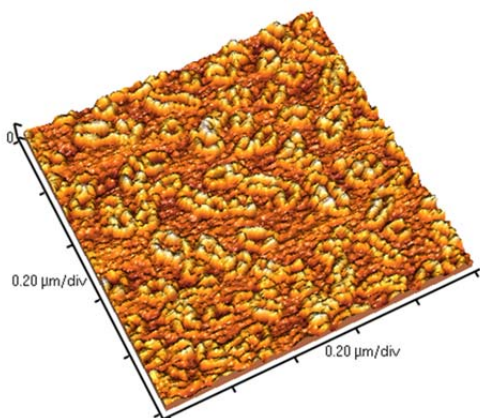
IV. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Virsmas struktūras modifikācijas metožu (jonu apmaiņa, kodināšana skābēs un bāzēs, rūdīšana gāzveida un šķidrā fāzē) daba ir ļoti atšķirīga. Arī šo metožu ietekme uz virsmas adhezīvām īpašībām būs dažāda un var gan pozitīvi, gan arī negatīvi ietekmēt pārklājumu kvalitāti. Tāpēc vispirms tika pētītas dažādas priekšmetstikliņu virsmas attīrīšanas un modifikācijas metodes.

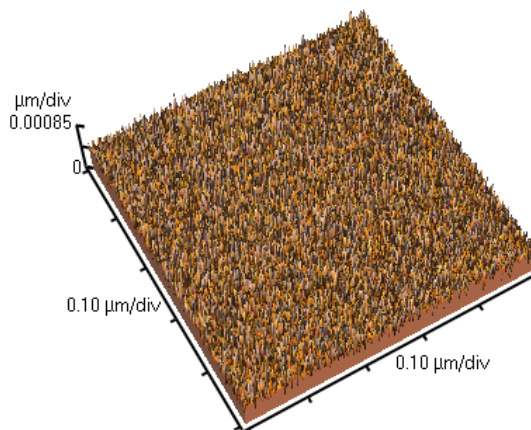
No iegūtajiem atomu spēka mikroskopijas (ASM) attēliem (sk. 1., 2.attēlu) tika secināts, ka visgludākā virsma, t.i., minimālais raupjums, ir panākta mehāniski attīrot virsmu ar CeO_2 suspensiju etanolā. Cerija oksīda suspensija etilspirtā ir pulējošais abrazīvs, kas uzlabo stikla virsmas attīrīšanas un pulēšanas procesa intensitāti. Kaut gan raupjuma vērtība ir nanometru līmenī, priekšmetstikliņu apstrāde jāveic ar CeO_2 suspensiju etanolā, jo uz to virsmas var saglabāties apkārtējās vides uznesumi.



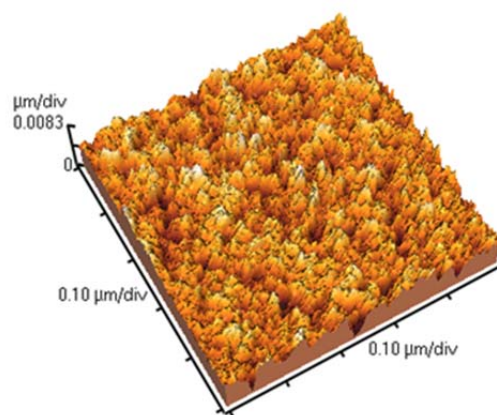
1.att. Ar CeO_2 suspensiju etanolā attīrīta priekšmetstikliņa ASM attēls.



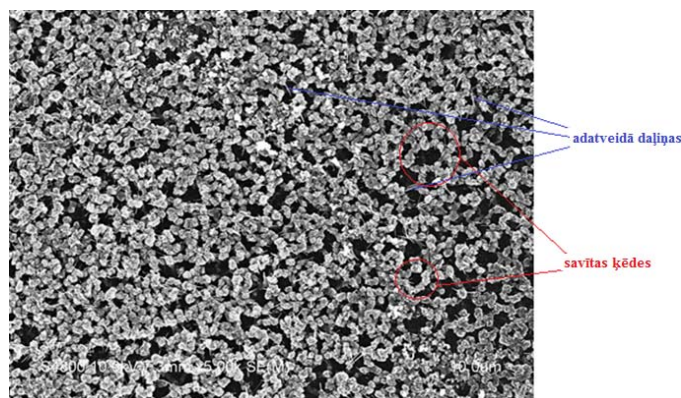
2.att. Attaukota priekšmetstikliņa ASM attēls.



3.att. Hematītu saturošu sola-gēla pārklājumu ASM attēls.



4.att. Daļiņu aglomerācija sola-gēla pārklājumos.



5.att. $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ pārklājuma SEM mikrofotogrāfija, 50 000 reizu palielinājums.

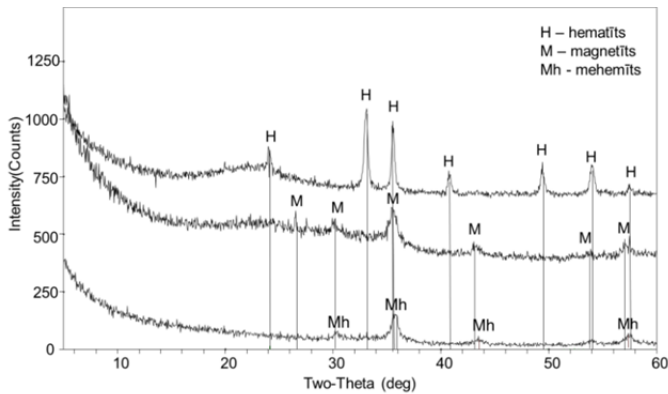
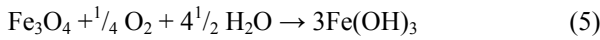
$\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ sola-gēla sistēmas pārklājumi tika iegūti ar iemērķšanas-izvilkšanas metodi. Hematītu saturošu pārklājuma virsma ASM attēlos (sk. 3.attēlu) atveido vienmērīgi orientētu daļiņu struktūru, kas līdzīga literatūrā [12] aprakstītiem hematīta pārklājumu ASM attēliem. ASM attēlos vērojams vienmērīgs mazāku daļiņu (nanolīmenī) sadalījums, dažos sastāvos ir vērojams regulāru lielāku daļiņu aglomerātu izvietojums (sk.4.attēlu).

Pēc SEM mikrofotogrāfijām (sk. 5.attēlu) $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2$ sola-gēla pārklājumiem var secināt, ka pēc apdedzināšanas, Fe_xO_y

2013 / 27

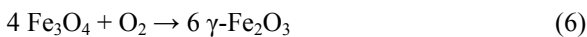
daļiņu aglomerācija uz pārklājumu virsmas rada savītas graudu ķēdes. Materiāli, kas satur izstieptās (adatveida) vai plakanas (diskveida) daļiņas, vieglāk padodas magnētiskai teksturēšanai, t.i., magnētisko daļiņu domēnu sakārtošanai.

Izstrādāti sastāvi un piemēroti sintēzes apstākļi α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ un Fe₃O₄ iegūšanai, ko apliecina rentgenstaru difrakcijas analīzes pētījumu rezultāti (sk. 6.attēlu). Lai kontrolētu reakcijas kinētiku, kas ir cieši saistīta ar dzelzs jonu oksidācijas ātrumu, magnetīta daļiņu sintēzi, nogulsējot to no sāls šķīdumiem, jāveic bezskābekļa vidē. Pretējā gadījumā Fe₃O₄ var oksidēties, kā parādīts reakcijā:



6.att. RTG pētījumu rezultāti.

Magnetīta diferenciāli termiskās analīzes līknē (sk. 7.attēlu) ir novērojami 3 maksimumi. Pirmais 102,38 °C apgalbā ir endotermiskais efekts un atbilst fizikāli saistītā ūdens iztvaikošanas procesam. Eksotermiskais maksimums 255,56 °C apgalbā ir saistīts ar magnetīta oksidēšanās procesu, veidojot mehemītu, šis process notiek ar siltuma izdalīšanos:



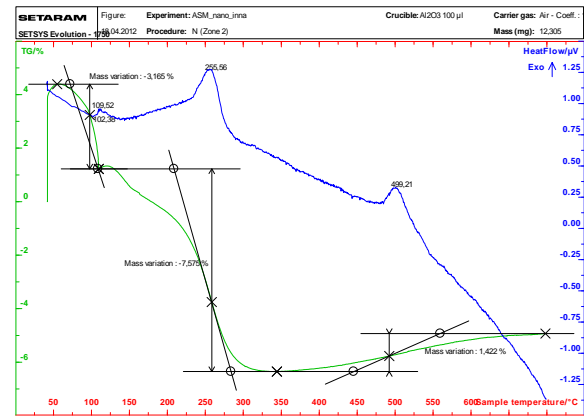
Eksotermiskais efekts uz DTA līknes 499,21 °C temperatūrā ir saistīts ar mehemīta pāreju hematītā. Tā ir fāžu transformācijas reakcija:



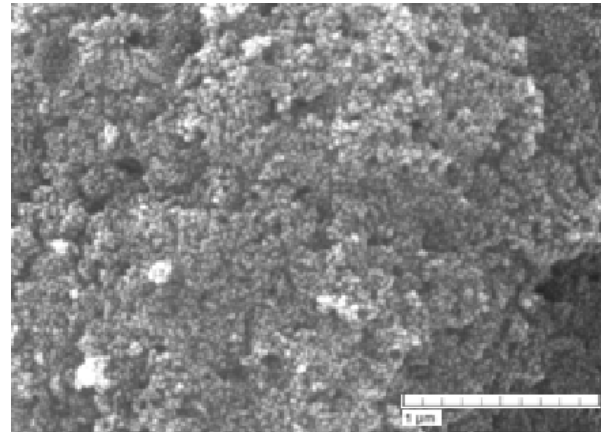
Mainoties Fe_xO_y struktūrai, FT-IS spektros novēro izmaiņas Fe-O saites svārstību apgalbā [11, 15]. Absorbācijas maksimums pie 532 cm⁻¹ atbilst Fe-O svārstībām hematītā. Absorbācijas maksimums pie 594 cm⁻¹ liecina par Fe-O deformācijas svārstībām oktaedros, bet maksimums pie 447 cm⁻¹ par Fe-O deformācijas svārstībām tetraedros špineļa tipa struktūrā (magnetītā). Mehemītam Fe-O saites svārstības novērojamas pie 570 cm⁻¹ un 440 cm⁻¹. Pēc Fe-O saites svārstību rajona FT-IS spektros var atšķirt hematītu, magnetītu un mehemītu.

Saskaņā ar SEM mikrofotogrāfiju (sk. 8.attēlu), Fe₃O₄ daļiņām ir ļoti augsta aglomerācijas tieksme. Atšķirībā no masveida aglomerācijas vērojama ansambļu veidošanās no atsevišķām daļiņām. Aglomerācija ir izskaidrojama ar Van der

Valsa spēkiem starp daļiņām un ar daļiņu savstarpēju hidrofobu un magnētisku mijiedarbību [16].



7.att. Magnetīta DTA līkne.



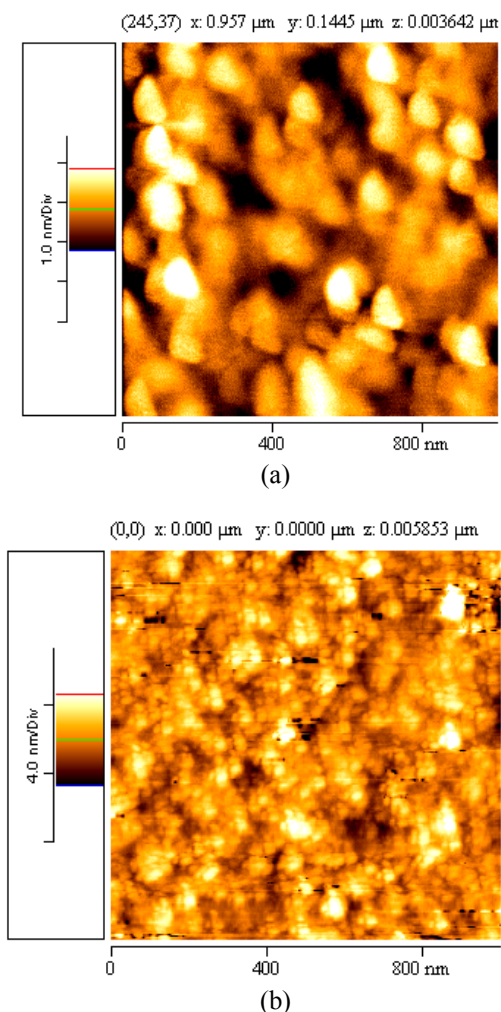
8.att. Magnetīta pulvera SEM mikrofotogrāfija, 100 000 reizu palielinājums.

Daļiņas ir ļoti smalkas un pseido-sfēriskas formas, taču aglomerētas daļiņas neaprasa daļiņu oriģinālus izmērus. Aglomerāciju būtu iespējams samazināt, modificējot virsmu, piemēram, ar nātrija oleātu vai polietilēnglikolu.

Magnetīta daļiņu virsmas laukums ir 92,3 m²/g. Saskaņā ar literatūrā [13] pieejamiem datiem, 300 nm lielām magnetīta daļiņām piemīt 60 m²/g liels virsmas laukums. Tombacza u.c. darbā [14] minēts, ka daļiņām ar izmēriem ap 150 nm, BET virsmas laukums ir 95,3 m²/g. Balstoties uz literatūras datiem, var paredzēt, ka sintezēta magnetīta daļiņu izmēri ir ≤ 150 nm.

Magnetītu saturošu pārklājumu iegūšanai izmantoja iemērķšanas-izvilšanas metodi. Vienā gadījumā magnetīts tika ievadīts tieši SiO₂ solā, otrā – iekapsulēts starp divām SiO₂ sistēmas sola kārtām (sk. 9.attēlu). Kvalitatīvākie pārklājumi tika iegūti, izmantojot magnetīta iekapsulēšanu. Daļiņas pārklājumā ir izvietojušās vienmērīgi, nav novērojama daļiņu agregācija, tām raksturīga līdzīga forma un maza izkliede pēc izmēriem.

Ievadot magnetītu SiO₂ solā, acīmredzot notiek koloīdālās sistēmas destabilizācija, rezultātā, attālums starp daļiņām solā samazinās, sāk darboties starpmolekulārie pievilšanās spēki un notiek daļiņu saplūšana. Svarīgākais sola stabilitātes faktors ir elektrostatisks lādiņš uz daļiņu virsmas.



9.att. ASM pētījumu rezultāti magnetītu saturošiem pārklājumiem; a) Fe_3O_4 ievadīts solā; b) Fe_3O_4 iekapsulēts starp divām sola kārtām.

Magnētisku nanodaļiņu iekapsulēšana padara tās izturīgas pret spontānu agregāciju, kas ļauj saglabāt viena domēna stāvokli. Tādas pārklātas magnētiskās nanodaļiņas var izmantot ierakstīšanas iekārtās, pastāvīgos magnētos un it sevišķi bioloģiskos nolūkos.

V. SECINĀJUMI

Izvērtētas dažādas priekšmetstikliņu virsmas apstrādes metodes. Konstatēts, ka, izmantojot cerija dioksīda suspensiju etanolā, iegūst vislabāko stikla virsmas attīrīšanas pakāpi, kas liecina par tā labām abrazīvām īpašībām.

Parādītas perspektīvās magnētisko nanodaļiņu iegūšanas metodes: sola-gēla metode un nogulsnešana no šķidrās fāzes, kā arī analizēti dažādu sintezēto materiālu pētīšanas metožu rezultāti un morfoloģijas īpatnības.

Konstatēts, ka magnetīta iekapsulēšanu starp silīcija dioksīda sistēmas sola kārtām var izmantot homogēno pārklājumu iegūšanai.

LITERATŪRAS SARAKSTS

[1] **Bumb, A., Brechbiel, M. W., Choyke, P. L., et al.** Synthesis and characterization of ultra-small superparamagnetic iron oxide

- nanoparticles thinly coated with silica. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, p. 3356-3362. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/33/335601>
- [2] **Chen, D., Jiao, X., Chen, D.** Solvothermal synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with different morphologies. *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, p. 1057-1064. [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00582-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00582-7)
- [3] **Teja, A. S., Koh, P. Y.** Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, vol. 55, p. 22-45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003>
- [4] **Gupta, A. K., Gupta, M.** Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, p. 3995-4021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
- [5] **Li, D., Jiang, D., Chen, M., et al.** An easy fabrication of monodisperse oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Materials Letters*, 2010, vol. 64, p. 2462-2464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.025>
- [6] **Predoi, D., Crisan, O., Jitianu, A., et al.** Iron oxide in a silica matrix prepared by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, p. 6319-6323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.148>
- [7] **Bengisu, M.** *Engineering ceramics*. Berlin : Springer, 2001. 642 pp.
- [8] **Bhagat, S. D., Rao, A. V.** Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, N 12, p. 4289-4297. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.07.006>
- [9] **Khimich, N. N., Zvyagilskaya, Yu. W., Zhukov, A.N., et al.** Sol-Gel Synthesis of Monodispersed SiO_2 Nanoparticles in the Presence of Organic Amines. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, p. 875-878. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1026351321023>
- [10] <http://dx.doi.org/10.1023/A:1025613103950>
- [11] **Raileanu, M., Crisan, M., Petrache, C., et al.** $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Nanocomposites Obtained by Different Sol-Gel Routes. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2003, vol. 5, N 3, p. 693-698. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.110>
- [12] **Baikousi, M., Kostoula, O., Panagiotopoulos, I., et al.** Magnetic/ SiO_2 nanocomposite thin films prepared by sol-gel dip coating modified method. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 520, p. 159-165. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.001>
- [13] **Akhavan, O., Azimirad, R.** Photocatalytic property of Fe_2O_3 nanograin chains coated by TiO_2 nanolayer in visible light irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 2009, vol. 369, N 1, 77-82.
- [14] **Mirquez, F., Campo, T., Cotto, M., et al.** Synthesis and Characterization of Monodisperse Magnetite Hollow Microspheres. *Journal of Applied Sciences Research*, 2011, vol. 1, p. 25-32.
- [15] **Tombacz, E., Majzik, A., Horvat, Z. S., et al.** Magnetite in aqueous medium: coating its surface and surface coated with it. *Romanian Reports in Physics*, 2006, vol. 58, N 3, p. 281-286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.02.005>
- [16] **Haw C.Y., Mohamed F., Chia C.H., et al.** Hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles as MRI contrast agents. *Ceramics International*, 2010, vol. 36, 1417-1422. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.052>
- [17] **El-kharrag R., Amin A., Greish Y.E.** Low temperature synthesis of monolithic mesoporous magnetite nanoparticles. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, 627-634.

Darbs izstrādāts projekta

Nr.2010/0221/2DP/2.1.1.1.0/10/APIA/VIAA/145 „Nanostruktūru un barjeru struktūras ieguves sola-gēla un lāzera tehnoloģijas” ietvaros.

Alona Gabrene, Mg.sc.ing. (2010), Riga Technical University.

Since 2007 she has been working as an Assistant at the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: alona.gabrene@rtu.lv

Inna Juhneva, Dr.sc.ing. (2003), Riga Technical University.

Since 1998 she has been working as a Senior Research Scientist, Assistant Professor at the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.

She is the author of 19 scientific publications; supervisor of bachelor, master theses.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: innaju@ktf.rtu.lv

2013 / 27

Janina Setina, Dr.sc.ing. (1997), Riga Polytechnic Institute (since 1992 – Riga Technical University).

Since 1972 she has worked as a Senior Research Scientist, Assistant Professor at the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University. Since 1999 she is a Head of the Testing Laboratory of Silicate Materials.

She is the author of 126 scientific publications; supervisor of bachelor, master, doctoral theses.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: janina@ktf.rtu.lv

He is the author of 158 scientific publications; supervisor of bachelor, master, doctoral theses.

Address: Azenes Str. 14/24, Riga, LV-1048, Latvia.

E-mail: gundarsm@ktf.rtu.lv

Gundars Mezinskis, Dr.habil.sc.ing. (1998), Professor at Riga Technical University.

Since 2000 he is a Head of the Institute of Silicate Materials, Riga Technical University.

Alona Gabrene, Inna Juhneva, Janina Setina, Gundars Mezinskis. Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles

Different treatment and modification methods of glass surface affect their morphology and adhesive properties. The use of CeO₂ suspension improves the quality of the glass surface in glass slide preparation stage significantly, which was established by the AFM results. Fe_xO_y-SiO₂ system is obtained by sol-gel method. There were sol compositions obtained for α-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ synthesis. Different acids as hydrolysis catalyst agents and additives as iron compounds were used. Fe₃O₄ coprecipitation from salt solutions was determining necessity of non-oxygen environment to prevent the oxidation of magnetite.

Analysis of Fe₃O₄ based coating methods concluded that the magnetite encapsulation between two SiO₂ sol layers provide better quality of the obtained coatings, compared the adding of magnetite direct to SiO₂ sol. Based on results obtained from SEM analysis of Fe_xO_y-SiO₂ sol-gel coatings it can be concluded that after high temperature treatment agglomeration of Fe_xO_y particles on the surface of coatings forms stranded iron grain chains. However, Fe₃O₄ powder particles had a very high agglomeration tendency which can be explained by the hydrophobic and magnetic interactions between particles.

Fe-O bond vibrations region in FT-IR spectra made possible to identify magnetite, hematite and maghemite. Hematite Fe-O bond at 530 cm⁻¹, magnetite at 590 cm⁻¹ and 450 cm⁻¹, maghemite at 570 cm⁻¹ and 440 cm⁻¹ were observed. DTA data of Fe₃O₄ powder has confirmed: physically bound water release at 102 °C, magnetite oxidation to form maghemite at 255 °C and transformation of maghemite to hematite at 499 °C. Literature and BET analysis based data may provide that particle sizes will not exceed 150 nm for Fe₃O₄ synthesized by the coprecipitation method. BET active surface area is 92,3 m²/g.

Алёна Габрене, Инна Юхневича, Янина Сетиня, Гундарс Межинскис. Синтез, свойства и возможности использования магнитных наночастиц оксида железа

Различные методы очистки и модификации поверхности стекла влияют на морфологию поверхности и адгезивные свойства. Как было доказано результатами АСМ, использование суспензии CeO₂ на стадии подготовки стекла значительно улучшает качество поверхности стекла. Система Fe_xO_y-SiO₂ была получена золь-гель методом. Разработаны составы для синтеза α-Fe₂O₃ и Fe₃O₄, в качестве прекурсоров, используя различные соединения железа и в качестве катализаторов гидролиза - различные кислоты. Осаждая магнетит из водных растворов солей, определена необходимость бескислородной среды в целях избежания окисления магнетита.

Анализируя методы получения магнетитсодержащих покрытий, констатировано, что в результате капсулирования магнетита между двумя слоями золя системы SiO₂, получают более качественные покрытия, чем вводя магнетит непосредственно в золь. По результатам СЭМ для покрытий золь-гель системы Fe_xO_y-SiO₂ заключено, что агрегация частиц Fe_xO_y после обжига на поверхности покрытия образует витые цепочки. В свою очередь частицам Fe₃O₄ характерна высокая тенденция к агломерации, которая объясняется гидрофобным и магнитным взаимодействием между частицами.

По району колебаний связи Fe-O на ИК спектрах можно различить гематит, магемит и магнетит. Колебание связи Fe-O гематита наблюдаются в районе 530 см⁻¹, магнетита - 590 см⁻¹ и 450 см⁻¹, магемита - 570 см⁻¹ и 440 см⁻¹. ДТА исследования порошка Fe₃O₄ подтверждает процесс испарения физически связанной воды в районе 102 °C, окисления магнетита, образуя магемит при температуре 255 °C и переход магемита в гематит при 499 °C. Основываясь на литературные данные и анализ БЭТ, можно прогнозировать, что размер частиц Fe₃O₄, полученного методом осаждения, не превышает 150 нм. Площадь активной поверхности БЭТ- 92,3 м²/г.